

فصل ۱۵

نظریه تیتراسیونهای اکسایش/کاهش

این فصل با منحنیهای تیتراسیون و شناساگرها برای تیتراسیونهای اکسایش/کاهش سروکار دارد. قبل از تشریح اینکه چگونه این منحنیها به دست می آیند، لازم است بدانیم که چگونه ثابتهای تعادل برای واکنشهای اکسایش/کاهش از پتانسیل الکترودهای استاندارد محاسبه می شوند.

۱۵ الف ثابتهای تعادل برای واکنشهای اکسایش/کاهش

اجازه دهید دوباره تعادلی را که هنگام فرو بردن قطعه ای از مس در یک محلول رقیق حاوی نقره نیترات برقرار می شود بررسی کنیم:



ثابت تعادل برای این واکنش چنین است:

$$K_{eq} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad \text{آنز} \quad \text{کاف} \quad (2-15)$$

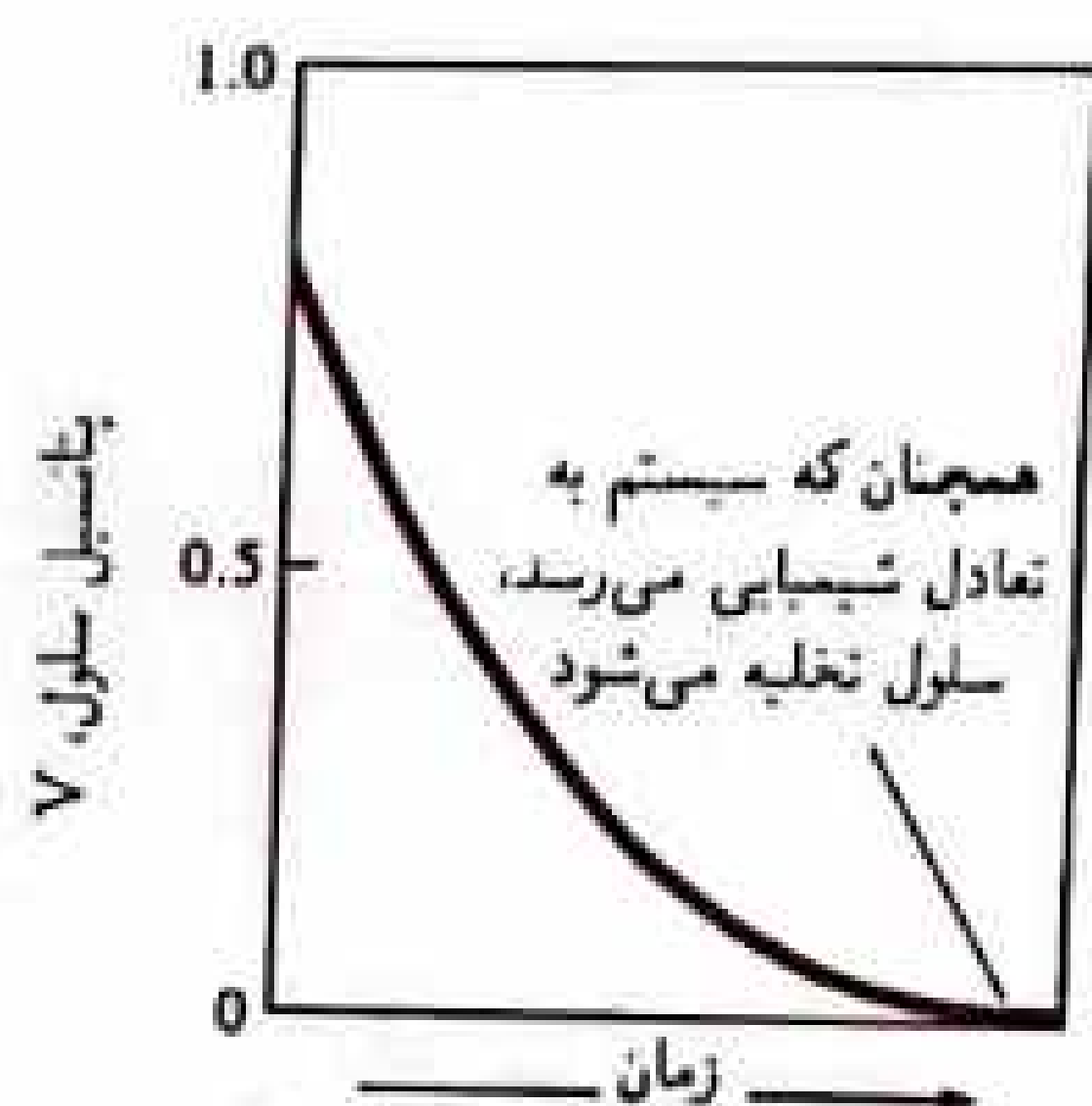
واکنش ۱-۱۵ را می توان در یک سلول گالوانی نیز انجام داد:



نمودار این سلول در شکل ۱-۱۴ آمده است. پتانسیل این سلول در هر زمان با رابطه زیر داده شده است:

$$E_{\text{سلول}} = E_{\text{اک}} - E_{\text{اک}} = E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{Cu}^{2+}}$$

همچنانکه واکنش پیش می رود، غلظت یونهای Cu(II) افزایش و غلظت یونهای Ag(I) کاهش می یابد. این تغییرات باعث می شوند تا پتانسیل الکترود مس مثبت تر و پتانسیل الکترود نقره کمتر مثبت گردد. به طوری که در شکل ۱-۱۵ نشان داده شده است، اثر نهایی این تغییرات کاهش پیوسته در پتانسیل سلول است که در حال تخلیه شدن است. در نهایت غلظتهای



شکل ۱-۱۵ پتانسیل سلول گالوانی در حال تخلیه شدن.

Cu(II) و Ag(I) به مقادیر تعادل خود می‌رسند که به وسیله معادله ۱۵-۲ تعیین می‌شود و جریان متوقف می‌گردد. در این شرایط تعادلی، پتانسیل سلول صفر می‌شود. بنابراین، در تعادل شیمیایی، می‌توان نوشت:

$$E_{\text{سل}} = 0 = E_{\text{اک}} - E_{\text{اک}} = E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{Cu}^{2+}}$$

یا

$$E_{\text{اک}} = E_{\text{اک}} = E_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}} \quad (۳-۱۵)$$

۱۵-الف پتانسیل الکترودها در سیستمهای تعادلی

معادله ۱۵-۳ را می‌توان بدین صورت عمومیت داد که در تعادل، پتانسیلها برای تمامی نیم‌واکنشها در یک سیستم اکسایش/کاهش مساوی‌اند. این قاعده کلی بدون توجه به تعداد نیم‌واکنشهای موجود در سیستم اعمال پذیر است، زیرا برهم‌کنش بین تمامی سیستمها باید انجام گیرد تا اینکه پتانسیل الکترودهای آنها یکسان شود. مثلاً، چنانچه چهار سیستم اکسایش/کاهش در محلولی داشته باشیم، برهم‌کنش بین تمامی انجام می‌گیرد تا اینکه

$$E_{\text{Ox}_1} = E_{\text{Ox}_2} = E_{\text{Ox}_3} = E_{\text{Ox}_4} \quad (۴-۱۵)$$

که در آن $E_{\text{Ox}_1}, E_{\text{Ox}_2}, E_{\text{Ox}_3}, E_{\text{Ox}_4}$ پتانسیل الکترودها برای چهار نیم‌واکنش است.

۱۵-الف ۲ محاسبه ثابت تعادل

با توجه به واکنش نشان داده شده در معادله ۱۵-۱، اجازه دهید رابطه‌های نرنست برای دو پتانسیل الکترودها را در معادله ۱۵-۳ جایگزین کنیم.

$$E_{\text{Ag}^+} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} = E_{\text{Cu}^{2+}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (۵-۱۵)$$

شایان توجه است که معادله نرنست در مورد نیم‌واکنش نقره همان‌طور که در معادله موازنه شده ظاهر می‌شود اعمال می‌گردد (معادله ۱۵-۱):



با نوآوری معادله ۱۵-۵ خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{Cu}^{2+}} &= \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \\ &= \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \end{aligned}$$

در نهایت

$$\frac{2(E_{Ag^+} - E_{Cu^{2+}})}{0.0592} = \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \log K_{eq} \quad (۶-۱۵)$$

عبارت غلظتها در معادله ۶-۱۵ غلظتهای تعادلی است؛ بنابراین نسبت $[Cu^{2+}]/[Ag^+]^2$ در عبارت لگاریتمی ثابت تعادل واکنش است.

مثال ۱-۱۵

ثابت تعادل را برای واکنش نشان داده شده در معادله ۱-۱۵ محاسبه کنید.
با جایگزینی مقادیر عددی در معادله ۶-۱۵ خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \log K_{eq} &= \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{2(0.799 - 0.337)}{0.0592} \\ &= 15.6 \\ K_{eq} &= \text{antilog } 15.6 = 4.1 \times 10^{15} = 4 \times 10^{15} \end{aligned}$$

در انجام چنین محاسباتی باید قاعده گرد کردن برای آنتی لگاریتم داده شده در صفحه ۳۴ را به کار ببرید.

مثال ۲-۱۵

ثابت تعادل واکنش زیر را محاسبه کنید:



در پیوست ۶ مشاهده می‌کنیم که



نیم واکنش اول را در ۲ ضرب کرده‌ایم تا اینکه تعداد مولهای Fe^{2+} و Fe^{3+} مانند تعداد مولها در معادله کلی موازنه شده گردد. بنابراین، معادله ترنست برای Fe^{2+} بر اساس نیم واکنش برای انتقال دو الکترون استوار است:

$$E_{Fe^{3+}} = E_{Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

و

$$E_{I_2^-} = E_{I^-} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[I^-]^2}{[I_2^-]}$$

در تعادل، پتانسیل الکترودها یکسان است؛ بنابراین

$$E_{Fe^{3+}} = E_{I_2^-}$$

$$E_{Fe^{3+}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} = E_{I_2^-} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[I^-]^2}{[I_2^-]}$$

این معادله به صورت زیر نواری می شود:

$$E_{Fe^{2+}} - E_{I_2^-} = \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[I_2^-]}{[I^-]^2}$$

توجه کنید که علامت عبارت لگاریتمی دوم را با معکوس کردن کسر تغییر داده ایم. با نواری مجدد خواهیم داشت:

$$\log \frac{[Fe^{2+}]^2 [I_2^-]}{[Fe^{3+}]^2 [I^-]^2} = \frac{2(E_{Fe^{2+}} - E_{I_2^-})}{0.0592}$$

بالین همه، به خاطر آورید که عبارت غلظتها در اینجا غلظت تعادلی است و بنابراین

$$\log K_{eq} = \frac{(E_{Fe^{2+}} - E_{I_2^-})^2}{0.0592} = \frac{2(0.771 - 0.536)}{0.0592} = 7.94$$

$$K_{eq} = \text{antilog } 7.94 = 8.7 \times 10^7$$

جواب را تا دو رقم گرد کرده ایم، زیرا $\log K_{eq}$ حاوی تنها دو رقم با معنی است (دو در راست ممیز).

