

ДӘРІС № 7

ТОТЫҒУ- ТОТЫҚСЫЗДАНУ ТИТРЛЕУ ӘДІСТЕРІ

Электронның тасымалдануымен жүретін тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген титриметия әдісі **редоксиметрия (оксиметрия)** деп аталады. Бұл әдістер алынған титранттың атауы бойынша жіктеленеді, олардың ішінде маңыздылары:

- 1) KMnO_4 - Перманганатометрия
- 2) I_2 - Йодометрия
- 3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (K_2CrO_4) - Хроматометрия
- 4) NH_4VO_3 - Ванадатометрия
- 5) Ce^{4+} - ионның тұздары - Цериметрия

Тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыштың негізгі сипатамаларының бірі – олардың эквиваленттік массалары мен тотығу-тотықсыздану потенциалдарының шамалары:

$$M_{\text{Экв}}(X) = f_{\text{Экв}} \cdot M_X$$

мұнда $f_{\text{Экв}} = \frac{1}{\pm n e}$

ТТР өткізу барысында сол
реакцияның *ЭҚК шамасы* оған
қатысатын тотықтырғыш пен
тотықсыздандырғыштың
потенциалдарының айырмасына тең:

$$E^{\boxtimes} = \varphi_{\text{т-ш}} - \varphi_{\text{т-сыз-ш}}$$

Реакция тура бығытта жүреді, егер *ЭҚК > 0*

ТТР өздігінен жүруі бос Гиббс
энергиясының шамасымен
анықталады, ол сол реакцияның тепе-
теңдік константасымен байланысты:

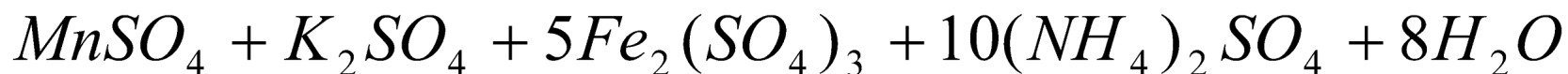
$$\Delta G = -RT \ln K = -E^{\circ} nF$$

Реакция өздігінен жүреді, егер $\Delta G < 0$

Тотықтырғыш не тотықсыздандырғыштың потенциалдары температураға, концентрацияға тәуелділіктері Нернст теңдеуімен сипатталады:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{\pm ne^{-} \cdot F} \cdot \ln \frac{[a_{ox}]}{[a_{red}]}$$

МЫСАЛЫ:



Тотықсыздандырғыштың
стандартық потенциалы:

$$E^{\ominus}_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} = +0,771B$$

Тотықтырғыштың
стандартық потенциалы:

$$E^{\ominus}_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1,51B$$

яғни реакцияның $\text{ЭҚК} = 1,51 - 0,771 = 0,739B$

Редоксиметрия әдістерін тура, кері және жанама титрлеу жолдарымен өткізуге болады.

Тотығу-тотықсыздану титрлеу әдістерінде Э.Н. бақылау үшін **редокс-индикаторлар** қолданады.

Редокс-индикаторлар дегеніміз жүйенің тотығу-тотықсыздану потенциалының шамасына тәуелді өз бояуларын өзгертетін органикалық бояғыш заттар.



тотыққан түрі

тотықсызданған түрі

Индикаторлық жүйенің потенциалы
Нернст теңдеуімен сипатталанады:

$$E_{Ind} = E_{Ind}^0 + \frac{0,059}{+ ne^{-}} \cdot \lg \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$$

Сонда егер индикатордың бір түрінің концентрациясы 10 есе арттса, сол кезде ерітіндіде оның бояуының өзгеруі байқалады:

$$10 \geq \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]} \geq 0,1$$

немесе

$$1 \geq \lg \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]} \geq -1$$

Осыдан, индикатордың бояуының ауысу аймағын алуға болады:

$$\Delta E_{Ind} = E_{Ind}^0 \pm \frac{0,059}{+ ne^{-}}$$

Ең кең қолданатын редокс-индикаторлардың бірі – дифениламин (ДФА). Ерітіндіде дифениламин диссоцияланады:

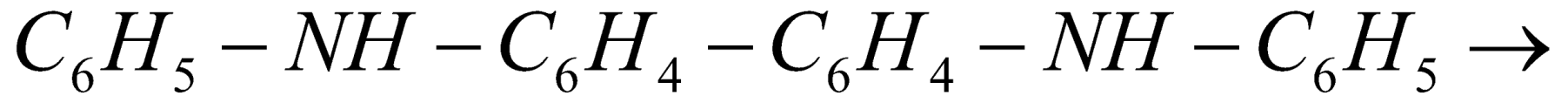


дифениламин



дифенилбензидин түссіз

Әрі қарай тотықтырғыштың әсерінен ДФА күлгін дифенилбензидинге (ДФБ) дейін тотығады:



дифенилбензидин түссіз (тотыққан түрі)



дифенилбензидин күлгін (тотықсызданған түрі)

ДФА индикатордың бояуының ауысу аймағын есептегенде:

$$\Delta E_{ДФА} = E_{ДФА}^0 \pm \frac{0,059}{+ 2e^-} = 0,76V \pm 0,029 = \\ = 0,73V - 0,79V$$

Сонда ДФА индикаторының бояуының ауысу аймағы потенциал шамаларының келесі аймағында жатады $\Delta E_{ДФА} = 0,73 - 0,79$ В, егер $E_{ДФА} < 0,73V$ онда оның бояуы түссіз, ал егер $E_{ДФА} > 0,79V$ онда оның түсі күлгін болады.

Редокс-индикаторлардың қасиеттеріне фенилантранил және дифениламинсульфон қышқылдары, ферроин және т.б. заттар ие болады.

Кейбір индикаторлар тотықтырғыштың артық мөлшерінің әсерінен бұзылып, бірден түссізденеді, сондықтан мұндай қайтымды (обратимые) индикаторларды қолдануға онша ыңғайлы емес (мысалы метилоранж, метил қызғылт индикаторлары).