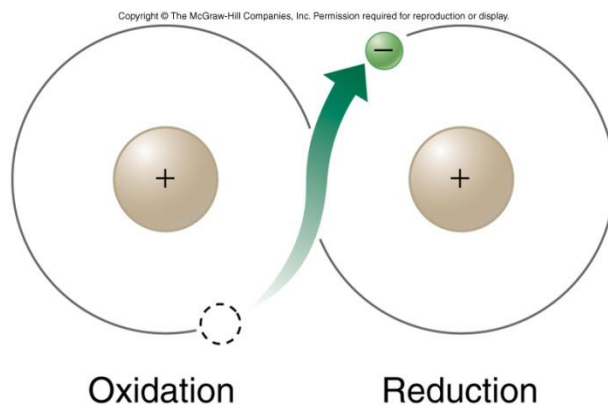


ОКСИДО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ



ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ

Оксидационо-редукциони (т.н. редокс) реакции се реакции при кои се разменуваат електрони

Овие реакции се проследени со:

- ✓ промена на бојата на растворот
- ✓ формирање на талог или
- ✓ својства карактеристични за хемискиот состав

ОКСИДАЦИЈА – процес на оддавање на електрони;



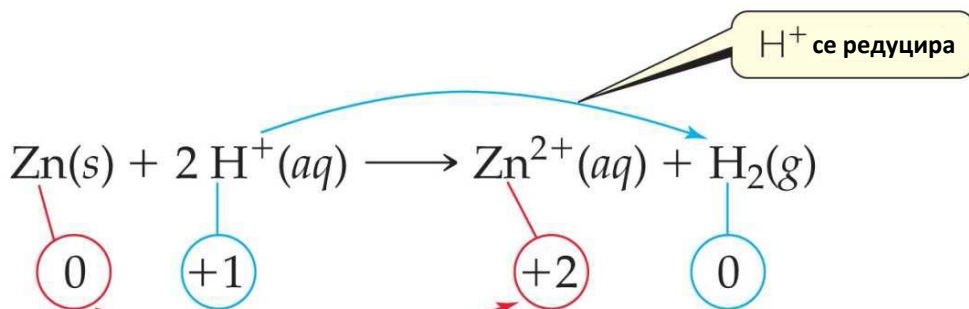
РЕДУКЦИЈА – процес на примање на електрони



Оксидациони сретства (оксиданси) – супстанции кои примаат електрони во текот на реакцијата

Редукциони сретства (редуктори) – супстанции кои даваат електони во текот на реакцијата

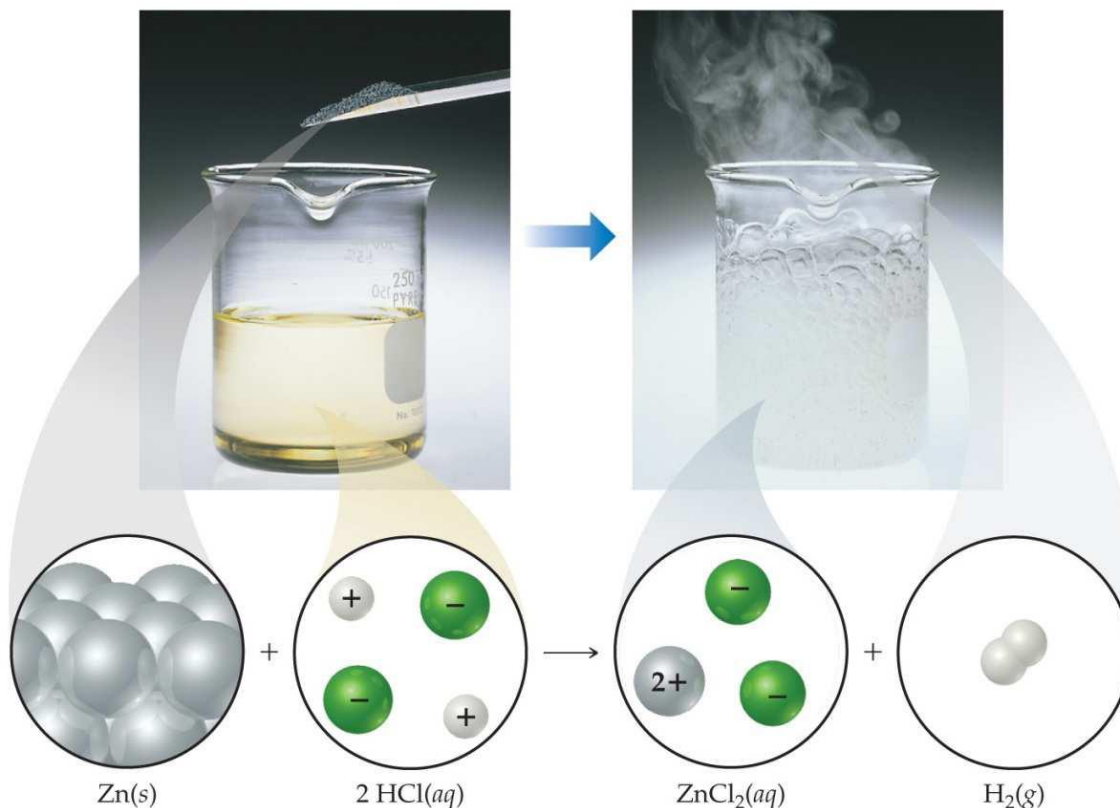
ОКСИДАЦИОННО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ



За да се следи кои
честички губат електрони,
а кои примаат воведени се
т.н. **оксидациони броеви**

Zn се оксидира

© 2012 Pearson Education, Inc.

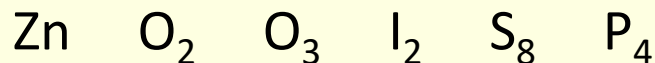


© 2012 Pearson Education, Inc.

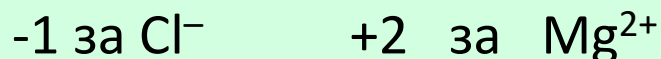
ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ

Како се определуваат оксидационите броеви?

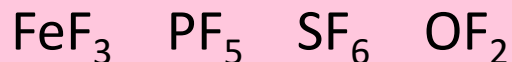
1. Елементарни форми во кои секој атом има оксидационен број $ox. \# = 0$.



2. Кај едноставните јони оксидациониот број = полнежот на јонот



3. Оксидациоскиот број на F секогаш е -1



4. Оксидациониот број на O вообичаено е -2 (со исклучок кај пероксидите, каде оксидациониот број му е -1) и оксидациониот број на водородот е H +1 (исклучок во соединенија со металите).

O е -2 во NO

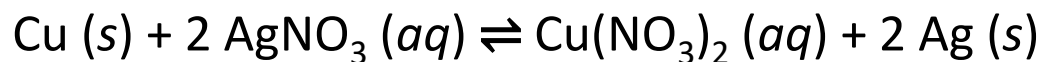
H е +1 во CH₄

O е -1 во Na₂O₂

H е -1 во CaH₂

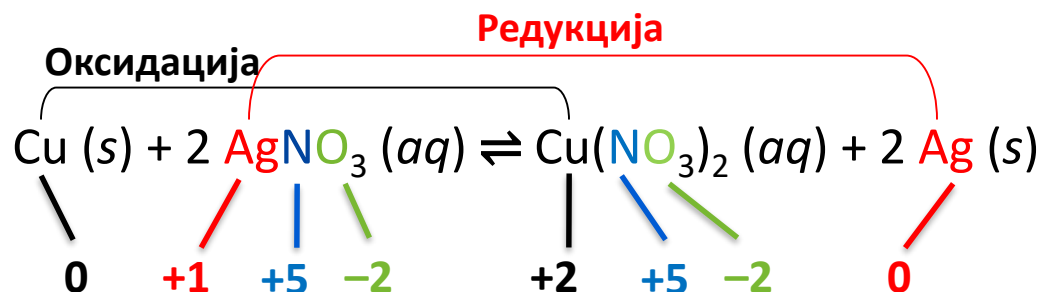
ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ

ПРИМЕР: Означете кои видови се подложни на оксидација, а кои на редукција.
Определете ги оксидансот и редукторот.



ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ

ПРИМЕР: Означете кои видови се подложни на оксидација, а кои на редукција.
Определете ги оксидансот и редукторот.



Оксиданс: Ag во AgNO_3

Редуктор: Cu (s)

ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ

Сите 5 метали учествуваат во иста реакција со H^+



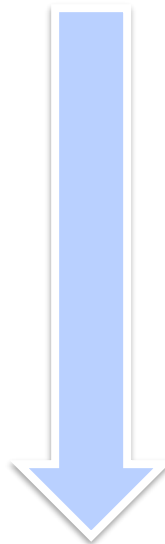
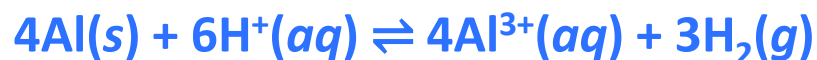
Дали сите
имаат иста
активност
како
редуктори?

Сите го редуцираат H^+ до H_2 , а при тоа самите се оксидираат

<https://www.youtube.com/watch?v=l0U7VDSxGHk>

ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ

Сите метали учествуваат во иста реакција со H^+



Дали сите
имаат иста
активност
како
редуктори?