مثال ۱۵-۳

ثابت تعادل واکنش زیر را محاسبه کنید:



در پیوست ۶ مشاهد می کنیم که



مجدداً معادله ها را در اعداد صحیح ضرب کرده ایم، به نحوی که تعداد الکترونها برابر شوند. هنگامی که این سیستم در حالت تعادل است:

$$E_{MnO_4^-} = E_{MnO_2}$$

$$1.695 - \frac{0.0592}{6} \log \frac{1}{[MnO_4^-]^2 [H^+]^8} = 1.23 - \frac{0.0592}{6} \log \frac{[Mn^{2+}]^2}{[H^+]^{12}}$$

با معکوس کردن عبارت لگاریتمی طرف راست و نواری خواهیم داشت:

$$\frac{6(1.695 - 1.23)}{0.0592} = \log \frac{[H^+]^{12}}{[MnO_4^-]^2 [Mn^{2+}]^2 [H^+]^8}$$

$$47.1 = \log \frac{[H^+]^4}{[MnO_4^-]^2 [Mn^{2+}]^2} = \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = \text{antilog } 47.1 = 1.3 \times 10^{47} = 1 \times 10^{47}$$

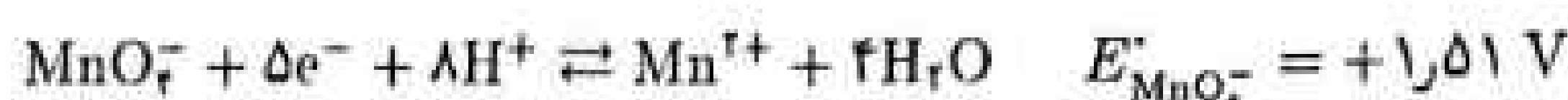
توجه کنید که نتیجه نهایی فقط یک رقم با معنی دارد.

مثال ۴-۱۵

ثابت تعادل واکنش زیر را محاسبه کنید:



پتانسیل الکترودهای استاندارد به صورت زیر است (پیوست ۶):



معادله یونی خالص موازنه شده برای این واکنش شامل ۵ مول Fe برای ۱ مول از Mn است؛ بنابراین لازم است نیم واکنش برای زوج $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ به صورت زیر نوشته شود:



توجه کنید که ضرب کردن این نیم واکنش در ۵ تعداد E^* را تغییر نمی دهد (صفحه ۴۰۹). هنگامی که سیستم در حالت تعادل است:

$$E_{\text{Fe}^{3+}}^* = E_{\text{MnO}_4^-}^*$$

یا

$$E_{\text{Fe}^{3+}}^* - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} = E_{\text{MnO}_4^-}^* - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

این تساوی را می توان نوآرایی کرد تا لگاریتم ثابت تعادل به دست آید

$$\frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{3+}]^5[\text{H}^+]^8} = \frac{0.0592}{5} \log K_{\text{eq}} = E_{\text{MnO}_4^-}^* - E_{\text{Fe}^{3+}}^*$$

در نهایت

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{5(1.51 - 0.771)}{0.0592} = 62.52 \approx 62.5$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{62.52} \times 10^{62} = 3 \times 10^{62}$$

نکته ۱-۱۵

رابطه کلی برای محاسبه ثابت تعادل از پتانسیل‌های استاندارد برای به دست آوردن رابطه کلی جهت محاسبه ثابت‌های تعادل از داده‌های پتانسیل استاندارد، واکنشی را در نظر می‌گیریم که در آن گونه A_{red} با گونه B_{ox} واکنش می‌کند تا A_{ox} و B_{red} تولید شود. دو واکنش الکترود به صورت زیر است:



برای به دست آوردن معادله‌ای موازنه شده برای واکنش مورد نظر، معادله اول را در b و معادله دوم را در a ضرب می‌کنیم:



با کسرکردن معادله اول از معادله دوم داریم:



هنگامی که این سیستم در حالت تعادل است، دو پتانسیل الکترودی E_B و E_A از نظر عددی برابرند، یعنی:

$$E_A = E_B$$

با جایگزینی رابطه‌های نرنست در این معادله، در تعادل، خواهیم داشت:

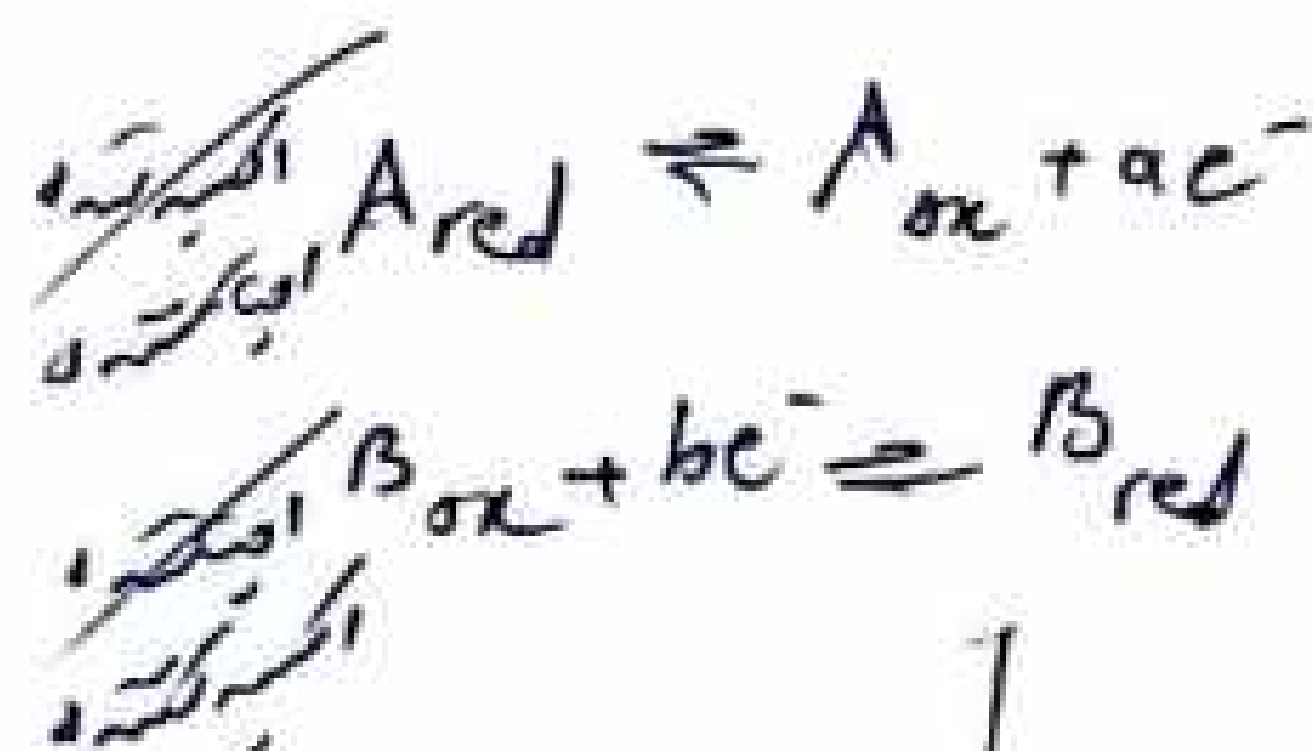
$$E_A^* - \frac{0.0592}{ab} \log \frac{[A_{red}]^b}{[A_{ox}]^b} = E_B^* - \frac{0.0592}{ab} \log \frac{[B_{red}]^a}{[B_{ox}]^a}$$

که به صورت زیر نواری می‌شود:

$$E_B^* - E_A^* = \frac{0.0592}{ab} \log \frac{[A_{ox}]^b [B_{red}]^a}{[A_{red}]^b [B_{ox}]^a} = \frac{0.0592}{ab} \log K_{eq}$$

در نهایت

$$\log K_{eq} = \frac{ab(E_B^* - E_A^*)}{0.0592} \quad (7-15)$$



توجه کنید که حاصل ضرب ab تعداد کل الکترونهای گرفته شده در کاهش (و از دست داده در اکسایش) برای معادله اکسایش-کاهش موازنه شده است. بنابراین، اگر $a = b$ ، نیازی نیست که نیم واکنشها در a و b ضرب شوند. چنانچه $a = b = n$ ، ثابت تعادل از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\log K_{eq} = \frac{n(E_B^* - E_A^*)}{0.0592}$$

۱۵ ب منحنی تیتراسیونهای اکسایش-کاهش

از آنجا که اکثر شناساگرهای اکسایش-کاهش به تغییرات در پتانسیل الکترود جواب می‌دهند، محور عمودی در منحنی تیتراسیون اکسایش/کاهش به جای تابع p که در منحنی تیتراسیونهای رسوبی، کمپلکس سنجی و خنثی سازی به کار می‌رفت بر حسب پتانسیل الکترود است. رابطه لگاریتمی بین پتانسیل الکترود و غلظت آنالیت یا تیتران باعث

می‌شود تا منحنی تیتراسیون اکسایش-کاهش مانند منحنی سایر انواع تیتراسیونها به نظر آید.

۱۵-ب-۱ پتانسیل الکترود برای سیستم تیتراسیون اکسایش-کاهش برای نشان دادن ماهیت پتانسیل الکترود به کاررفته در به دست آوردن منحنی تیتراسیون اکسایش-کاهش، تیتراسیون آهن (II) را با محلول استاندارد از سریم (IV) در نظر می‌گیریم. تیتراسیون با معادله زیر توصیف می‌شود:



این واکنش سریع و برگشت پذیر است، به نحوی که سیستم در تمام اوقات طی تیتراسیون در حالت تعادل است. در نتیجه، پتانسیل الکترود برای دو نیم واکنش همیشه یکسان است (بخش ۱۵ الف)؛ یعنی

$$E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{سم}}$$

در اینجا $E_{\text{سم}}$ را به جای پتانسیل سیستم به کار برده ایم. چنانچه یک شناساگر اکسایش-کاهش در این محلول حضور داشته باشد، نسبت غلظت شکلهای اکسیده و کاهش یافته باید طوری تنظیم شود که پتانسیل الکترود برای شناساگر نیز برابر پتانسیل سیستم شود؛ یعنی

$$E_{\text{In}} = E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{سم}}$$

پتانسیل الکترود برای یک سیستم به سهولت از داده های پتانسیل استاندارد به دست می‌آید. بنابراین، برای واکنش تحت بررسی، مخلوط تیتراسیون را به صورت قسمتی از یک سلول فرضی زیر در نظر می‌گیریم:



که در آن SHE نماینده الکترود هیدروژن استاندارد است. پتانسیل الکترود پلاتین نسبت به الکترود هیدروژن استاندارد توسط تمایل آهن (III) و سریم (IV) برای پذیرفتن الکترون، یعنی توسط تمایل نیم واکنشهای زیر جهت انجام تعیین می‌شود:



در حالت تعادل، نسبت غلظتهای شکل اکسیده و کاهش یافته دو گونه طوری است که جذب آنها برای الکترون (و بنابراین پتانسیل الکترود آنها) یکسان است. توجه کنید که این نسبت غلظتها به طور پیوسته طی تیتراسیون تغییر می‌کند و $E_{\text{سم}}$ نیز چنین است. نقطه پایانی از تغییر مشخصه $E_{\text{سم}}$ که طی تیتراسیون رخ می‌دهد تعیین می‌شود.

به خاطر داشته باشید زمانی که سیستم اکسایش-کاهش در حالت تعادل است، پتانسیل الکترودهای تمامی سیستم برابر است. این قاعده کلی اعمال پذیر است، خواه واکنش مستقیماً در محلول و خواه غیرمستقیم در یک سلول گالوانی انجام شود.

اکثر نقاط پایانی در تیتراسیونهای اکسایش/کاهش از تغییرات سریع در $E_{\text{سم}}$ که در نزدیکی هم ارز شیمیایی رخ می‌دهد سود می‌برند.