Сите го редуцираат H^+ до H_2 , а при тоа самите се оксидираат

Активност: $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Cu}$, како редуктори

ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ

РЕДУКТОР

Na

Ca

2Br^-

Fe^{2+}

ОКСИДАЦИЈА: загуба на e^-

РЕДУКЦИЈА: примање на e^-

ОКСИДАНС

$\text{Na}^+ + e^-$

$\text{Ca}^{2+} + 2e^-$

$\text{Br}_2 + 2e^-$

$\text{Fe}^{3+} + e^-$

Слободни електрони не може да постојат во растворите:

- за еден оксиданс може да прими електрони, мора истовремено во растворот да е присутен соодветен редуктор кој ќе ги даде тие електрони

Процесите на оксидација и редукција не може да се одвиваат одделно во суштина постојат само **редокс** процеси

ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ РЕАКЦИИ

Основни карактеристики:

- ЕДЕН реактант е ОКСИДИРАН
- ЕДЕН реактант е РЕДУЦИРАН
- оксидансот е РЕДУЦИРАН
- редукторот е ОКСИДИРАН
- еден елемент е оксидиран ако неговиот оксидационен број е ЗГОЛЕМЕН
 - тој е редуциран ако оксидациониот број му е НАМАЛЕН
- СТЕПЕНОТ НА ОКСИДАЦИЈА И РЕДУКЦИЈА МОРА ДА Е ИЗБАЛАНСИРАН

За сите редокс реакции мора да бидат задоволени условите и за **баланс на маса** и за **баланс на полнеж**

Формално, една редокс реакција може да се подели на **два полуреакции**:

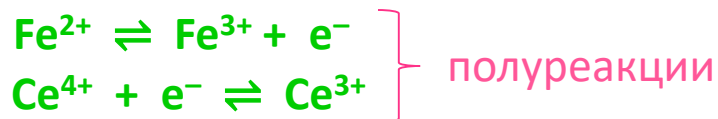


Парови составени од оксиданс и соодветен редуктор се т.н. **конјугирани** или **коресподентни редокс парови**



конјугиран пар

ПРИМЕРИ:

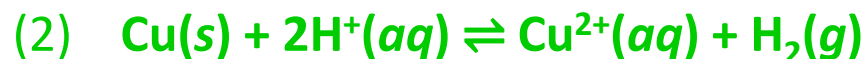


редуктор



оксиданс

Активност: $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Cu}$, како редуктори



← во која насока ќе се одвива реакцијата →

Zn е посилен редуктор, па реакцијата би требало да се одвива
спонтано на десно

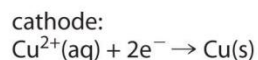
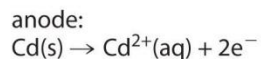
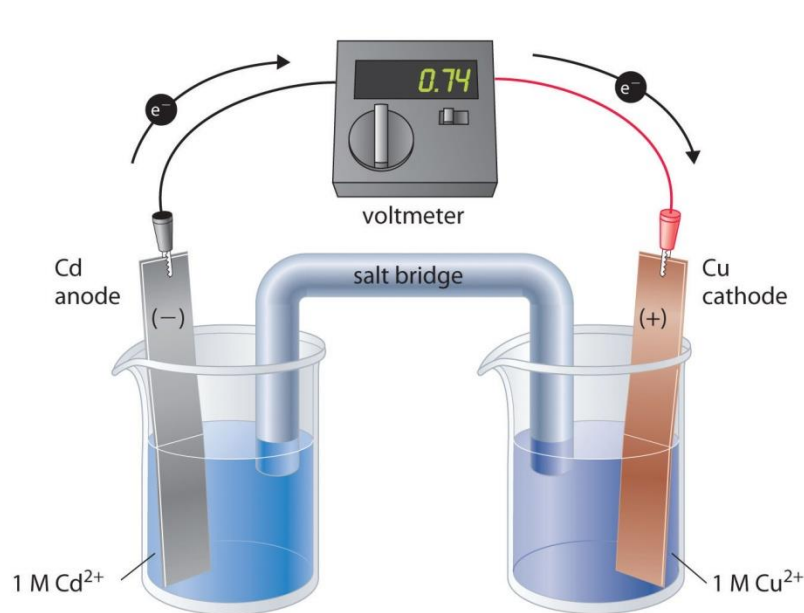
ЕЛЕКТОХЕМИСКИ ЌЕЛИИ

се сосостојат од два спроводника – електроди, секоја потопена во раствор од електролит

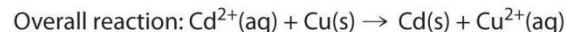
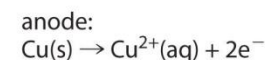
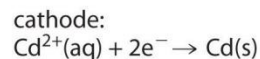
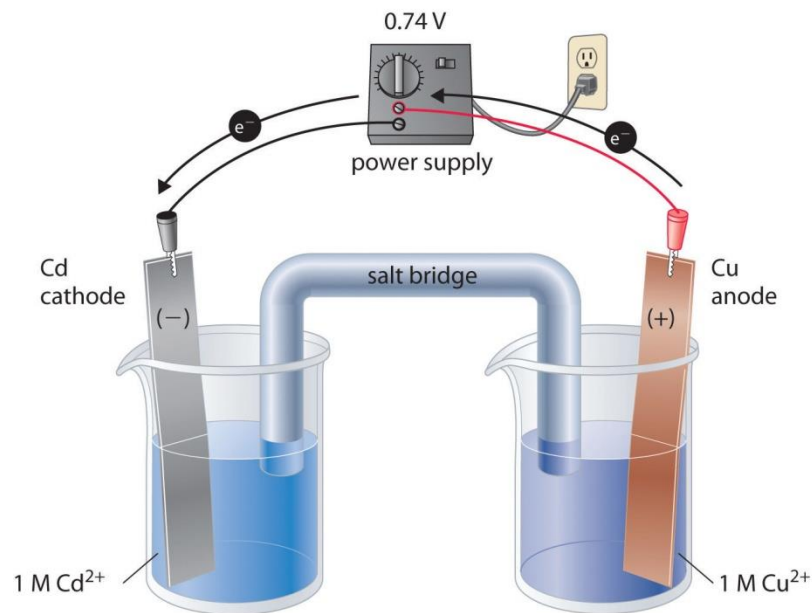
Растворите кои ги опкружуваат двете електроди најчесто се различни и мора да бидат разделени за да се избегне директна реакција меѓу реактантите



ЕЛЕКТРОЛИТЕН МОСТ



(a) Galvanic cell

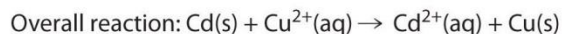
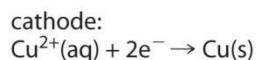
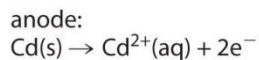
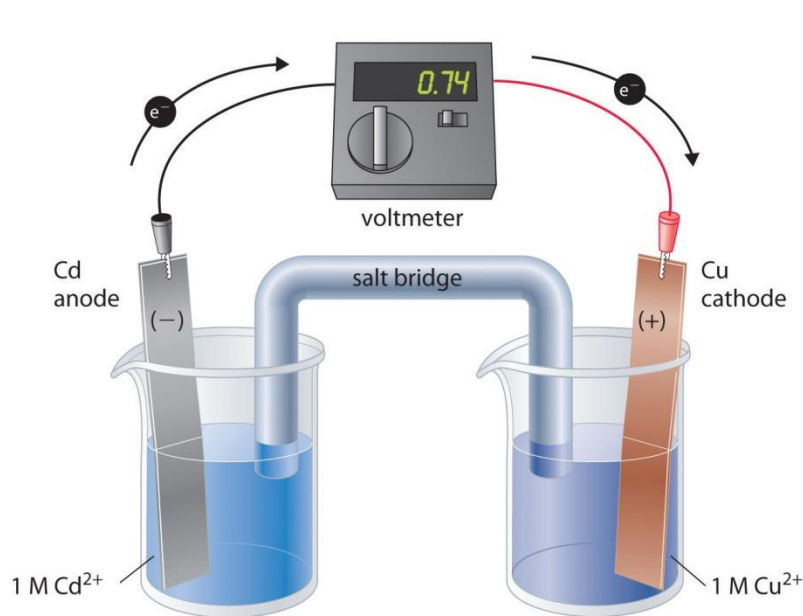


(b) Electrolytic cell

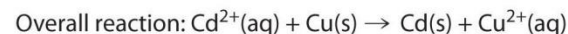
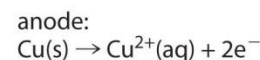
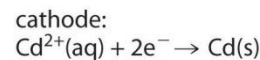
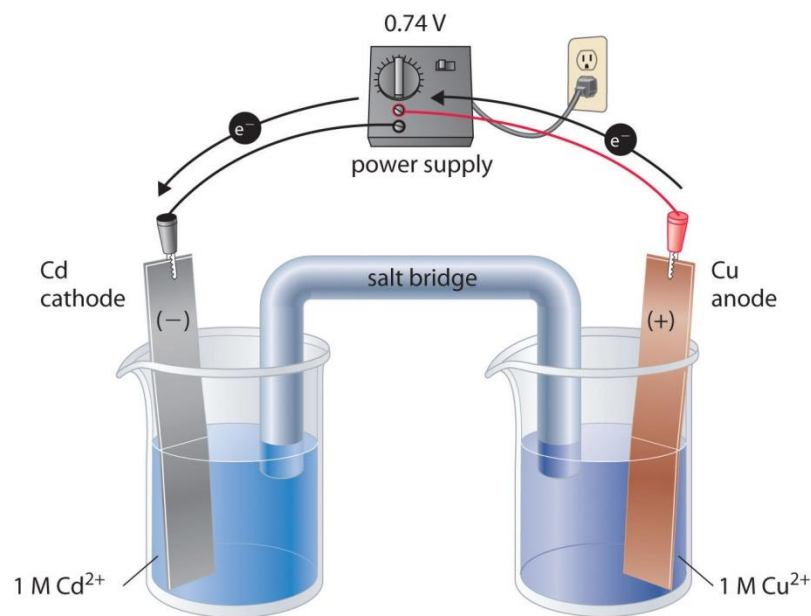
ЕЛЕКТОХЕМИСКИ КЕЛИИ

се сосостојат од два спроводника – електроди, секоја потопена во раствор од електролит

ЕЛЕКТРОЛИТЕН МОСТ – најчесто KCl (или NH_4NO_3) – пренесувањето на електричеството од еден електролитен раствор до други се јавува преку движење на калиумовите јони во мостот во една насока и хлоридните јони во друга



(a) Galvanic cell



(b) Electrolytic cell

ЕЛЕКТРОХЕМИСКИ ЌЕЛИИ

Според начинот на работа, постојат два типа електрохемиски ќелии:

ГАЛВАНСКИ/ВОЛТНИ

Создаваат спонтан напон со помош на хемиска реакција

ЕЛЕКТРОЛИТИЧКИ

Се користи електрична енергија за да се одвива хемиска реакција која по природа не е спонтанна

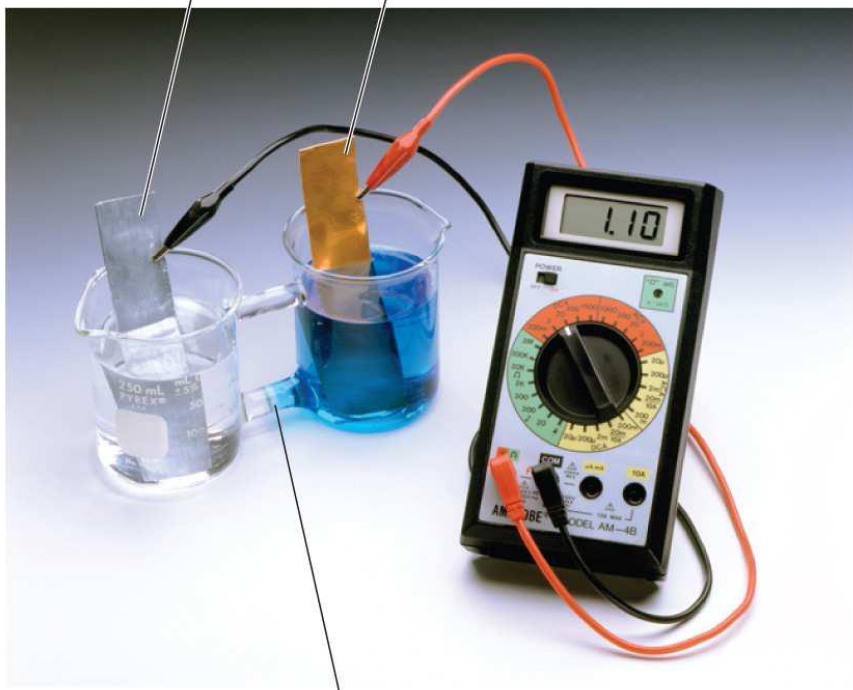
складираат
и обезбедуваат електрична енергија

трошат
електричество од надворешен извор

ГАЛВАНСКИ/ВОЛТНИ КЕЛИИ

Zn електрода во раствор
од ZnSO_4 (1 mol/L)

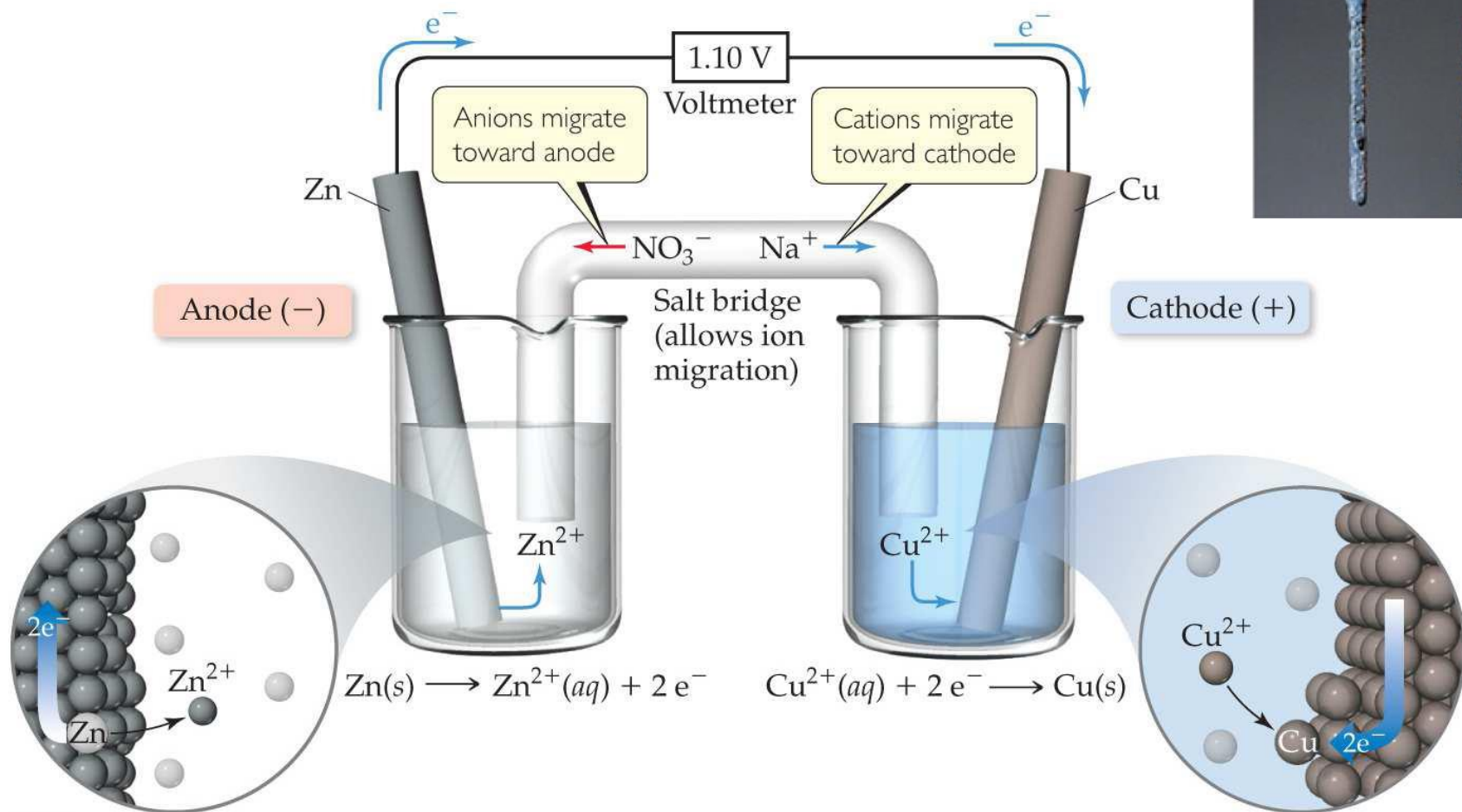
Cu електрода во раствор
од CuSO_4 (1 mol/L)



Растворите се во меѓусебен контакт
со мембрана од порозно стакло

- Во спонтаните редокс реакции, електроните се разменуваат што резултира во создавање на енергија
- Ние можеме да ја користиме таа енергија за работа ако овозможиме проток на електрони преку надворешен уред