از آنجا که $E_{\text{سب}} = E_{\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Ce}^{4+}}$ ، داده‌های منحنی تیتراسیون را می‌توان توسط اعمال معادله نرنست برای هر یک از نیم‌واکنشهای سریم (IV) یا آهن (III) به دست آورد. با این حال، اکثر اوقات، بسته به مرحله تیتراسیون یکی از دیگری راحت‌تر است. مثلاً، در ناحیه قبل از نقطه هم‌ارزی، پتانسیل آهن (III) راحت‌تر است، زیرا در اینجا غلظت‌های آهن (II) و آهن (III) قابل توجه‌اند و با غلظت تجزیه‌ای آنها برابرند. در مقابل، غلظت سریم (IV)، که به علت مقدار اضافی زیاد آهن (II) قبل از نقطه هم‌ارزی ناچیز است، در این مرحله تنها می‌تواند بر اساس ثابت تعادل واکنش محاسبه شود. بعد از نقطه هم‌ارزی، غلظت‌های سریم (IV) و سریم (III) به سهولت مستقیماً از داده‌های حجمی محاسبه می‌شوند، ولی غلظت آهن (II) چنین نیست. بنابراین در این ناحیه به‌کارگیری پتانسیل الکتروود برای زوج سریم (IV) ساده‌تر است. پتانسیل نقطه هم‌ارزی به وسیله روش نشان داده شده در بخش بعد به دست می‌آید.

۱۵-ب-۲ پتانسیل نقطه هم‌ارزی

در نقطه هم‌ارزی، غلظت سریم (IV) و آهن (II) کوچک است و نمی‌تواند از استوکیومتری واکنش محاسبه شود. خوشبختانه، پتانسیل نقطه هم‌ارزی به سهولت با سودبردن از این واقعیت که دو گونه واکنش‌دهنده و دو گونه محصول در هم‌ارزی شیمیایی نسبت‌های غلظتی معلومی دارند به دست می‌آید.

در نقطه هم‌ارزی تیتراسیون آهن (II) با سریم (IV)، پتانسیل E_{eq} سیستم با رابطه زیر داده شده است:

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

و

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{1+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

از جمع کردن این دو معادله خواهیم داشت:

$$2E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}} + E_{\text{Fe}^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{2+}][\text{Fe}^{1+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} \quad (۸-۱۵)$$

مشخصات نقطه هم‌ارزی چنین است:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{2+}]$$

$$[\text{Fe}^{1+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$

با جایگزینی این تساویها در معادله ۸-۱۵، خارج قسمت غلظتها برابر واحد می‌شود و عبارت لگاریتمی صفر می‌گردد:

$$2E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}} + E_{\text{Fe}^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Ce}^{2+}]} = E_{\text{Ce}^{4+}} + E_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}} + E_{\text{Fe}^{2+}}}{2} \quad (۹-۱۵)$$

قبل از نقطه هم‌ارزی، محاسبات $E_{\text{سب}}$ با به‌کارگیری معادله نرنست برای آنالیت ساده‌تر است. بعد از نقطه هم‌ارزی، به‌کارگیری معادله نرنست برای واکنشگر ساده‌تر است.

خارج قسمت غلظتها در معادله ۸-۱۵ نسبت متداول حاصل ضرب غلظت محصولات و غلظت واکنش‌دهنده‌ها که در رابطه ثابت تعادل ظاهر می‌شود نیست.

مثال ۵-۱۵ نشان می‌دهد که چگونه پتانسیل نقطه هم‌ارزی برای یک واکنش پیچیده‌تر به دست می‌آید.

مثال ۵-۱۵

رابطه‌ای برای پتانسیل نقطه هم‌ارزی در تیتراسیون U^{4+} با Ce^{4+} در $1.0 \times 10^{-2} M$ به دست آورید. فرض کنید هر دو محلول نسبت به $1.0 M H_2SO_4$ هستند.



در پیوست ۶ مشاهده می‌کنیم که



در اینجا پتانسیل فرمال را برای Ce^{4+} در $1.0 M H_2SO_4$ به کار می‌بریم. مانند بالا، می‌توان نوشت:

$$E_{eq} = E_{UO_2^{2+}}^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$E_{eq} = E_{Ce^{4+}}^\circ - 0.0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

برای ترکیب کردن عبارتهای لگاریتمی و حذف عبارتهای غلطت، معادله اول را باید در ۲ ضرب کنیم:

$$2E_{eq} = 2E_{UO_2^{2+}}^\circ - 0.0592 \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

از جمع کردن این معادله با معادله سریم (IV) خواهیم داشت:

$$2E_{eq} = 2E_{UO_2^{2+}}^\circ + E_{Ce^{4+}}^\circ - 0.0592 \log \frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{2+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

ولی در نقطه هم‌ارزی

$$[U^{4+}] = [Ce^{3+}]/2$$

$$[UO_2^{2+}] = [Ce^{4+}]/2$$

با جایگزینی این معادله‌ها و نوآوری، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} E_{eq} &= \frac{2E_{UO_2^{2+}}^\circ + E_{Ce^{4+}}^\circ}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{2[Ce^{3+}][Ce^{4+}]}{2[Ce^{4+}][Ce^{4+}][H^+]^4} \\ &= \frac{2E_{UO_2^{2+}}^\circ + E_{Ce^{4+}}^\circ}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4} \end{aligned}$$

مشاهده می‌کنیم که پتانسیل نقطه هم‌ارزی در این تیتراسیون به pH وابسته است.

۱۵-۳ رسم منحنی تیتراسیون

حال نشان می‌دهیم که چگونه داده‌های منحنی تیتراسیون از داده‌های پتانسیل استاندارد محاسبه می‌شوند.

تیتراسیون ۵۰۰ mL از ۰.۰۵۰۰۰ M Fe^{2+} را با ۰.۱۰۰۰ M Ce^{4+} در محیطی که همیشه نسبت به ۱ M H_2SO_4 است در نظر بگیرید. داده‌های پتانسیل فرمال برای هر دو فرایند نیم سلول در پیوست ۶ موجودند و برای این محاسبات به کار گرفته می‌شوند:



پتانسیل آغازی

در آغاز، محلول حاوی هیچ گونه‌ای از سریم نیست. به احتمال زیاد، مقدار نامعلوم ولی کوچکی از Fe^{2+} بر اثر اکسایش Fe^{2+} توسط هوا حضور دارد. به هر حال، اطلاعات کافی برای محاسبه پتانسیل آغازی نداریم.

به خاطر داشته باشید معادله این واکنش چنین است:



پتانسیل بعد از افزایش ۵۰۰ mL از سریم (IV)

هنگامی که اکسنده اضافه شود، Ce^{4+} و Fe^{2+} تولید می‌شوند و اکنون محلول حاوی غلظت‌های قابل توجهی از سه شرکت‌کننده است که به سهولت محاسبه می‌شوند؛ غلظت گونه چهارم، Ce^{3+} ، خیلی ناچیز است. بنابراین مناسبتر است غلظت دو گونه آهن برای محاسبه پتانسیل الکتروود سیستم به کار گرفته شود.

غلظت Fe(III) برابر با غلظت مولار آن منهای غلظت تعادلی Ce(IV) واکنش‌نگرده است:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{500 \times 0.1000}{500 + 500} - [\text{Ce}^{4+}] \approx \frac{500}{5500}$$

به همین نحو، غلظت Fe^{2+} برابر است با مولاریته آن به علاوه $[\text{Ce}^{4+}]$:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{500 \times 0.05000 - 500 \times 0.1000}{5500} + [\text{Ce}^{4+}] \approx \frac{200}{5500}$$

اعتبار فرض‌های انجام‌شده به سهولت توسط محاسبه ثابت تعادل برای واکنش بین Fe(II) و Ce(IV) با استفاده از شیوه تشریح‌شده در بخش ۱۵ الف نشان داده می‌شود. مقدار زیاد این ثابت (7×10^{12}) به روشنی نشان می‌دهد که غلظت Ce(IV) در واقع نسبت به غلظت دو یون آهن ناچیز است.

با جایگزینی برای $[\text{Fe}^{2+}]$ و $[\text{Fe}^{3+}]$ در معادله نرنست خواهیم داشت:

$$E_{\text{محلول}} = +0.68 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{200/5500}{500/5500} = 0.64 \text{ V}$$

مقدار $[\text{Ce}^{4+}]$ برابر است با غلظت $[\text{Fe}^{3+}]$ که با Ce^{4+} واکنش نمی‌کند. بنابراین، $[\text{Fe}^{3+}]$ باید برابر این مقدار کاهش یابد و $[\text{Fe}^{2+}]$ برابر این مقدار اضافه شود. $[\text{Ce}^{4+}]$ به حدی کوچک است که در هر دو مورد از آن صرف‌نظر می‌شود.

جدول ۱-۱۵ پتانسیل الکتروود بر حسب SHE در تیتراسیون با 0.001 M Ce^{4+} .

پتانسیل، V vs. SHE		
حجم واکنشگر، mL	0.001 M Fe^{2+}	0.001 M U^{4+}
۵.۰۰	۰.۶۴	۰.۳۱۶
۱۵.۰۰	۰.۶۹	۰.۳۳۹
۲۰.۰۰	۰.۷۲	۰.۳۵۲
۲۴.۰۰	۰.۷۶	۰.۳۷۵
۲۴.۹۰	۰.۸۲	۰.۴۰۵
۲۵.۰۰	۱.۰۶	۰.۷۰۳ ← نقطه هم‌ارزی
۲۵.۱۰	۱.۳۰	۱.۳۰
۲۶.۰۰	۱.۳۶	۱.۳۶
۳۰.۰۰	۱.۴۰	۱.۴۰

* غلظت H_2SO_4 طوری است که $[\text{H}^+] = 1.0$

توجه کنید حجم در مخرجها حذف می‌شود که نشان می‌دهد پتانسیل مستقل از رقت است. این عدم وابستگی ادامه دارد تا اینکه محلول به حدی رقیق شود که دو فرض انجام‌شده در محاسبه درست شوند.

مجدداً لازم به تأکید است که استفاده از معادله نرنست برای سیستم Ce(IV)/Ce(III) همان مقدار را برای پیم E به دست می‌دهد، ولی برای انجام این عمل باید $[\text{Ce}^{4+}]$ از طریق ثابت تعادل واکنش محاسبه شود.

پتانسیلهای دیگر مورد نیاز برای رسم منحنی تیتراسیون قبل از نقطه هم‌ارزی را می‌توان به همین طریق به دست آورد. این‌گونه داده‌ها در جدول ۱-۱۵ داده شده است. شاید مایل باشید یک یا چند مقدار را محاسبه کنید.

پتانسیل نقطه هم‌ارزی

با جایگزینی دو پتانسیل فرمال در معادله ۹-۱۵ خواهیم داشت:

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}}^f + E_{\text{Fe}^{2+}}^f}{2} = \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06 \text{ V}$$

پتانسیل بعد از افزایش 25.10 mL از سریم (IV)

غلظت مولار Ce(III) ، Ce(IV) و Fe(III) را به سهولت می‌توان در این نقطه محاسبه کرد، ولی Fe(II) چنین نیست. بنابراین، محاسبه پیم E مبتنی بر نیم‌واکنش سریم راحت است.