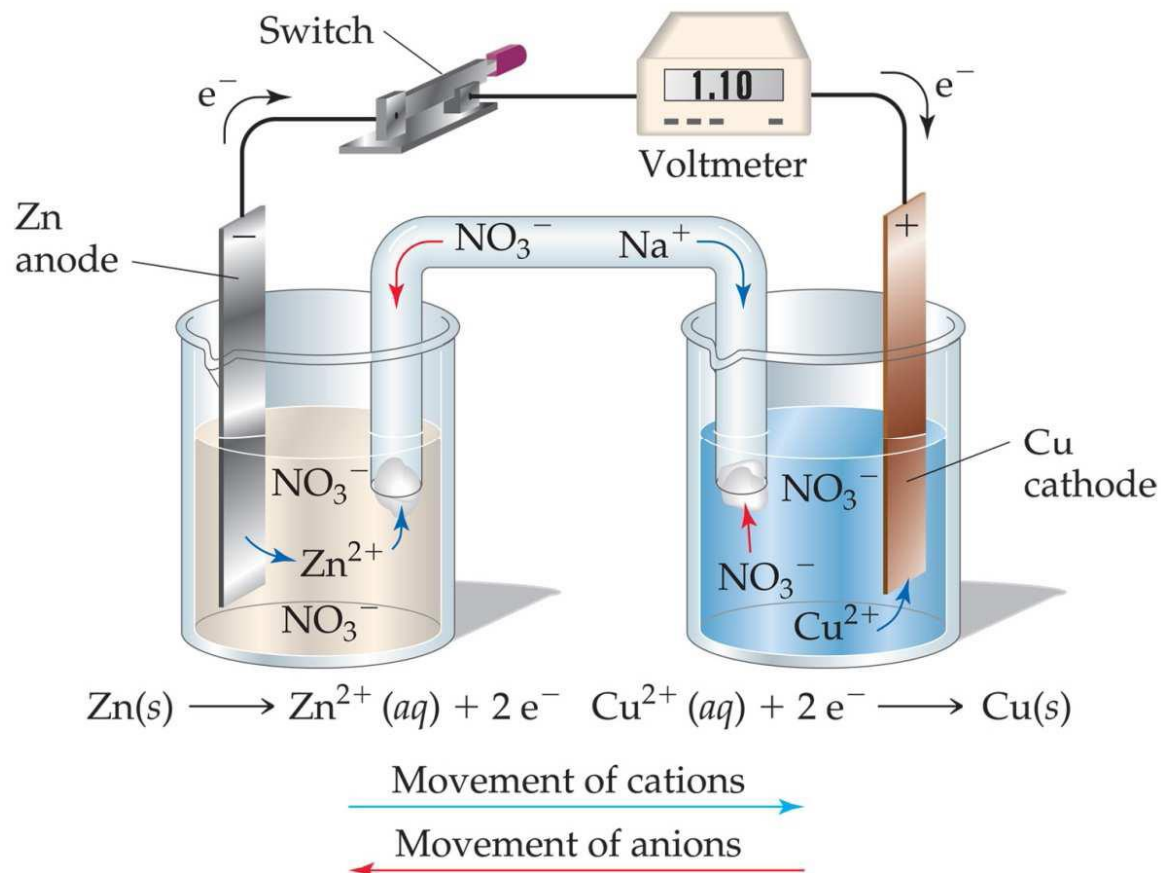
ГАЛВАНСКИ/ВОЛТНИ КЕЛИИ



ОКСИДАЦИЈАТА се случува на
АНОДАТА

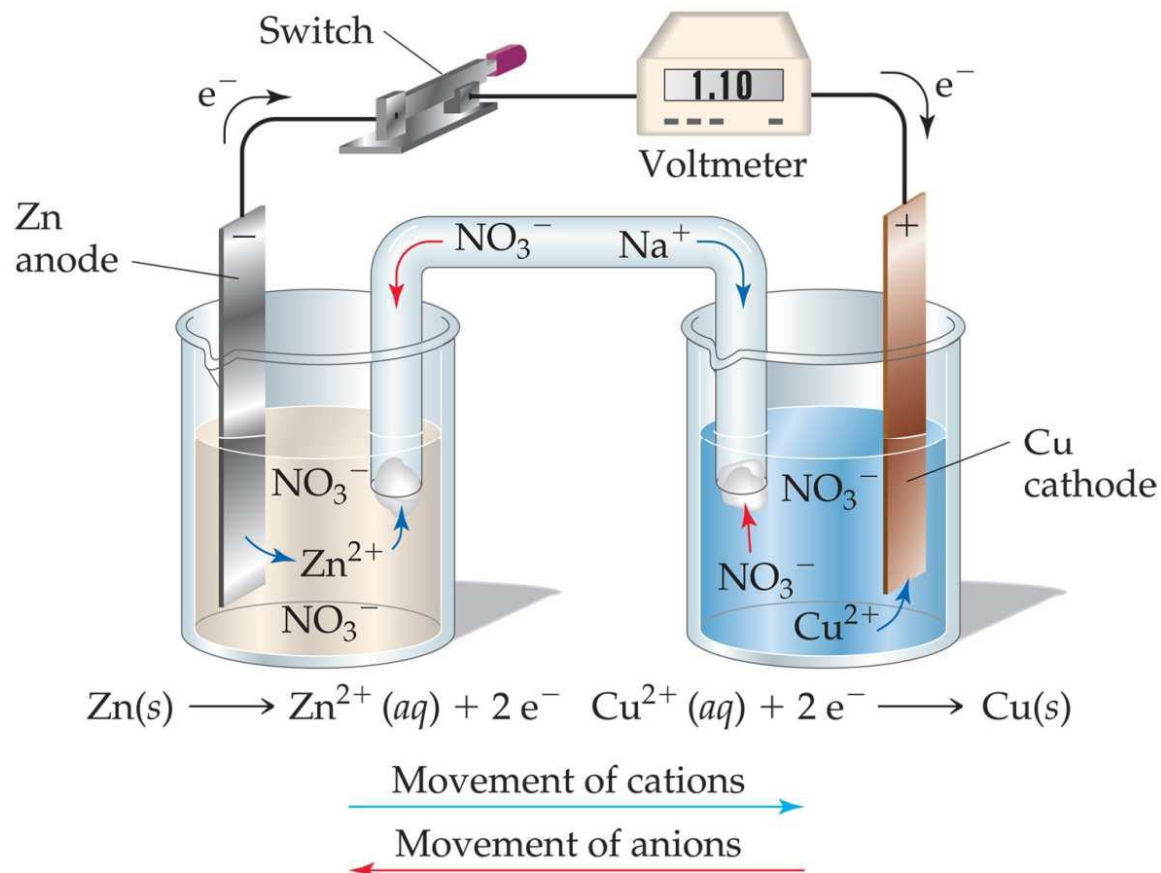
РЕДУКЦИЈАТА се случува на
КАТОЛАТА

ГАЛВАНСКИ/ВОЛТНИ ЌЕЛИИ



Кога електроните ќе се движат од анодата кон катодата полнежот во секој од садовите нема да биде избалансиран (нема да биде запазен законот за баланс на полнеж) и протокот на електрони ќе запре.

ГАЛВАНСКИ/ВОЛТНИ ЌЕЛИИ

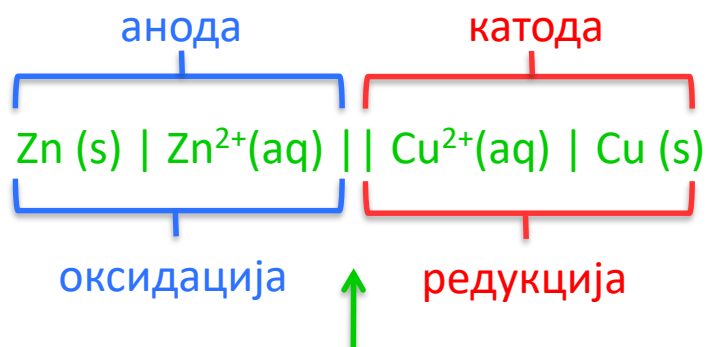


Затоа се користи електролитен мост, во форма на буквата „U“ којшто содржи раствор на сол којшто ќе го одржува балансот на полнеж.

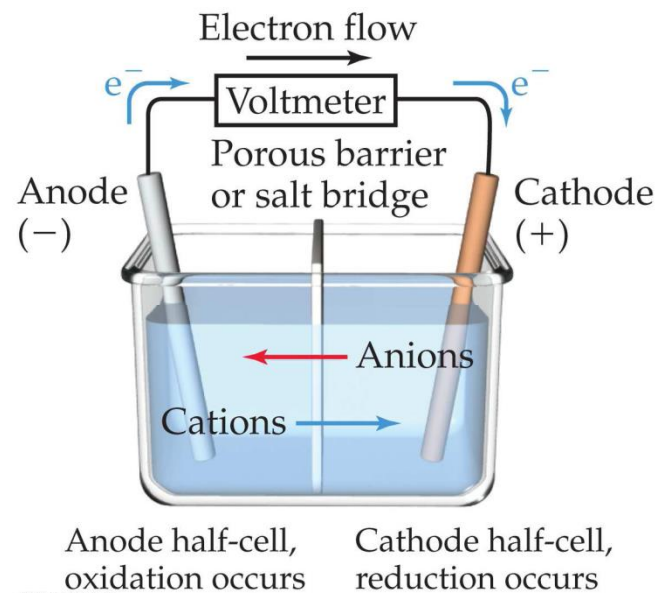
- катјоните ќе се движат кон катодата
- анјоните ќе се движат кон анодата

ГАЛВАНСКИ/ВОЛТНИ КЕЛИИ

Шематски приказ на електролитна ќелија



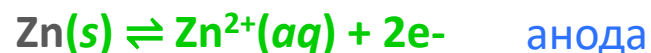
Двете вертикални линии означуваат две гранични површини на фазите кои постојат на краевите на електролитниот мост



ГАЛВАНСКИ/ВОЛТНИ КЕЛИИ

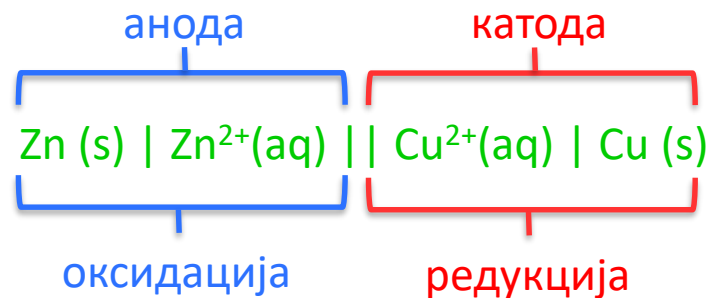
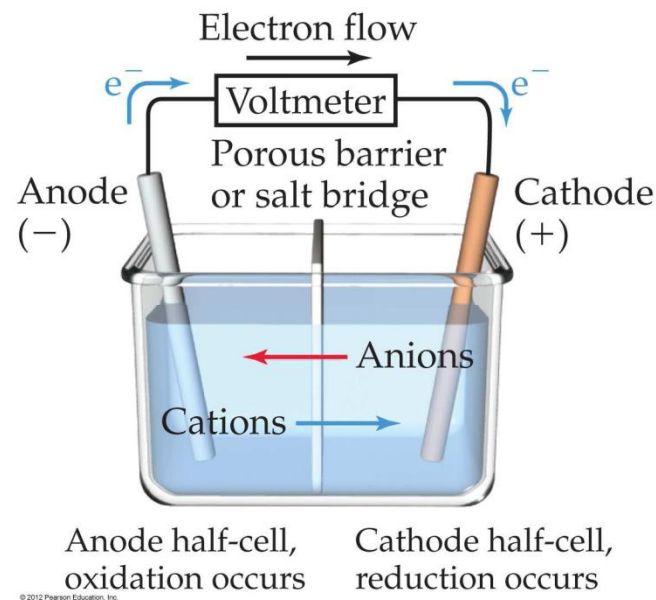
Ако редокс паровите се: $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ и $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$

Тоа е т.н. **Данилов елемент**



При пишување на равенката

- ✓ редукторот се пишува од левата, а
- ✓ оксидансот од десната полуќелија



ЕЛЕКТМОТОРНА СИЛА (EMF)

- Потенцијалната разлика помеѓу анодата и катодата во ќелијата се вика **електромоторна сила (EMF)** или **потенцијал на ќелијата** ($E_{\text{ќелија}}$).

Потенцијалот на ќелијата се мери во **волти (V)** и често се нарекува волтажа на ќелијата.

$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

Потенцијалот на ќелија е **разликата помеѓу** **единачните електродни потенцијали** на **двете полуќелии**:

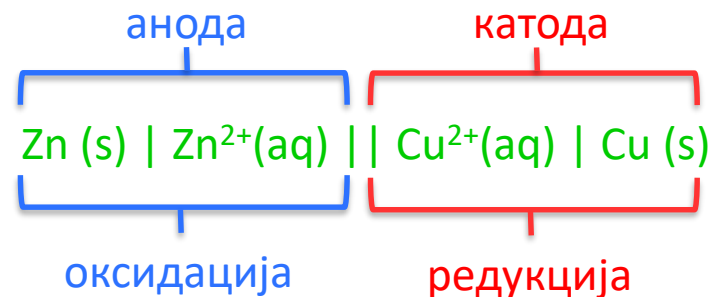
- едната поврзана со полуреакцијата на **десната електрода** ($E_{\text{десна}}$),
- другата поврзана со полуреакцијата на **левата електрода** ($E_{\text{лева}}$)

Потенцијалот на ќелија при стандардни услови може да се определи како:

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{редукција}} - E_{\text{оксидација}}$$

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{десна}} - E_{\text{лево}}$$



МЕРЕЊЕ НА ЕЛЕКТРОДНИ ПОТЕНЦИЈАЛИ

Мерењето на апсолутната вредност на E не е можно,

→ па затоа се разработени методи за мерење на нивните релативни вредности

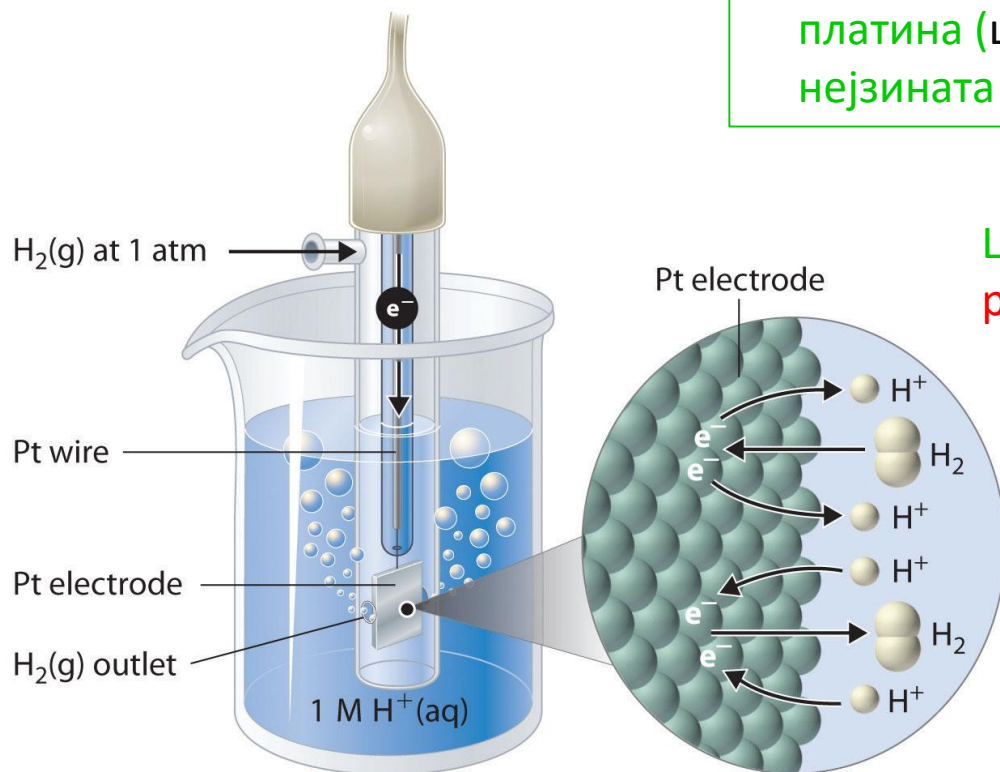
За добивање на релативните вредностна E на полуреакциите, потребно е да се споредат сите E со една општа стандардна електрода за споредување

Таа треба да има:

- ✓ релативно проста конструкција
- ✓ да е реверзибилна и со постојан и репродуцибилен потенцијал за дадени експериментални услови

Овие барања ги исполнува т.н. **СТАНДАРДНА ВОДОРОДНА ЕЛЕКТРОДА (SHE)**

ВОДОРОДНА ГАСНА ЕЛЕКТРОДА



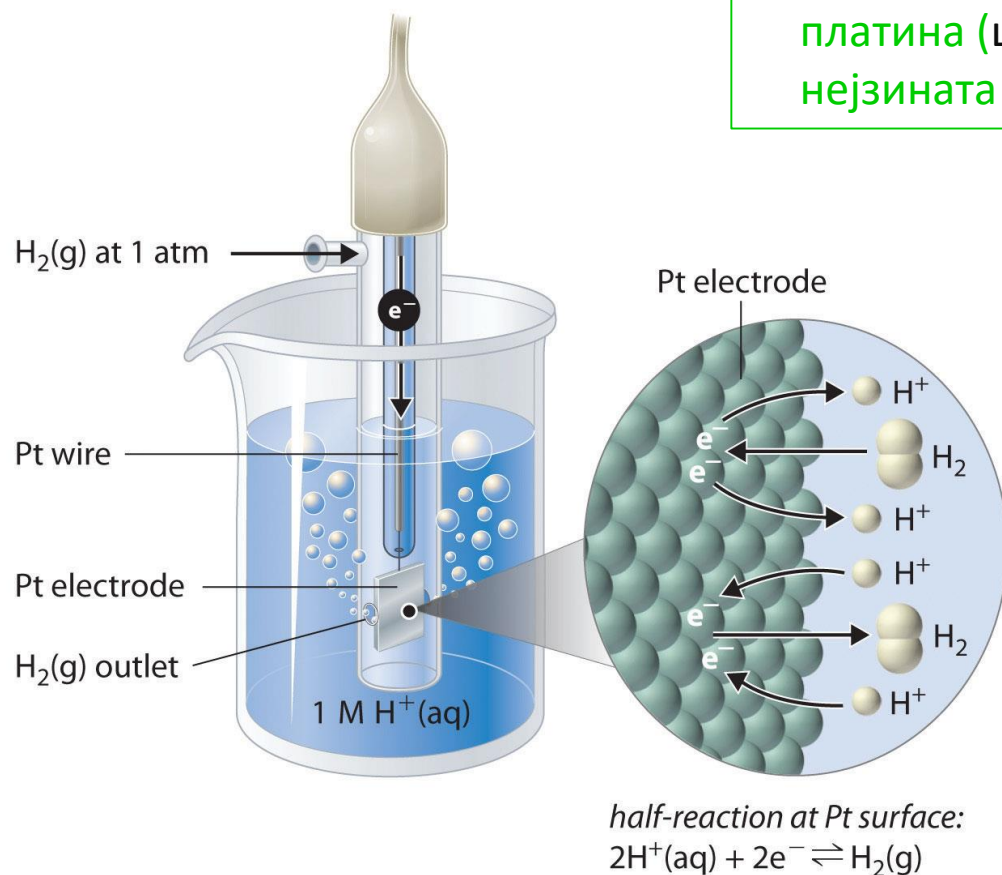
✓ Металниот проводник е парче **платина** која што е обложена со **фино распределена платина** (**црна платина**) за да ја зголеми нејзината специфична активна површина.

Црната платина ја катализира реакцијата $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$

- ✓ не ја намалува положбата на рамнотежата,
- ✓ само го намалува времето кое е потребно да се постигне рамнотежата.

half-reaction at Pt surface:
 $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

ВОДОРОДНА ГАСНА ЕЛЕКТРОДА



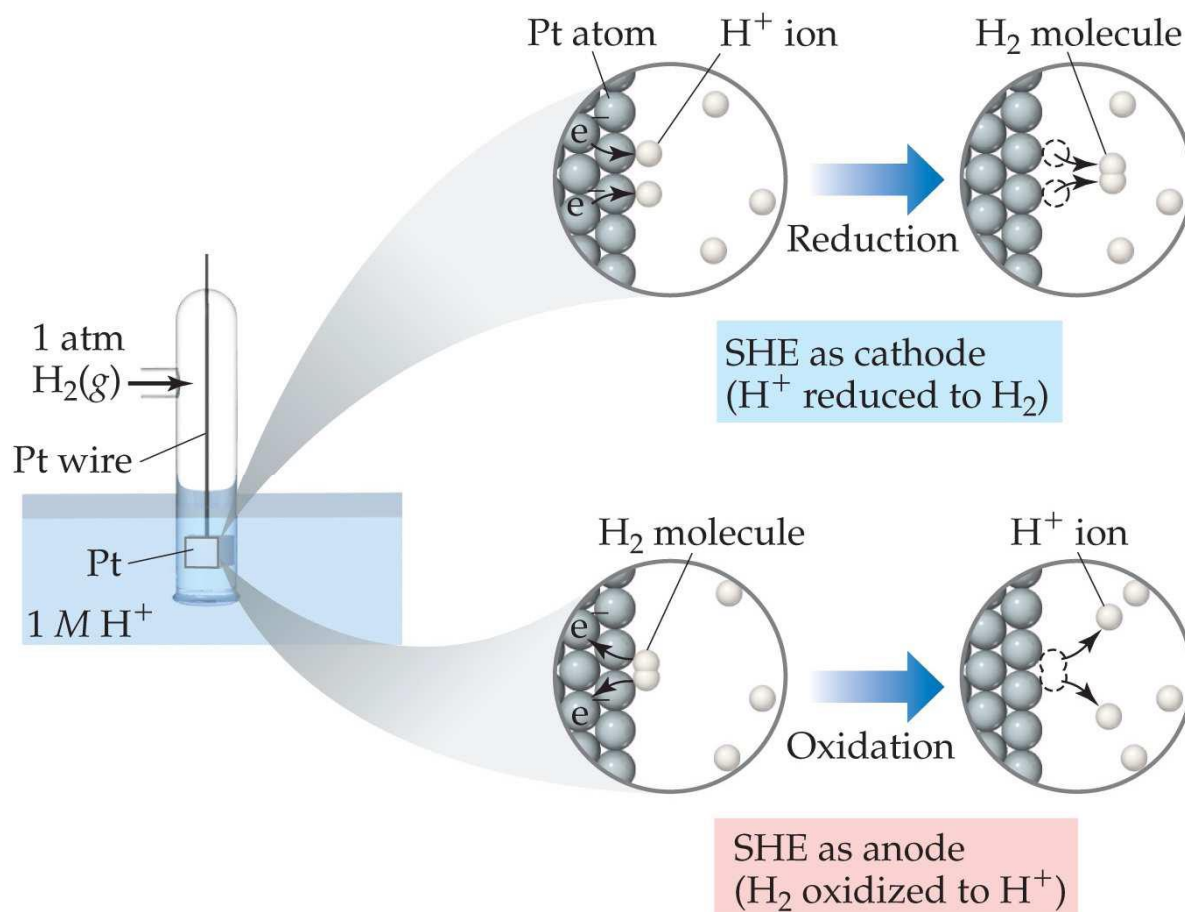
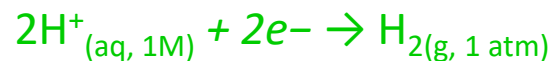
✓ Металниот проводник е парче **платина** која што е обложена со **фино распределена платина (црна платина)** за да ја зголеми нејзината специфична активна површина.

✓ Електродата е **потопена** во **воден раствор од киселина** со познат и **константен активитет на H^+**

✓ Растворот се заситува со **H_2** , воведувајќи го **гасот со константен P** , на површината на електродата

Pt не учествува во електрохемиската реакција и служи само како место каде се пренесуваат електроните

ВОДОРОДНА ГАСНА ЕЛЕКТРОДА



© 2012 Pearson Education, Inc.

Водородната електрода е избрана со меѓународен договор и неа и се припишува E од точно 0,0000 V на сите температури.

Шематски приказ на SHE: $\text{Pt}, \text{H}_2 (p = 1 \text{ bar}) | \text{H}^+ (a = 1)$

ТИПОВИ НА ЕЛЕКТРОДИ ЗА МЕРЕЊЕ НА ЕЛЕКТРОДНИ ПОТЕНЦИЈАЛИ

SHE ретко се применува за секојдневни потенциометриски мерења, бидејќи не е погодна за работа:

- ✓ потребен е гасовит водород и
- ✓ површина на Pt електродата лесно се онечистува

РЕФЕРЕНТНИ електроди – денес се користат наместо SHE

- поекономични, едноставни за изработка, имаат константен и познат потенцијал определен во однос на SHE
 - ✓ *Заситена каломелова електрода* (ЗКЕ) и
 - ✓ *Сребро-сребро хлоридна електрода* (Ag, AgCl), и др.