غلظت دو یون سریم به صورت زیر محاسبه می شود:

$$[\text{Ce}^{2+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{2.500}{75.10}$$

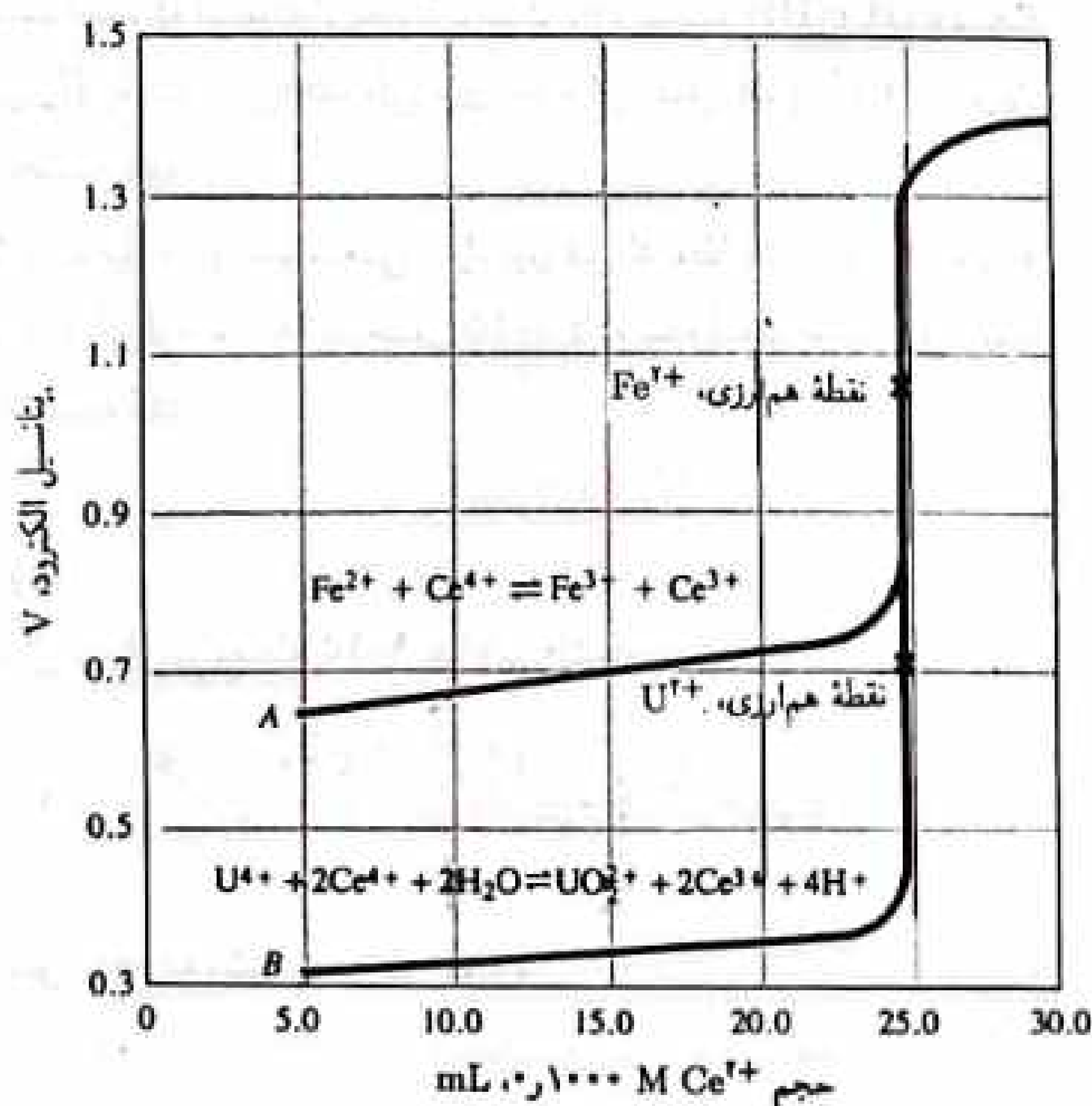
$$[\text{Ce}^{2+}] = \frac{25.10 \times 0.1000 - 5.000 \times 0.05000}{75.10} + [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{0.10}{75.10}$$

مجدداً $[\text{Fe}^{2+}]$ برابر است با مقدار Ce^{2+} واکنش نکرده، بنابراین این مقدار به $c_{\text{Ce}^{2+}}$ محاسبه شده از حجمهای دو محلول اضافه و از $c_{\text{Ce}^{2+}}$ کسر می شود.

تقریبهای نشان داده شده با توجه به ثابت تعادل مناسب باید قابل قبول باشند. با جایگزینی این غلظتها در معادله نرنست برای زوج سریم خواهیم داشت:

$$E = +1.44 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = +1.44 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{2.500/75.10}{0.10/75.10} \\ = +1.30 \text{ V}$$

پتانسیلهای بعد از نقطه هم ارزی دیگر که به همین نحو به دست آمده اند در جدول ۱-۱۵ آمده اند. منحنی تیتراسیون آهن (II) با سریم (IV) به صورت A در شکل ۲-۱۵ ظاهر می شود. این منحنی شباهت نزدیکی با منحنیهای مشاهده شده در تیتراسیونهای خنثی شدن، رسوبی و کمپلکس سنجی دارد که در آنها نقطه هم ارزی با تغییر سریعی در شکست منحنی علامت داده می شود. تیتراسیون شامل آهن (II)، 0.00500 M و سریم (IV)، 0.1000 M یک منحنی به دست می دهد که برای تمامی اهداف عملی مشابه منحنی به دست آمده در اینجا است، زیرا پتانسیل الکترود سیستم مستقل از رقت است.



شکل ۲-۱۵ منحنیهای تیتراسیون برای تیتراسیون 0.1000 M Ce^{2+} (A) تیتراسیون 5.00 mL از $0.05000 \text{ M Fe}^{2+}$ (B) تیتراسیون 5.00 mL از 0.02500 M U^{2+} .

مثال ۱۵-۶

یک منحنی برای تیتراسیون ۵۰۰ mL از ۰.۰۲۵۰ M U^{4+} با ۰.۱۰۰۰ M Ce^{4+} به دست آورید. فرض کنید که محلول طی تیتراسیون نسبت به ۱.۰ M H_2SO_4 است $[H^+]$ برای چنین تیتراسیونی حدود ۱.۰ M خواهد بود). واکنش تجزیه‌ای چنین است

چرا نمی‌توان پتانسیل را قبل از افزایش تیتراژ محاسبه کرد؟



و در پیوست ۶ داریم



پتانسیل بعد از افزایش ۵۰۰ mL از Ce^{4+}

$$\begin{aligned} U^{4+} \text{ مقدار اولیه} &= 50.00 \text{ mL } U^{4+} \times 0.0250 \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\text{mL } U^{4+}} \\ &= 1.250 \text{ mmol } U^{4+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Ce^{4+} \text{ مقدار اضافه شده} &= 50.00 \text{ mL } Ce^{4+} \times 0.1000 \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\text{mL } Ce^{4+}} \\ &= 5.000 \text{ mmol } Ce^{4+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} UO_2^{2+} \text{ مقدار تشکیل شده} &= 5.000 \text{ mmol } Ce^{4+} \times \frac{1 \text{ mmol } UO_2^{2+}}{2 \text{ mmol } Ce^{4+}} \\ &= 2.500 \text{ mmol } UO_2^{2+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U^{4+} \text{ مقدار باقیمانده} &= 1.250 \text{ mmol } U^{4+} - 2.500 \text{ mmol } UO_2^{2+} \\ &\times \frac{1 \text{ mmol } U^{4+}}{1 \text{ mmol } UO_2^{2+}} = 1.000 \text{ mmol } U^{4+} \end{aligned}$$

$$\text{حجم کل محلول} = (50.00 + 50.00) \text{ mL} = 100.00 \text{ mL}$$

با اعمال معادله نرنست برای UO_2^{2+} خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} E &= 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4} \\ &= 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}](1.0)^4} \end{aligned}$$

با جایگزینی غلظت دو گونه اورانیم خواهیم داشت:

$$E = 0.332 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.000 \text{ mmol } U^{4+} / 55.0 \text{ mL}}{0.2500 \text{ mmol } UO_2^{2+} / 55.0 \text{ mL}} = 0.316 \text{ V}$$

سایر داده‌های قبل از نقطه هم‌ارزی که به همین طریق به دست آمده‌اند در جدول ۱-۱۵ آمده است.

بنابراین نقطه هم‌ارزی

با به‌کارگیری روش داده شده در مثال ۱-۱۵، خواهیم داشت:

$$E_{eq} = \frac{E_{Ce^{4+}}^{\circ} + 2E_{UO_2^{2+}}^{\circ}}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

با جایگزینی مقادیر خواهیم داشت:

$$E_{eq} = \frac{1.44 + (2 \times 0.332)}{3} + \frac{0.0592}{3} \log (1.00)^2 = 0.782 \text{ V}$$

بنابراین بعد از افزایش ۲۵.۱۰ mL از Ce^{4+}

$$\begin{aligned} U^{4+} \text{ مقدار اولیه} &= 50.00 \text{ mL } U^{4+} \times 0.02500 \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\text{mL } U^{4+}} \\ &= 1.250 \text{ mmol } U^{4+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Ce^{4+} \text{ مقدار افزوده شده} &= 25.10 \text{ mL } Ce^{4+} \times 0.1000 \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\text{mL } Ce^{4+}} \\ &= 2.510 \text{ mmol } Ce^{4+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Ce^{4+} \text{ مقدار تشکیل شده} &= 1.250 \text{ mmol } U^{4+} \times \frac{2 \text{ mmol } Ce^{4+}}{\text{mmol } U^{4+}} \\ &= 2.500 \text{ mmol } Ce^{4+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Ce^{4+} \text{ مقدار باقی‌مانده} &= 2.510 \text{ mmol } Ce^{4+} - 2.500 \text{ mmol } Ce^{4+} \\ &\times \frac{1 \text{ mmol } Ce^{4+}}{\text{mmol } Ce^{4+}} = 0.010 \text{ mmol } Ce^{4+} \end{aligned}$$

$$\text{حجم محلول} = 75.10 \text{ mL}$$

$$[Ce^{4+}] = 2.500 \text{ mmol } Ce^{4+} / 75.10 \text{ mL}$$

$$[Ce^{3+}] = 0.010 \text{ mmol } Ce^{3+} / 75.10 \text{ mL}$$

با جایگزینی در معادله نرنست برای پتانسیل فرمال Ce^{4+} خواهیم داشت:

$$E = 1.44 - 0.0592 \log \frac{2.5 \times 10^{-3}}{0.10} = 1.30 \text{ V}$$

سایر داده‌های به دست آمده بعد از نقطه هم‌ارزی به همین طریق در جدول ۱-۱۵ داده شده است.

داده‌های در ستون سوم جدول ۱-۱۵ به صورت منحنی B در شکل ۲-۱۵ رسم شده است. دو منحنی در شکل برای حجمهای بزرگتر از 25.00 mL برابرند، زیرا غلظت دو گونه سریم در این ناحیه مساوی است. همچنین شایان توجه است که منحنی برای آهن (II) حول نقطه هم‌ارزی متقارن است، درحالی‌که منحنی برای اورانیم (IV) متقارن نیست. به طور کلی، منحنی متقارن هنگامی به دست می‌آید که آنالیت و تیتراں با نسبت مولی ۱:۱ واکنش دهند.

منحنی تیتراسیون اکسایش-کاهش هنگامی متقارن است که واکنش دهنده‌ها با نسبت مولی ۱:۱ واکنش دهند، در غیر این صورت منحنی نامتقارن است.

۱۵-۴ اثر متغیرهای سیستم روی منحنی تیتراسیون اکسایش-کاهش

در فصلهای قبل مشاهده کردیم که چگونه غلظت واکنش دهنده‌ها و کامل شدن واکنش روی منحنی تیتراسیون تأثیر می‌گذارد. در اینجا، تأثیر این متغیرها را روی منحنی تیتراسیون اکسایش/کاهش شرح می‌دهیم.

غلظت واکنش دهنده

به طوری‌که در بالا دیدیم، سین E برای تیتراسیون اکسایش/کاهش معمولاً مستقل از رقت است. در نتیجه، منحنی تیتراسیون برای تیتراسیون اکسایش/کاهش اکثراً مستقل از غلظت آنالیت و واکنشگر است. این رفتار برخلاف چیزی است که در سایر انواع منحنیهای تیتراسیون مشاهده کرده‌ایم.