Со нивна помош се определува E^0 на сите останати редокс парови.

ИНДИКАТОРСКИ електроди

- ✓ Електродниот потенцијал им се определува со референтни електроди
- ✓ Електродниот потенцијал ($E_{\text{инд}}$) зависи од активитетот на анализот и има високо селективен одзив на испитуваните јони

МЕРЕЊЕ НА ЕЛЕКТРОДНИ ПОТЕНЦИЈАЛИ

Електродниот потенцијал (E) е мерка за јачината на:

- ✓ оксидансот (т.е. неговата тенденција да прима електрони и да се редуцира), т.е.
- ✓ редукторот (да дава електрони и да се оксидира) на еден редокс пар

Електродниот потенцијал – потенцијал на ќелија која содржи

→ разгледувана електрода – анода и

→ SHE – катода

СТАНДАРДЕН ЕЛЕКТРОДЕН ПОТЕНЦИЈАЛ (E^0)

електроден потенцијал кога сите реагенти и продукти на полуреакцијата имаат активитет единица

Важна физичка константа која дава квантитативни податоци за движечката сила на полуреакцијата

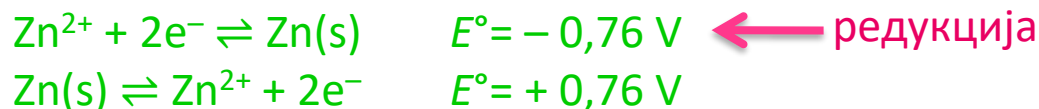
КАРАКТЕРИСТИКИ:

1. E^0 – релативна величина

→ потенцијал на електрохемиска ќелија каде референтна електрода е SHE (0,0000 V)

2. E^0 за полуреакцијата секогаш се однесува на реакција на редукција: $Ox + ze^- \rightleftharpoons Red$

ПРИМЕР:



3. E^0 ја мери релативната сила што ја поттикнува полуреакцијата од состојба кога реагентите и продуктите се со $a = 1$ во состојба кога се во нивните рамнотежни активитети во однос на SHE.

СТАНДАРДЕН ЕЛЕКТРОДЕН ПОТЕНЦИЈАЛ (E^0)

електроден потенцијал кога сите реагенти и продукти на полуреакцијата имаат активитет единица

Важна физичка константа која дава квантитативни податоци за движечката сила на полуреакцијата

КАРАКТЕРИСТИКИ:

4. E^0 е независен од бројот на молови на реагенти и продукти прикажани со рамнотежната полуреакција
5. $E^{\circ}_{\text{ќелија}} > 0$ разгледуваната полуреакција е спонтанa во однос на полуреакцијата на SHE
→ така оксидансот во полуреакцијата е посилен оксиданс од H^+ јонот
 $E^{\circ}_{\text{ќелија}} < 0$ реакцијата не е спонтанa
6. E^0 зависи од T

TABLE 20.1 • Standard Reduction Potentials in Water at 25 °C

E_{red}° (V)	Reduction Half-Reaction
+2.87	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{F}^{-}(\text{aq})$
+1.51	$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 8 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 5 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$
+1.33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 6 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.23	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 4 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.06	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Br}^{-}(\text{aq})$
+0.96	$\text{NO}_3^{-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+0.80	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
+0.77	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
+0.68	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
+0.59	$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq})$
+0.54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$
+0.40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^{-} \longrightarrow 4 \text{OH}^{-}(\text{aq})$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0 [defined]	$2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0.83	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq})$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$
-2.71	$\text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$
-3.05	$\text{Li}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$

СТАНДАРДЕН ЕЛЕКТРОДЕН ПОТЕНЦИЈАЛ. **NERNST-ОВА** РАВЕНКА

За општ случај на полуреакцијата: $\text{Ox} + z\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$

е дадена со изразот:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})}$$

E^0 – стандарден електроден потенцијал, електроден потенцијал кога $a(\text{Ox}) = a(\text{Red}) = 1$

R – гасна константа (8,31434 J/K mol)

F – Faraday-ева константа (96 484,5 C/mol)

T – термодинамичка температура (K)

$a(\text{Ox})$ и $a(\text{Red})$ – активитети на оксидансот и редукторот

n – број на разменети електрони

Со внесување на нумеричките вредности за константите **Nernst-овата** равенка (на 25°C) ќе го има обликот:

$$E = E^0 - \frac{0,059\text{V}}{n} \log \frac{[\text{Red}]/\text{mol/L}}{[\text{Ox}]/\text{mol/L}}$$

ПРИМЕНА НА РЕДОКС РЕАКЦИИ

Во аналитичка хемија:

- За пресметување на потенцијали на електрохемиски ќелии
- Пресметување на редокс константа на рамнотежа
- **КОНСТРУИРАЊЕ НА РЕДОКС ТИТРАЦИСКИ КРИВИ**

ТИТРАЦИИ БАЗИРАНИ НА РЕДОКС РЕАКЦИИ



ТИТРАЦИИ БАЗИРАНИ НА РЕДОКС РЕАКЦИИ

РЕДОКС ТИТРАЦИИ



Титрација во која реакцијата меѓу анализот и титрантот е оксидационо-редукциона реакција.

Првите методи се темелеле на оксидационата способност на хлорот

- 1787 год. – Клод Бертоле (Claude Berthollet) вовел метода за квантитативна анализа на хлорна вода (смеша на Cl_2 , HCl и HOCl)
 - што се темелела на нејзината способност да оксидира раствори на бојата индиго (во оксидирана состојба индигото е безбојно)
- 1814 год. – Геј-Лисак (Joseph Louis GayLussac) развил слична метода за анализа на хлор во белило



И во двете методи З.Т. се регистрирала **визуелно**

- **пред** Е.Т. → растворот е **безбоен** поради оксидацијата на индигото
- **по** Е.Т. → неизреагираното индиго му дава **постојана боја** на растворот

ТИТРАЦИИ БАЗИРАНИ НА РЕДОКС РЕАКЦИИ

Во средината на **1800-тите** години

→ бројот на редокс титриметриските методи се зголемил со воведување на:

- MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и I_2 како **оксидациони** титранти и
- Fe^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ како **редукциони** титранти

Но рутинската примена на редокс титриметријата сè уште била **ограничена**

→ поради **недостигот** на соодветни **индикатори**

Титрантите чии оксидациони и редукциони форми значително се разликувале по боја, можеле да се користат истовремено и како индикатори.

На пр. интензивно виолетовиот MnO_4^- јон служи и како **индикатор**, бидејќи неговата редуцирана форма, Mn^{2+} е речиси **безбојна**.

За користење други титранти, потребни се **визуелни индикатори** коишто се додаваат на растворот

➤ **1920** год. бил воведен прв таков индикатор → **дифениламин**

КРИВИ НА РЕДОКС ТИТРАЦИИ

- За да може да се процени една редокс титрација, треба да е познат обликот на нејзината **крива на титрација**

Кривата на титрација на киселинско–базната или комплексометриската реакција ја покажува промената на концентрацијата на H_3O^+ (како **pH**) или M^{n+} (како **pM**) како функција од волуменот на титрантот.

- При **редокс титрација**, позгодно е да се следи **електрохемискиот потенцијал**

КРИВИ НА РЕДОКС ТИТРАЦИИ

ПРИМЕР: Равенката за реакцијата на титрација на Fe^{2+} со Ce^{4+} е следна:



Оваа реакција е брза и реверзибилна

→ системот е во **рамнотежа** за време на целата титрација

Поради тоа, електродните потенцијали на двете полуреакции се **секогаш идентични**

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{систем}}$$

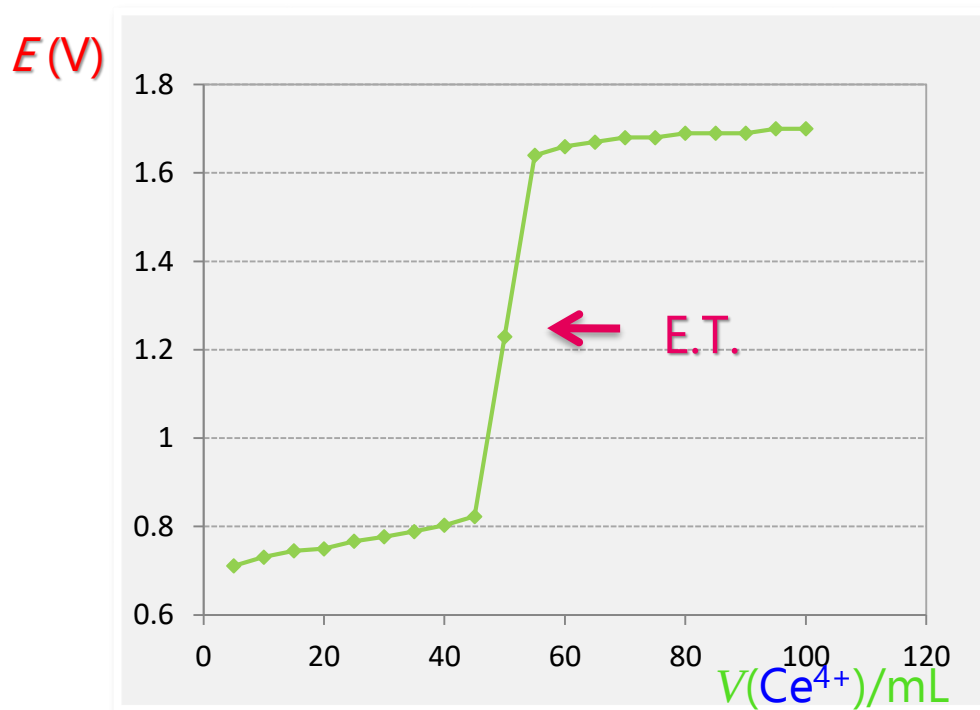
Ако на растворот се додаде **редокс индикатор**

→ односот на концентрациите на неговите оксидирани и редуцирани форми мора да се поддеси така што E_{In} , да е **еднаков** на $E_{\text{системот}}$

$$E_{\text{In}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{систем}}$$

→ Како резултат на тоа, **потенцијалот на полуреакцијата** може да се користи за следење на текот на титрацијата.