نکته ۱۵-۲

هنگامی که منحنی تیتراسیون اکسایش-کاهش تابع غلظت می‌شود پتانسیل الکترود هنگامی تابع رقت می‌شود که تعداد مولهای واکنش دهنده و محصول یک نیم‌واکنش متفاوت باشد. مثلاً واکنش زیر چنین است:



با کاربرد معادله نرنست خواهیم داشت:

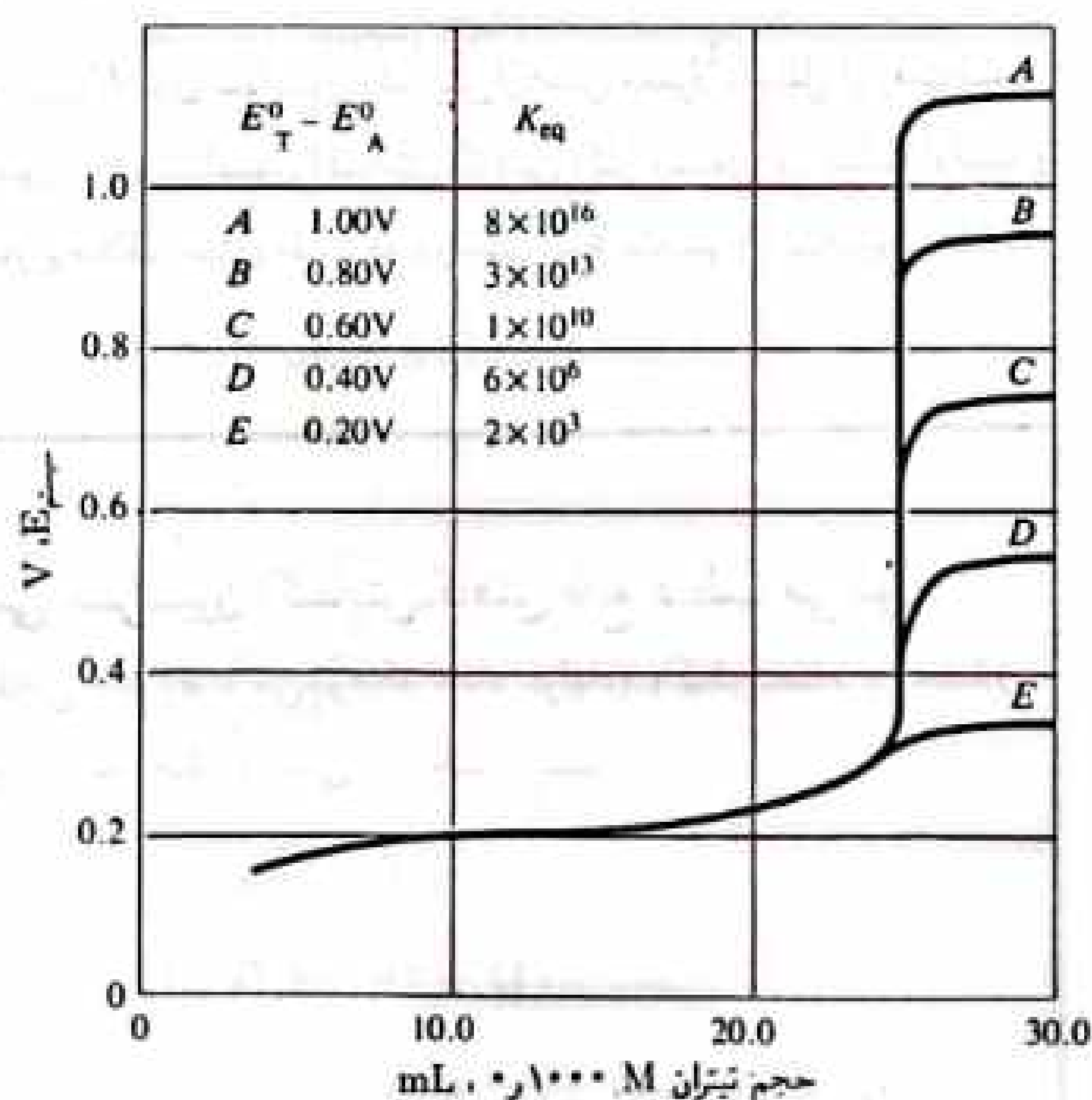
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[I^-]^2}{[I_2^-]}$$

در اینجا، عبارت غلظت در صورت واحد $(\text{mol/L})^2$ را دارد، ولی واحد در مخرج mol/L است. در نتیجه، نسبت دو عبارت متناسب با مجذور غلظت است. نتیجه این است که در تیتراسیون که در آن واکنشگر یون تری‌یدید است پتانسیل در نقطه هم‌ارزی و بعد از آن به رقت وابسته است.

به‌طوری‌که قبلاً گفته شد، پتانسیل الکترود همچنین هنگامی به غلظت وابسته می‌شود که بتوانیم فرض کنیم که غلظت‌های مولار گونه‌های مختلف با غلظت‌های به‌دست آمده از استوکیومتری برابرند.

کامل‌بودن واکنش

تغییر در E در ناحیه نقطه هم‌ارزی تیتراسیون اکسایش/کاهش با کامل‌شدن واکنش افزایش می‌یابد. این اثر در شکل ۱۵-۳ نشان داده شده است که منحنی‌های تیتراسیون یک واکنش‌دهنده فرضی با پتانسیل الکترود استاندارد برابر 0.20 V را با چند اکسنده فرضی با پتانسیل‌های استاندارد در گستره 0.40 V تا 1.00 V به نمایش می‌گذارد؛ ثابت‌های تعادل مربوط بین 2×10^2 و 8×10^{16} قرار دارند. واضح است که بزرگترین تغییر در پتانسیل سیستم به واکنش‌دهنده‌ای مربوط است که تقریباً کامل‌ترین است. بنابراین، از این نظر، منحنی تیتراسیون اکسایش/کاهش مشابه منحنی سایر انواع واکنش‌هاست.



شکل ۱۵-۳: تأثیر پتانسیل الکترود تیتران روی کامل‌شدن واکنش. پتانسیل الکترود استاندارد برای آنالیت (E_A^0) برابر 0.20 V است؛ شروع با منحنی A، پتانسیل الکترود استاندارد برای تیتران (E_T^0) به‌ترتیب 0.40 ، 0.60 ، 0.80 ، 1.00 و 1.20 V هم آنالیت و هم تیتران متحمل تغییر تک‌الکترونی می‌شوند.

نکته ۳-۱۵

سرعت واکنش و پتانسیل الکتروود

پتانسیلهای استاندارد نشان می‌دهند که آیا یک واکنش به حد کافی به طرف کامل شدن پیش می‌رود یا نه، تا مفید بودن آن در یک مسئله تجزیه‌ای خاص مشخص شود. ولی اطلاعاتی در مورد سرعتی که در آن حالت تعادل فرا می‌رسد در اختیار نمی‌گذارند. در نتیجه، واکنشی که از نظر تعادل کاملاً مناسب به نظر می‌رسد ممکن است از نظر سینتیکی به طور کامل غیرقابل قبول باشد. اکسایش آرسنیک (III) با سریم (IV) در سولفوریک اسید رقیق یک مثال نوعی است. واکنش به صورت زیر است:



پتانسیل فرمال این دو سیستم به صورت زیر



و ثابت تعادل حدود 10^{28} است که می‌تواند از این داده‌ها به دست آید. با اینکه این واکنش از نظر تعادل بسیار مناسب است، ولی تیتراسیون آرسنیک (III) با سریم (IV) بدون حضور یک کاتالیزگر ناممکن است، زیرا برای رسیدن به حالت تعادل به چند ساعت نیاز دارد. خوشبختانه چند جسم واکنش را کاتالیز می‌کنند و به این ترتیب تیتراسیون عملی می‌شود.

۱۵-۵ تیتراسیون مخلوطها

محلولهای حاوی دو عامل اکسنده یا دو عامل کاهنده، مشخصه‌های تیتراسیونی به دست می‌دهند که دو نقطه عطف دارند، مشروط بر اینکه پتانسیلهای استاندارد درگیر به اندازه کافی با یکدیگر متفاوت باشند. در صورتی که این تفاوت بزرگتر از حدود 0.2 V باشد، نقاط پایانی معمولاً به حد کافی تیزند تا تعیین هر جزء سازنده را ممکن سازند. این وضعیت کاملاً مشابه تیتراسیون دو اسید با ثابتهای تفکیک کاملاً متفاوت یا مشابه تیتراسیون دو یون تشکیل‌دهنده رسوبهایی است که ثابتهای انحلالپذیری متفاوتی دارند. علاوه بر این، رفتار تعدادی از سیستمهای آن اکسایش-کاهش مانند رفتار اسیدهای چندپروتونی است. مثلاً، دو نیم‌واکنش زیر را در نظر بگیرید:



منحنی برای تیتراسیون V^{2+} با یک عامل اکسندۀ قوی مانند پرمنگنات دو نقطهٔ عطف دارد. اولی مربوط به اکسایش V^{2+} به VO^{2+} و دومی مربوط به اکسایش VO^{2+} به $V(OH)^{3+}$. اکسایش مرحله‌ای مولیدن (III)، ابتدا به حالت اکسایش +۵ و سپس به حالت +۶ مثال متداول دیگری از این نوع است. در اینجا، مجدداً، شکستهای رضایتبخشی در منحنیها به وجود می‌آید، زیرا تفاوت در پتانسیلهای استاندارد نیم‌واکنشهای مربوط حدود ۰.۴ V است.

در صورتی که تفاوت در پتانسیلهای استاندارد به حد کافی بزرگ باشد، به دست آوردن منحنیهای تیتراسیون برای هر یک از این نوع واکنشها مشکل نخواهد بود. مثالی از این نوع تیتراسیون محلولی از یونهای آهن (II) و تیتان (III) با پتاسیم پرمنگنات است. پتانسیلهای استاندارد عبارت‌اند از:



افزایشهای اولیهٔ پرمنگنات توسط یونهای سہلتر اکسیدشوندهٔ تیتان (III) مصرف می‌شوند. مادام که غلظت قابل توجهی از این گونه در محلول حضور دارد، پتانسیل سیستم نمی‌تواند به حد کافی بزرگ شود تا غلظت یونهای آهن (II) را به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر دهد. بنابراین، نقاط لازم برای رسم قسمت اول منحنی تیتراسیون را می‌توان با جایگزین کردن غلظتهای استوکیومتری تیتان (III) و تیتان (IV) در معادلهٔ زیر به دست آورد:

$$E = +0.99 - 0.0592 \log \frac{[Ti^{3+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2}$$

بنابراین، برای تمام اهداف عملی، قسمت اول این منحنی مشابه منحنی تیتراسیون یون تیتان (III) به تنهایی خواهد بود. بعد از نقطهٔ هم‌ارزی اول، محلول حاوی هم یونهای آهن (II) و هم آهن (III) با غلظتهای قابل توجه است و بنابراین نقاط روی منحنی را می‌توان به راحتی از رابطهٔ زیر به دست آورد:

$$E = E_{Fe^{2+}}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

در این ناحیه و بعد از نقطهٔ هم‌ارزی دوم، منحنی اساساً مشابه منحنی تیتراسیون یون آهن (II) به تنهایی است. این محاسبات تنها پتانسیل در نقطهٔ هم‌ارزی اول را مشخص نمی‌سازد. راه مناسب برای تخمین مقدار آن جمع کردن معادله‌های ترنسٔت برای پتانسیلهای آهن (II) و تیتان (III) است. از آنجا که پتانسیل الکتروود برای دو سیستم در حالت تعادل یکی است، بنابراین می‌توان نوشت:

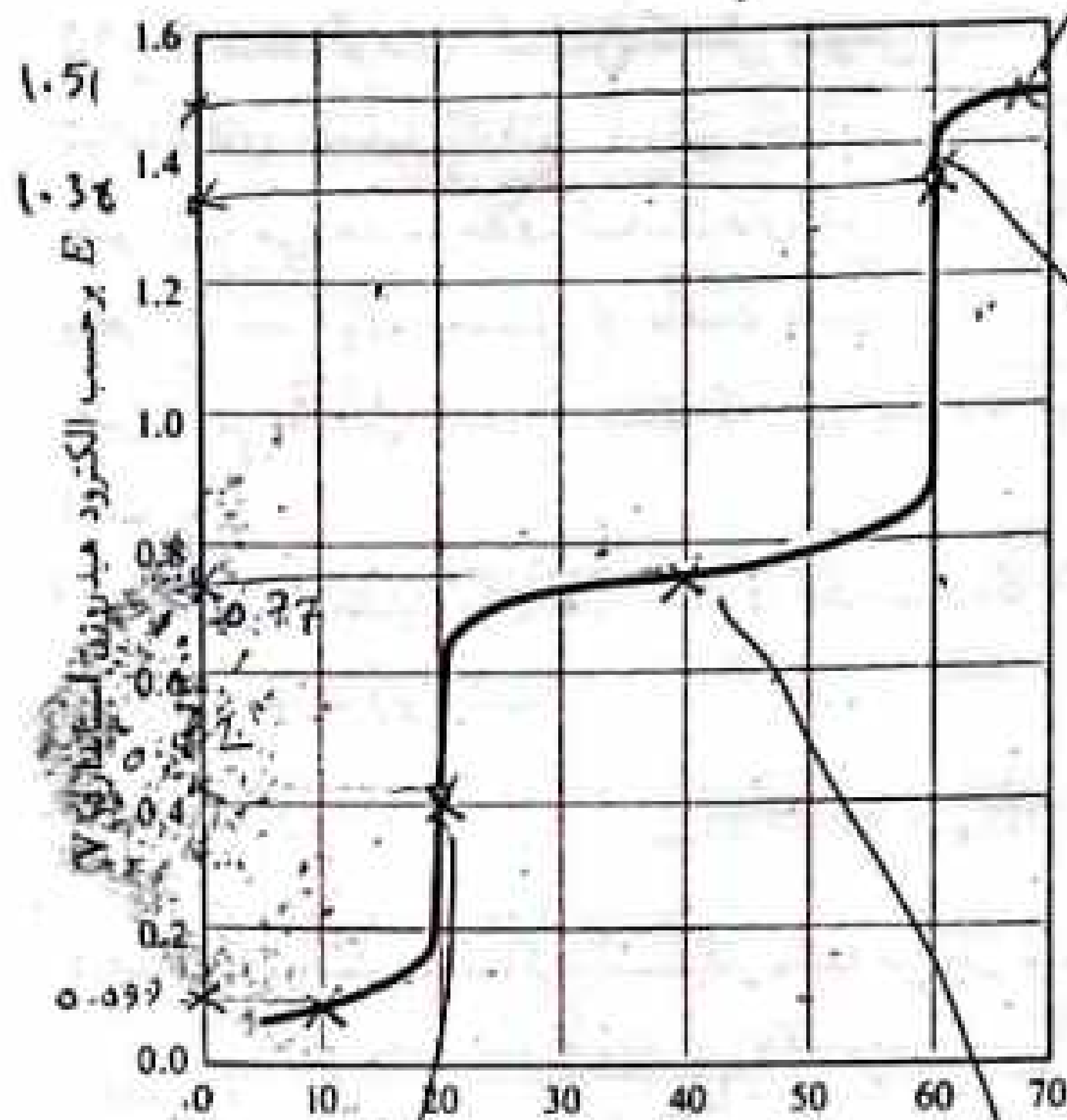
$$2E = +0.99 + 0.771 - 0.0592 \log \frac{[Ti^{3+}][Fe^{2+}]}{[TiO^{2+}][Fe^{3+}][H^+]^2}$$

$$\frac{0.1 \times 50}{70}$$

$$E = 0.426$$

$$70 - 20 = 50$$

نظریه تیتراسیونهای اکسایش/کاهش ۴۴۵



$$60 - 20 = 40$$

$$40 - 20 = 20$$

شکل ۴-۱۵ منحنی تیتراسیون ۵۰ ml ۰.۰۵۰۰ M Ti^{2+} از محلولی که نسبت به Fe^{2+} ۰.۰۲۰۰ M است با و نسبت به Fe^{2+} ۰.۰۲۰۰ M است با $KMnO_4$ ۰.۰۵۰۰ M غلظت H^+ طی تیتراسیون ۱ M است.

یونهای آهن (III) و تیتان (III) به مقدار مساوی و کوچکی در نتیجه تعادل زیر حضور دارند:



بنابراین، می توان نوشت:

$$[Fe^{3+}] = [Ti^{2+}]$$

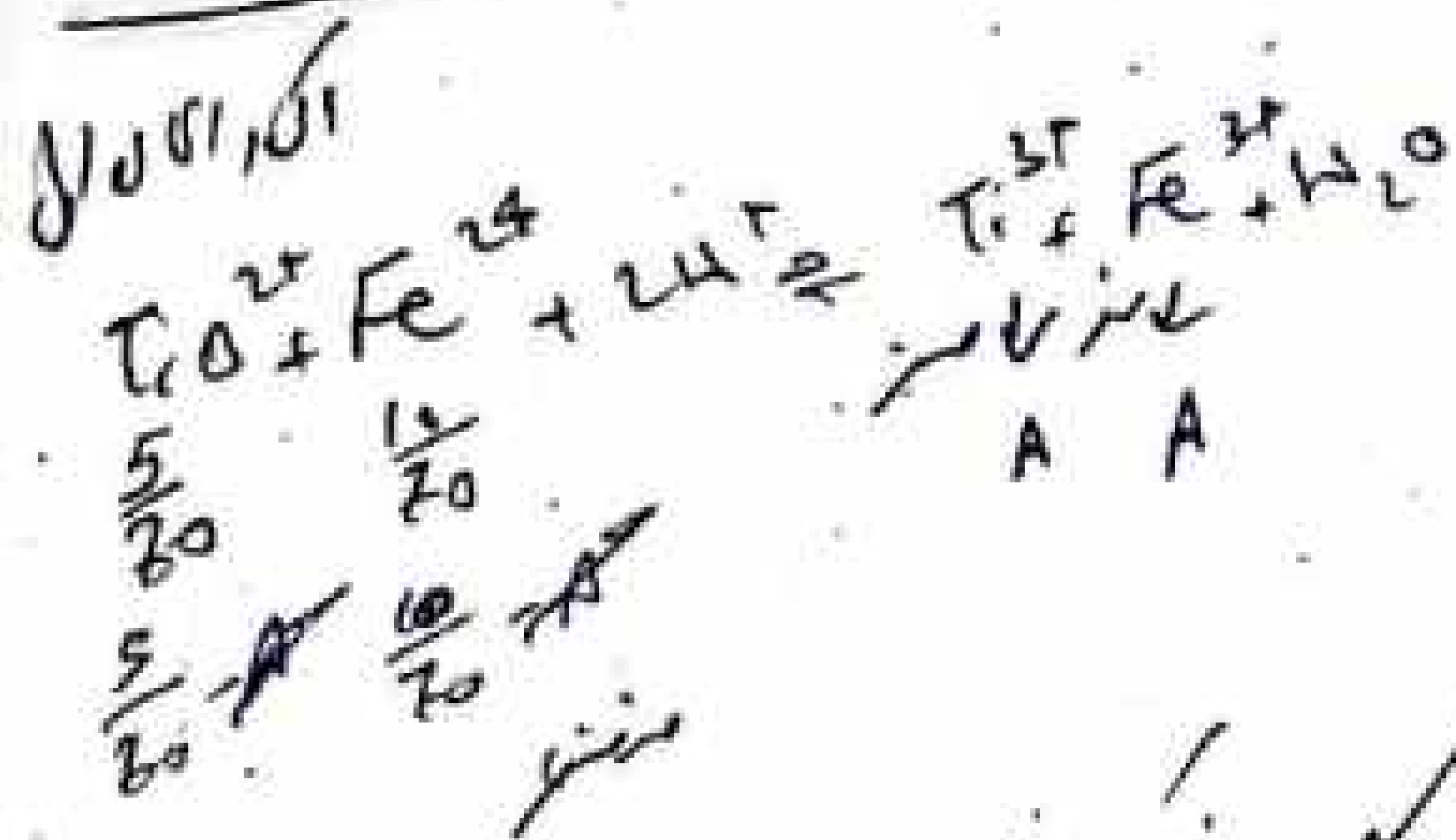
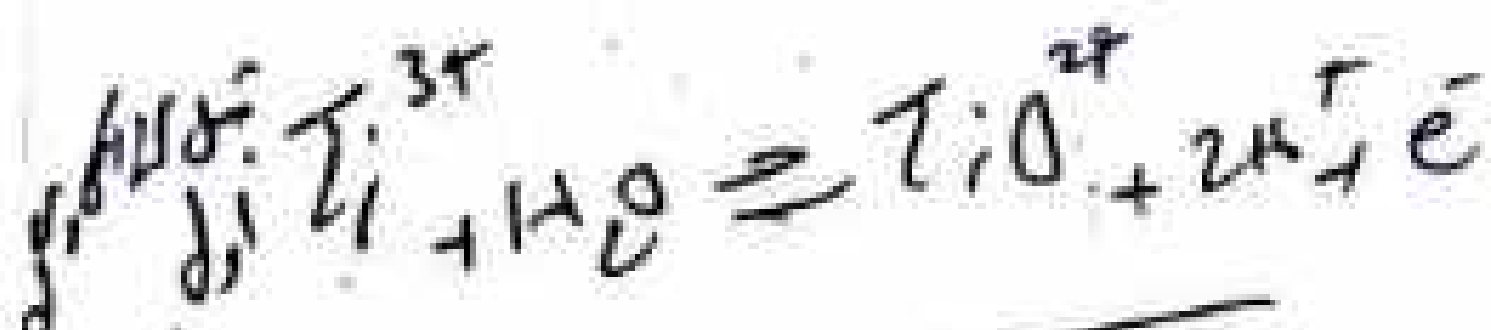
با جایگزینی این تساوی در معادله بالا برای پتانسیل خواهیم داشت:

$$E = \frac{+0.87}{2} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2}$$

در نهایت، در صورتی که فرض کنیم $[Fe^{3+}]$ و $[TiO^{2+}]$ اساساً برابر با غلظت تجزیه‌ای آنها باشند، پتانسیل نقطه هم‌ارزی را می توان محاسبه کرد:
منحنی برای مخلوطی از یونهای آهن (II) و تیتان (III) که با محلول پرمنگنات استاندارد تیترا شده است در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است.

۱۵ ج شناساگرهای اکسایش/کاهش

دو نوع شناساگر برای به دست آوردن نقطه پایانی تیتراسیونهای اکسایش/کاهش به کار گرفته می شود: شناساگرهای اکسایش-کاهش عمومی و شناساگرهای ویژه.



نسبت مساوی
عکس مساوی

تغییر رنگ برای شناساگرهای اکسایش-کاهش عمومی تنها به پتانسیل سیستم بستگی دارد.