1. Да се скицира кривата на титрација ако 50,00 mL раствор од Fe^{2+} со концентрација 0,100 mol/L се титрира со Ce^{4+} со концентрација 0,100 mol/L во кисела средина со $c(\text{HClO}_4) = 1 \text{ mol/L}$.



Криви на титрација

Влијание на концентрацијата на реактантот врз изгледот на титрационата крива

Титрациски криви за титрација со 0,1000 mol/L Ce^{4+} ;

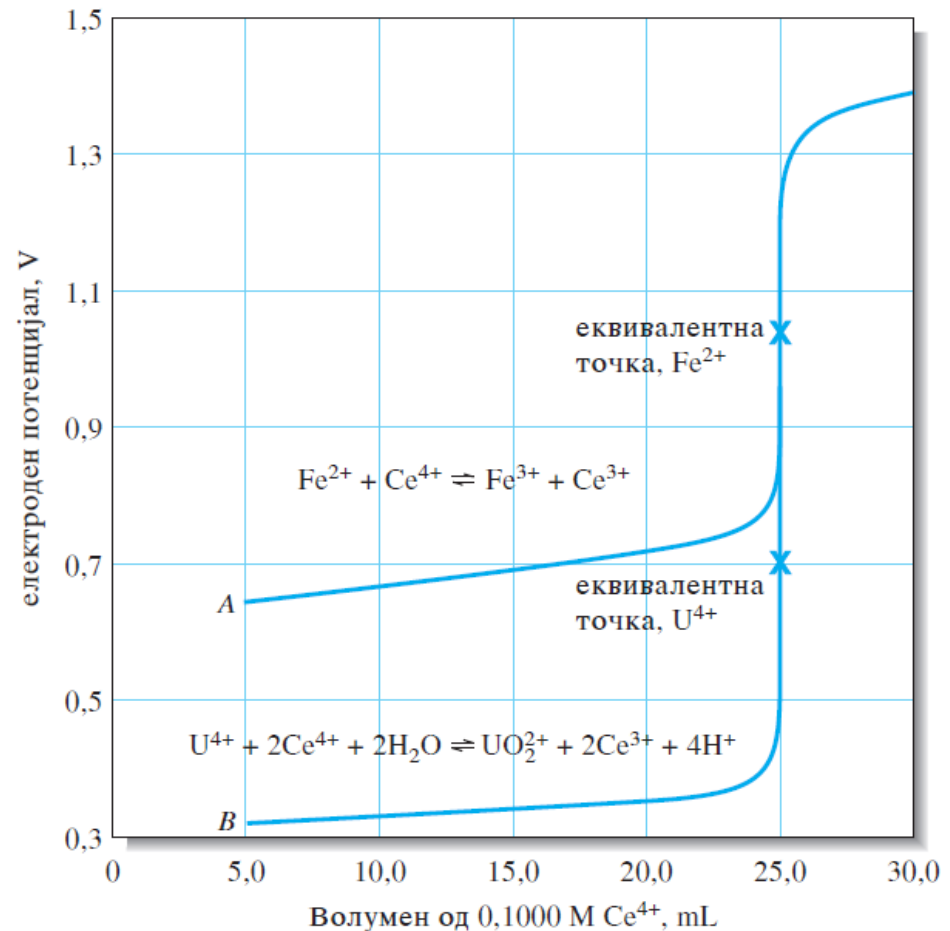
А: Титрација на 50 ml 0,050 mol/L Fe^{2+}

Б: Титрација на 50 ml 0,025 mol/L U^{4+}

$E_{\text{систем}}$ за оксидационо-редукционата титрација е **независен** од разредувањето

Титрациските криви за оксидационо-редукционите реакции се **независни** од концентрацијата на аналитот и титрантот

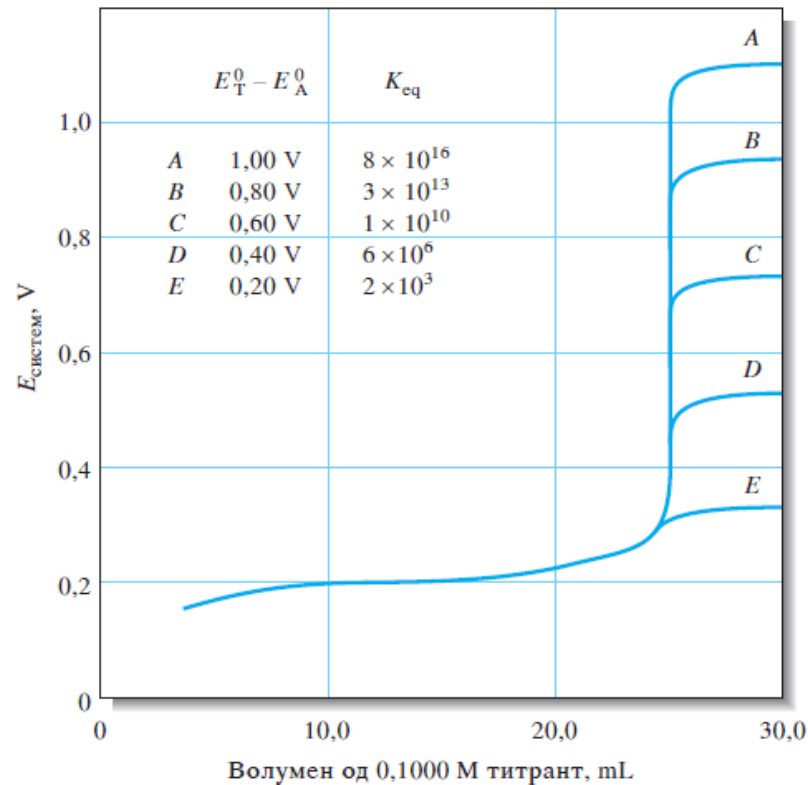
→ Оваа независност е спротивна на зависноста приметена кај другите типови на титрациски криви



Криви на титрација

Влијание на комплетност на реакцијата врз изгледот на титрационата крива

Промената во регионот на З.Т. на оксидационо-редукциона титрација станува сè поголема како реакцијата завршува



→ најголемата промена во потенцијалот на системот е придружена со најкомплетната реакцијата

ИЗБОР И ПРОЦЕНКА НА ЗАВРШНАТА ТОЧКА

Определувањето на З.Т. при овие титрации може да се изврши на **два начини**:

- I. **ВИЗУЕЛНО** следење на промената на бојата на индикаторот, при што мора да се знае вредноста на потенцијалот, E , во Е.Т., за да се направи соодветен избор на индикатор
- II. Определување со примена на **ИНСТРУМЕНТАЛНИ** методи

I. За **ВИЗУЕЛНО** определување на З.Т. при овие титрации се употребуваат:

1. **ОПШТИ** (прави) редокс индикатори
2. **СПЕЦИФИЧНИ** индикатори
3. **ВИШОК НА ТИТРАЦИСКО СРЕДСТВО** (самоиндицирање)

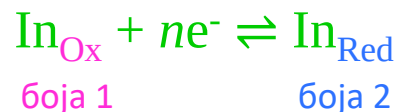
ИЗБОР И ПРОЦЕНКА НА ЗАВРШНАТА ТОЧКА

1. **ОПШТИ** (прави) редокс индикатори се супстанции кои ја менуваат бојата по нивната оксидација или редукција

ПРОМЕНАТА НА БОЈАТА :

- НЕ ЗАВИСИ од хемиската природа на аналитот и титрантот, но
- ЗАВИСИ од промената на E во добиениот систем во тек на титрацијата

Полуреакцијата одговорна за промена на бојата може да се запише како:



→ Бидејќи индикаторската реакција е **реверзибилна**, може да се напише **Nernst-овата** равенка

$$E = E_{\text{In}}^0 - \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \log \frac{[\text{In}_{\text{Red}}]}{[\text{In}_{\text{Ox}}]}$$

ИЗБОР И ПРОЦЕНКА НА ЗАВРШНАТА ТОЧКА

Кај двобојните редокс индикатори за да дојде до промената на бојата односот на концентрациите на реактантите треба да се промени за околу 100

→ промената на бојата ќе се забележи кога односот на редуцираната и оксидираната форма ќе се промени од:

$$\frac{[\text{In}_{\text{Red}}]}{[\text{In}_{\text{Ox}}]} \leq \frac{1}{10}$$

на

$$\frac{[\text{In}_{\text{Red}}]}{[\text{In}_{\text{Ox}}]} \geq 10$$

Интервалот на промена на бојата на индикаторот ќе биде:

$$E = E_{\text{In}}^0 \pm \frac{0,059V}{n}$$

- ✓ Во ИДЕАЛЕН случај $E_{\text{In}}^0 = E$, (каде E е електроден потенцијал во Е.Т.), бидејќи тогаш разликата меѓу Е.Т. и З.Т. ќе биде 0.
- ✓ При изборот на индикатор за редокс титрации секогаш треба вредноста на E_{In}^0 да е што поблиска до потенцијалот во Е.Т.

ИЗБОР И ПРОЦЕНКА НА ЗАВРШНАТА ТОЧКА

НЕКОИ ОПШТИ РЕДОКС ИНДИКАТОРИ

Индикатор	Боја на оксидирана форма	Боја на редуцирана форма	E^0 (V)
индиго тетрасулфонат	сина	безбојна	0,36
метиленско сино	сина	безбојна	0,53
дифениламин	виолетова	безбојна	0,75
дифениламин сулфонска киселина	црвено-виолетова	безбојна	0,85
три(2,2'-дипиридин)железо	сина	црвена	1,12
ферион	сина	црвена	1,147
три(5-нитро-1,10-фенантролин) железо	сина	црвено-виолетова	1,25

ИЗБОР И ПРОЦЕНКА НА ЗАВРШНАТА ТОЧКА

2. СПЕЦИФИЧНИ индикатори

Во Е.Т. специфичниот индикатор реагира со еден од учесниците во реакцијата
→ се добива **обиено** соединение

→ **скроб** – типичен пример – кој со I_3^- дава **син** комплекс;

→ како индикатор се применува во сите редокс реакции каде јодот е оксиданс или редуктор

→ SCN^- – со **Fe(III)** гради **црвено** обоен комплекс, додека **Fe(II)** не дава црвен комплекс, црвената боја се губи

3. ВИШОК НА ТИТРАЦИСКО СРЕДСТВО (самоиндицирање)

Во перманганометрија, во **кисела** средина се одвива следната реакција :



(**седум** валентниот Mn од перманганатот, преминува во **двовалентен** Mn);

→ Во Е.Т., првата капка вишок од MnO_4^- го обојува растворот **виолетово**

ПРИМЕНА НА ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНИ ТИТРАЦИИ

- За разлика од киселинско–базните и комплексометриските титрации, редокс титрациите не се користат толку често во современите аналитички лаборатории.
 - Но неколку важни примени и понатаму се сретнуваат во:
еколошките, фармацевтските и индустриските лаборатории

ПОМОШНИ ОКСИДАЦИОНИ И РЕДУКЦИОНИ РЕАГЕНСИ

За да може да се примени некоја редокс титрација, супстанцата која се титрира мора да се наоѓа во одредена оксидациона состојба

Но честопати, постапките што и претходат на титрацијата

→ растворање на примерокот и отстранување на она што пречи

→ го претвораат анализот **во смеса** од оксидациони состојби

ПРИМЕР:

При растворање на железна руда со HNO_3 , растворот содржи Fe(II) и Fe(III) .

→ Доколку одлучиме, за определување на Fe , да користиме **стандарден оксиданс**, прво мораме да го третираме растворот на примерокот со помошен **редукционен реагенс**, за да го претвориме вкупното Fe во Fe(II)

→ Доколку пак планираме да го третираме со **стандарден редукционен реагенс**, потребен е предтретман со помошен **оксидационен реагенс**.

Реагенсите кои се применуваат за претходна оксидација или редукција мора да ги исполнуваат следните услови:

- супстанцата да е **доволно силен оксиданс** или редуктор;
- **вишокот** од овие помошни супстанции да може **лесно да се отстрани**

ПОМОШНИ РЕДУКЦИОНИ РЕАГЕНСИ

1. ГАСООБРАЗНИ:

→ лесно се отстрануваат, но вршат бавна редукција

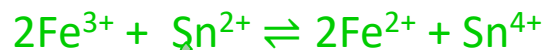
✓ H_2S – за Fe(III)

✓ SO_2 – за As(V) ; Sb(V) ; Se(IV) ; Cu(II) ; V(V)

$$E^0 = 0,17 \text{ V}$$

2. ХОМОГЕНИ:

✓ SnCl_2 – за $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$



во вишок се додава HgCl_2



$$E^0 = 0,14 \text{ V}$$

✓ CrCl_2 – $\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$

$$E^0 = -0,38 \text{ V}$$

✓ N_2H_4 – хидразин

✓ NH_2OH – хидроксиламин

}

за $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

✓ аскорбинска киселина (витамин С) - за Fe(III) и мн. др.

3. МЕТАЛИ:

- ✓ најпогодни сретства за редукција → лесно се оксидираат
 - ✓ може да се: Zn, Ag, Fe, Cd, Ni, Pb, Sn, Sb, Bi, Cu, Hg, Mg, и Al
 - ✓ во различна форма: метален прав, гранули, жица, стапчиња
- Металот се става директно во растворот каде го редуцира анализот
- Остатокот на помошниот редукционен реагенс се отстранува по целосната редукција на анализот за да не пречи, да не реагира со титрантот
- ова може да се направи со едноставно вадење на жицата од растворот или со филтрирање

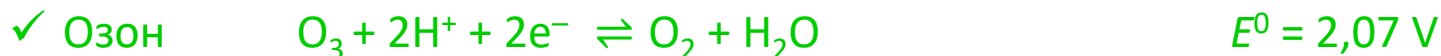
Поинаков пристап → со поставување на помошен редукционен реагенс во колона

- ✓ Стаклена цевка со порозен диск на долниот крај се полни со водна каша од фино спрашен метал.
- ✓ Примерокот се става во горниот дел од колоната и се движи долж колоната под дејство на гравитација или со извлекување.
- ✓ Должината на колоната за редукција и брзината на протокот се избираат така што да се обезбеди комплетна редукција на анализот.



ПОМОШНИ ОКСИДАЦИОНИ РЕАГЕНСИ

1. ГАСООБРАЗНИ:



✓ Хлор, бром

2. ХОМОГЕНИ:

✓ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ – пероксодисулфат (персулфат) - Na, K или NH_4 сол



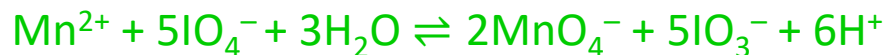
→ Во присуство на катализатор Ag, може да се оксидира: Ce(III), Cr(III), Fe(II) и Mn(II);

✓ H_2O_2 , Na_2O_2



→ Вишокот се отстранува со вриење: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$

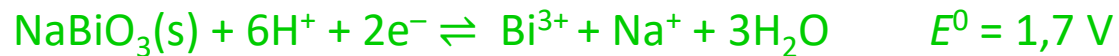
✓ IO_4^- $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(VII)}$



✓ ClO_3^- ; MnO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$...

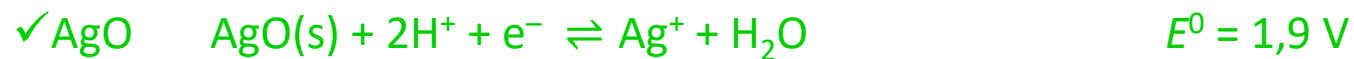
3. ЦВРСТИ супстанции:

✓ NaBiO_3 - натриум бизмутат




кафен прав – вишокот се филтрира

може да се оксидираат: $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(VII)}$; $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$;



✓ PbO_2 – за оксидирање на Mn(II) ; Cr(III) ; V(IV) ; Ce(III) .

ИЗБОР И СТАНДАРДИЗИРАЊЕ НА ТИТРАНТ

- За квантитативни примени, концентрацијата на титрантот
→ мора да биде константна во текот на анализата

Титрантите во редуцирана состојба се осетливи на оксидација од воздухот,
→ повеќето редокс титрации се изведуваат со примена на оксидационен
реагенс како титрант

Изборот на **најдобар** оксидационен титрант за конкретна анализа зависи од
тоа колку лесно се оксидира аналитот

- ✓ Аналити коишто се **силни** редукциони реагенси може успешно да се титрираат со релативно **слаб** оксидационен титрант.
- ✓ За анализа, пак, на аналити кои се **слаби** редукциони реагенси, потребни се **силни** оксидациони титранти.

КАКО СЕ СПОРЕДУВААТ ОВИЕ ДВА РЕАГЕНСИ?

Оксидационата сила на растворите од MnO_4^- и Ce^{4+} се споредливи

Ce^{4+}

vs.

MnO_4^-

- ✓ **Достапен** како примарен стандард
- ✓ Растворите од Ce^{4+} во H_2SO_4 се бескрајно **стабилни**
- ✓ Ce^{4+} растворите во H_2SO_4 не го оксидираат Cl^- и **може** да се користат за титрација на анализи **во раствори на HCl**

- ✓ **Не е достапен** како примарен стандард
- ✓ Растворите од MnO_4^- бавно се распаѓаат и поради тоа бараат повремена рестандардизација
- ✓ MnO_4^- **не може** да се користи во раствори од HCl ако не се преземат специјални мерки за да се спречи бавната оксидација на Cl^- која води до преголема потрошувачка на стандардниот реагенс

Покрај овие предности на растворите на Ce^{4+} пред растворите на MnO_4^- , вторите се почесто користени → ЗОШТО?

- ✓ Растворите на Ce^{4+} и нивната тенденција да формираат талози од базни соли во раствори што содржат помалку од 0,1 mol/L од силна киселина

- ✓ Бојата на MnO_4^- раствори, е доволно интензивна за да служи како **индикатор**
- ✓ Скромна цена

ПРИМЕНА НА РЕДОКС ТИТРАЦИИ

ОРГАНСКИ АНАЛИЗИ

ОПРЕДЕЛУВАЊЕТО НА ХЕМИСКА ПОТРОШУВАЧКА НА КИСЛОРОД (ХПК)

во природни и во отпадни води

ХПК – мерка за количеството кислород потребно за комплетна оксидација на органските материи во примерокот до CO_2 и H_2O

- Вредноста на одредената ХПК за даден примерок **секогаш** е помала од вистинската ХПК, затоа што не е направена корекција на вредноста на ХПК за органските материи коишто не може биолошки да се разложат, или за кои кинетиката на разложување е многу бавна.

Определувањето на ХПК е особено важно:

при управување со постројките за третман на индустриските отпадни води, каде овој параметар се користи **за следење** на испуштањето на отпади богати со органски материи од градските комунални системи.

ОПРЕДЕЛУВАЊЕТО НА ХЕМИСКА ПОТРОШУВАЧКА НА КИСЛОРОД (ХПК)

во природни и во отпадни води

- При загревање на примерокот на повратно ладило ХПК се определува во присуство на вишок од $K_2Cr_2O_7$, кој служи како оксидационен реагенс
 - Растворот се закиселува со H_2SO_4 и се додава Ag_2SO_4 како катализатор за да ја забрза оксидацијата на масните киселини со мали молекулски маси
 - $HgSO_4$ се додава за комплексирање на евентуално присутните хлориди, со што се спречува губењето на катализаторот Ag^+ со негово таложење како $AgCl$
- При овие услови, ефикасноста на оксидирање на органските материи изнесува **95–100 %**
- По рефлуксирање на примерокот во тек на 2 часа, растворот се лади до собна температура, и вишокот $Cr_2O_7^{2-}$ се определува со повратна титрација со феро амониум сулфат како титрант и фероин како индикатор

ДРУГА ПРИМЕНА ...

➤ Јодот се користи како оксидационен титрант за бројни соединенија од фармацевтски интерес

1. Амино киселината цистеин, може да се титрира со I_3^-

→ производот на оваа титрација е цистин кој е димер на цистеинот

2. Тријодидот може да се користи и за анализа на аскорбинска киселина (витамин С) – со оксидирање на ендиолната функционална група во алфа дикетон

3. I_3^- може да се користи и за анализа на редукциони шеќери, како што е глюкозата, со оксидирање на алдехидната функционална група, во базна средина, во карбоксилатен јон.