۱۵-ج-۱ شناساگرهای اکسایش-کاهش عمومی شناساگرهای اکسایش/کاهش عمومی اجسامی هستند که بر اثر اکسید یا کاهش شدن تغییر رنگ می‌دهند. برخلاف شناساگرهای ویژه، تغییر رنگ شناساگرهای اکسایش-کاهش واقعی تا حد زیادی مستقل از ماهیت شیمیایی آنالیت و تیتران است و در مقابل به تغییرات در پتانسیل الکترود سیستم که طی پیشرفت تیتراسیون صورت می‌گیرد وابسته است.

نیم‌واکنش مسئول برای تغییر رنگ در یک شناساگر اکسایش/کاهش عمومی نوعی را می‌توان به صورت زیر نوشت:



در صورتی که واکنش شناساگر برگشت پذیر باشد، می‌توان نوشت:

$$E = E'_{\text{In}} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \quad (10-15)$$

به طور کلی، تغییر از رنگ شکل اکسید شناساگر به شکل کاهش آن به تغییری در حدود ۱۰۰ در نسبت غلظت واکنش دهنده‌ها نیاز دارد؛ یعنی تغییر رنگ هنگامی مشاهده می‌شود که

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \leq \frac{1}{10}$$

به

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \geq 10$$

تغییر کند. تغییر پتانسیل مورد نیاز برای ایجاد تغییر رنگ کامل یک شناساگر عمومی نوعی را می‌توان با جایگزین کردن این مقادیر در معادله ۱۰-۱۵ به دست آورد:

$$E = E'_{\text{In}} \pm \frac{0.0592}{n}$$

این معادله نشان می‌دهد که یک شناساگر عمومی نوعی هنگامی یک تغییر رنگ آشکارپذیر نشان می‌دهد که تیتران باعث شود تا پتانسیل سیستم از $E'_{\text{In}} + 0.0592/n$ به $E'_{\text{In}} - 0.0592/n$ یا حدود $V (0.118/n)$ جابه‌جا شود. برای اکثر شناساگرها $n = 2$ و بنابراین تغییری در حدود $V 0.059$ کافی است.

پتانسیل تغییر رنگ تعدادی از شناساگرهای اکسایش-کاهش در جدول ۱۵-۲ آمده است. توجه کنید شناساگرهایی که در هر گستره پتانسیل مورد نظر تا حدود $V 0.25$ عمل می‌کنند موجودند. ساختار و واکنشهای چند شناساگری که در جدول آمده است در بندهای زیر بررسی می‌شود.

پروتونها در کاهش بسیاری از شناساگرها درگیرند و بنابراین گستره پتانسیلی که در آن تغییر رنگ صورت می‌گیرد (پتانسیل تغییر رنگ) اغلب به pH وابسته است.

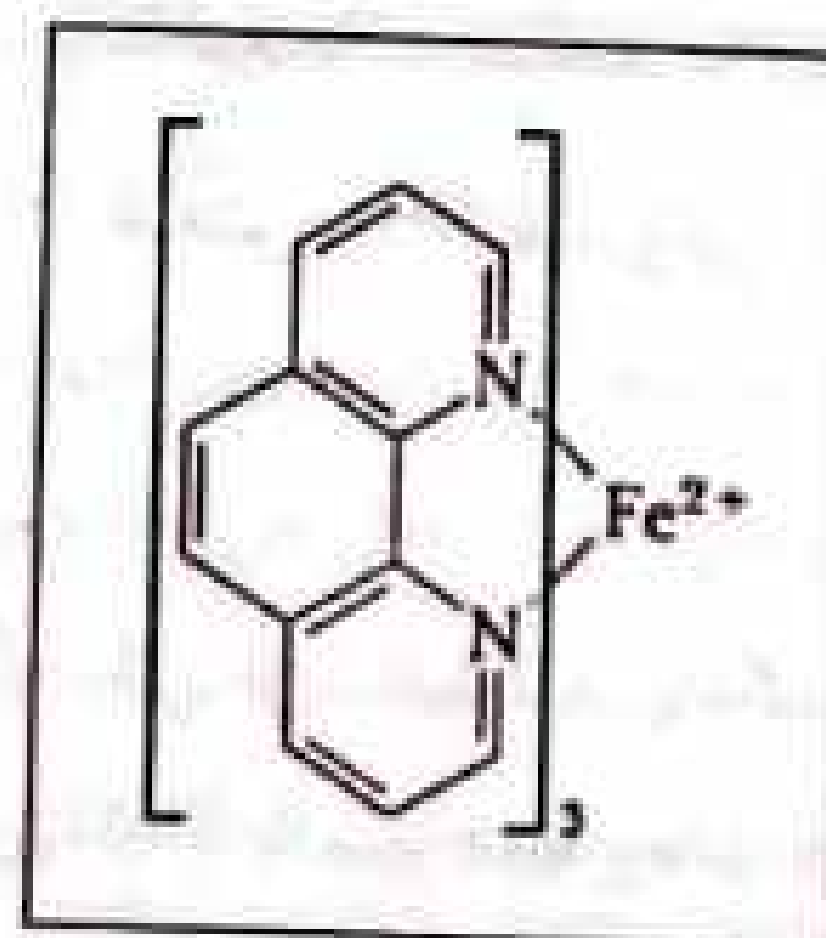
جدول ۱۵-۲ شناساگرهای اکسایش/کاهش عمومی برگزیده.*

شناساگر	رنگ		پتانسیل تغییر رنگ، V	شرایط
	اکسیده	کاهیده		
کمپلکس ۵-نیترو-۱،۱۰- فنانترولین آهن (II)	آبی کم رنگ	قرمز بنفش	+۱٫۲۵	۱ M H ₂ SO ₄
۲،۳-دی فنیل آمین دی کرومکسیلیک اسید	آبی بنفش	بی رنگ	+۱٫۱۲	۱۰ M H ₂ SO ₄ - ۷
کمپلکس ۱،۱۰- فنانترولین آهن (II)	آبی کم رنگ	قرمز	+۱٫۱۱	۱ M H ₂ SO ₄
اریوگلوکسین A	آبی قرمز	زرد سبز	+۰٫۹۸	۰٫۵ M H ₂ SO ₄
دی فنیل آمین سولفونیک اسید	قرمز بنفش	بی رنگ	+۰٫۸۵	اسید رقیق
دی فنیل آمین	بنفش	بی رنگ	+۰٫۷۶	اسید رقیق
p-تانوکسی چریزیدین	زرد	قرمز	+۰٫۷۶	اسید رقیق
آبی متیلن	آبی	بی رنگ	+۰٫۵۳	اسید ۱ M
ایندیگو تراسولفونات	آبی	بی رنگ	+۰٫۳۶	اسید ۱ M
فتوسافرانین	قرمز	بی رنگ	+۰٫۲۸	اسید ۱ M

* داده‌ها از مرجع ۱ گرفته شده است.

کمپلکسهای آهن(II) با ارتوفنانترولینها

دسته‌ای از ترکیبات آلی به نام ۱،۱۰-فنانترولینها (یا ارتوفنانترولینها) کمپلکسهای پایداری با آهن(II) و برخی یونهای دیگر تشکیل می‌دهند. ترکیب مادر، یک زوج اتم نیترژن در چنان موقعیتی دارد که هر اتم می‌تواند یک پیوند کووالانسی با یون آهن(II) تشکیل دهد. سه مولکول ارتوفنانترولین با هر یون آهن ترکیب می‌شود و کمپلکسی با ساختار زیر به دست می‌دهد:

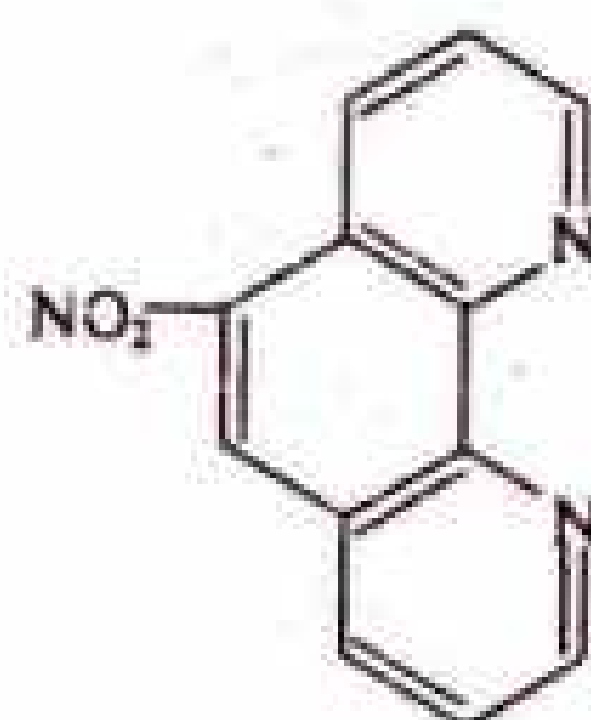


این کمپلکس که گاهی «فرویین» نامیده می‌شود به صورت $(\text{Phen})_2\text{Fe}^{2+}$ نوشته می‌شود. آهن کمپلکس‌شده در فرویین متحمل واکنش اکسایش/کاهش برگشت‌پذیر می‌شود که به صورت زیر است:



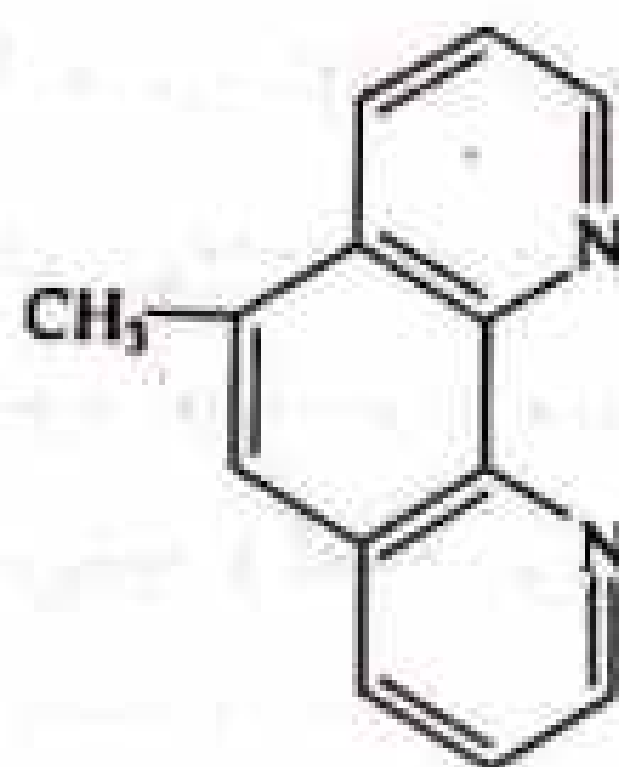
در عمل، رنگ شکل اکسیده به‌حدی ناچیز است که آشکار نمی‌شود و تغییر رنگ همراه با این کاهش از تقریباً بی‌رنگ به قرمز خواهد بود. به علت تفاوت در شدت رنگ، نقطه پایانی هنگامی مشخص می‌شود که تنها حدود ۱۰٪ شناساگر در شکل آهن (II) است. بنابراین پتانسیل تغییر رنگ حدود $+1.1 \text{ V}$ در سولفوریک اسید ۱ M است.

از تمامی شناساگرهای اکسایش/کاهش، فرویین تقریباً یک جسم ایده‌آل است. این جسم به سهولت و به‌طور برگشت‌پذیر واکنش می‌کند، تغییر رنگ مشخصی تولید می‌نماید و محلولهای آن پایداری و به سهولت تهیه می‌شوند. برخلاف بسیاری از شناساگرها، شکل اکسیده فرویین تا حد زیادی نسبت به عوامل اکسنده قوی بی‌اثر است. فرویین در دماهای بالای 60°C تجزیه می‌شود.



۵-نیترو-۱۰،۱-فنانترولین

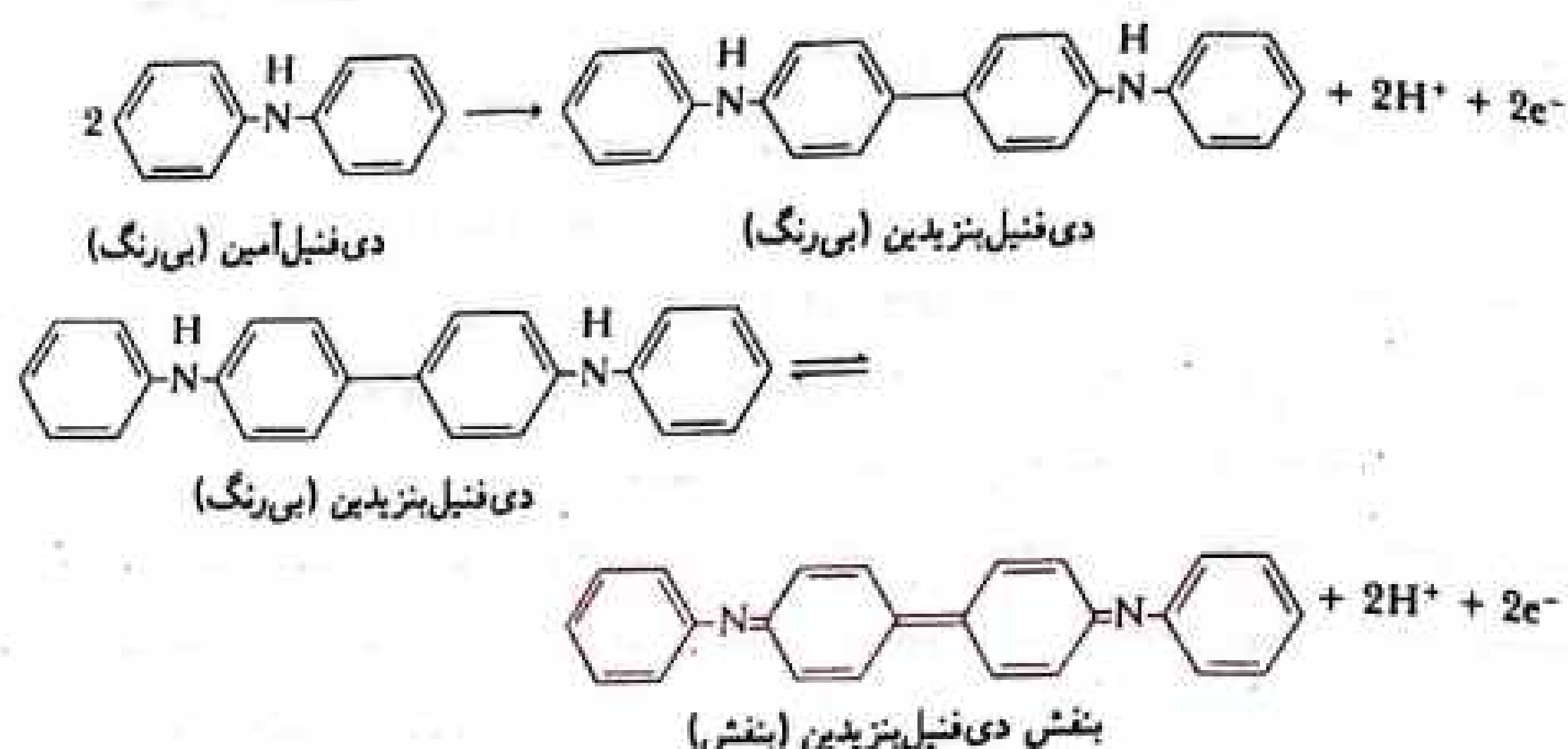
تعدادی از فنانترولینهای استخلافی برای خواص شناساگری آنها بررسی و مانند ترکیب مادر مفید تشخیص داده شده‌اند. در بین این ترکیبات، مشتقات ۵-نیترو و ۵-متیل قابل توجه‌اند و به ترتیب پتانسیلها تغییر رنگی در $+1.25 \text{ V}$ و $+1.02 \text{ V}$ دارند.



۵-متیل-۱۰،۱-فنانترولین

دی‌فنیل‌آمین و مشتقات آن

دی‌فنیل‌آمین، $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ ، را که یکی از شناساگرهای اکسایش-کاهش اولیه بود، کتاب در سال ۱۹۲۴ برای تیتراسیون آهن (II) با پتاسیم دی‌کرومات به‌کار برد. دی‌فنیل‌آمین در حضور عامل اکسنده قوی متحمل واکنشهای زیر می‌شود:

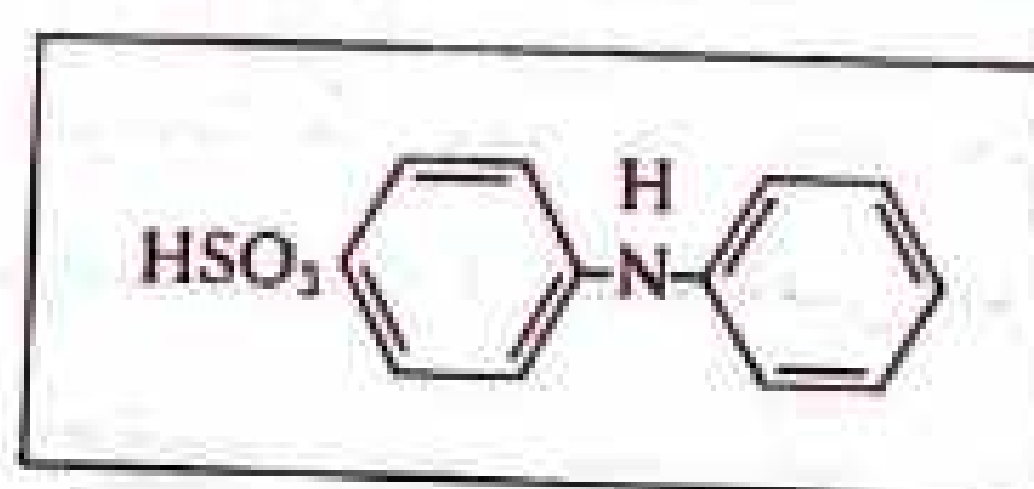


واکنش اولی برگشت ناپذیر است، ولی واکنش دومی می تواند برگشت کند و واکنش واقعی شناساگر است.

پتانسیل کاهش برای واکنش دوم حدود $V = 0.76 \text{ V}$ است. علی رغم این واقعیت که یونهای هیدروژن در معادله ظاهر می شود، ولی تغییر در قدرت اسیدی اثر کمی روی بزرگی این پتانسیل دارد، زیرا محصول رنگی یک گونه پروتون دار است.

دی فنیل آمین انحلال پذیری کمی در آب دارد و محلولهای شناساگر را باید در سولفوریک اسید غلیظ تهیه کرد. به علاوه، شناساگر را نمی توان در محلولهای حاوی یون تنگستن به کار برد که محصول واکنش را رسوب می دهد. یونهای جیوه (II) نیز به علت بازداشتن واکنش شناساگر مزاحم اند.

مشتق سولفونیک اسید دی فنیل آمین که ساختار زیر را دارد:



تحت تأثیر این عوامل قرار نمی گیرد. نمک سدیم یا باریم این اسید برای تهیه محلولهای آبی شناساگر به کار می رود که اساساً مانند ترکیب مادر رفتار می کند. با این حال، تغییر رنگ تا حدی تیزتر است و از بی رنگ به سبز و سپس به بنفش تند خواهد بود. پتانسیل تغییر رنگ حدود $V = 0.8 \text{ V}$ است و مجدداً مستقل از غلظت اسید خواهد بود. مشتق سولفونیک اسید امروزه به طور گسترده ای در تیتراسیونهای اکسایش-کاهش به کار گرفته می شود.

دی فنیل بنزیدین که ماده واسطه در اکسایش دی فنیل آمین است در واکنشهای اکسایش-کاهش دقیقاً مانند دی فنیل آمین عمل می کند، ولی عامل اکسنده کمتری مصرف خواهد کرد. متأسفانه، انحلال پذیری کم دی فنیل بنزیدین در آب و در سولفوریک اسید کاربرد گسترده آن را محدود کرده است. به طوری که انتظار می رود، مشتق سولفونیک اسید دی فنیل بنزیدین شناساگر مناسبی است.

محلول نشاسته/ید

نشاسته که کمپلکسی آبی با یون تری یدید تشکیل می‌دهد به عنوان شناساگر ویژه به طور گسترده‌ای در واکنشهای اکسایش/کاهش شامل ید به عنوان اکسنده یا یون یدید به عنوان کاهنده به کار گرفته می‌شود. محلول نشاسته حاوی مقدار کمی یون تری یدید یا یدید نیز می‌تواند به عنوان یک شناساگر اکسایش-کاهش واقعی عمل کند. در حضور عامل اکسنده اضافی، نسبت غلظت ید به یدید بالاست و به محلول رنگ آبی می‌دهد. از طرف دیگر، در حضور عامل کاهنده اضافی یون یدید غالب است و رنگ آبی حضور ندارد. سیستم شناساگر در تیتراسیون بسیاری از عوامل کاهنده با عوامل اکسنده مختلفی از بی‌رنگ به آبی تغییر می‌کند. این تغییر رنگ کاملاً مستقل از ترکیب شیمیایی واکنش‌دهنده‌هاست و تنها به پتانسیل سیستم در نقطه هم‌ارزی وابسته است.

انتخاب شناساگر اکسایش-کاهش

با توجه به شکل ۱۵-۳ واضح است که تمامی شناساگرهای در جدول ۱۵-۲ بجزاولی و آخری را می‌توان با واکنشگر A به کار برد. در مقابل، با واکنشگر D، تنها ایندیگو تتراسولفونات باید به کار گرفته شود. تغییر در پتانسیل با واکنشگر E بسیار کم است تا بتواند به طور رضایتبخش با یک شناساگر آشکارسازی شود.

۱۵-ج-۲ شناساگرهای ویژه

احتمالاً معروفترین شناساگر ویژه نشاسته است که یک کمپلکس آبی سیاه با یون تری یدید تشکیل می‌دهد. این کمپلکس نقطه پایانی تیتراسیون را علامت می‌دهد که در آن ید تولید یا مصرف می‌شود.

شناساگر ویژه دیگر پتاسیم تیوسیانات است که مثلاً می‌تواند در تیتراسیون آهن(III) با محلولهای تیتان(III) سولفات به کار برده شود. نقطه پایانی شامل ناپدید شدن رنگ قرمز کمپلکس آهن(III)/تیوسیانات است که در نتیجه کاهش قابل توجه در غلظت آهن(III) در نقطه هم‌ارزی حاصل می‌شود.

۱۵د نقطه پایانی پتانسیل سنجی

نقطه پایانی برای بسیاری از تیتراسیونهای اکسایش/کاهش به سهولت با استفاده از محلول آنالیت به صورت قسمتی از سلول زیر مشاهده می‌شود:



با اندازه‌گیری پتانسیل این سلول طی تیتراسیون، داده‌هایی برای منحنیها مشابه داده‌های نشان داده شده در شکل‌های ۱۵-۱ و ۱۵-۲ می‌توان به دست آورد. نقاط پایانی به سهولت از این گونه منحنیها تخمین زده می‌شوند. نقاط پایانی پتانسیل سنجی در فصل ۱۷ به طور مفصل بررسی می‌شوند.

