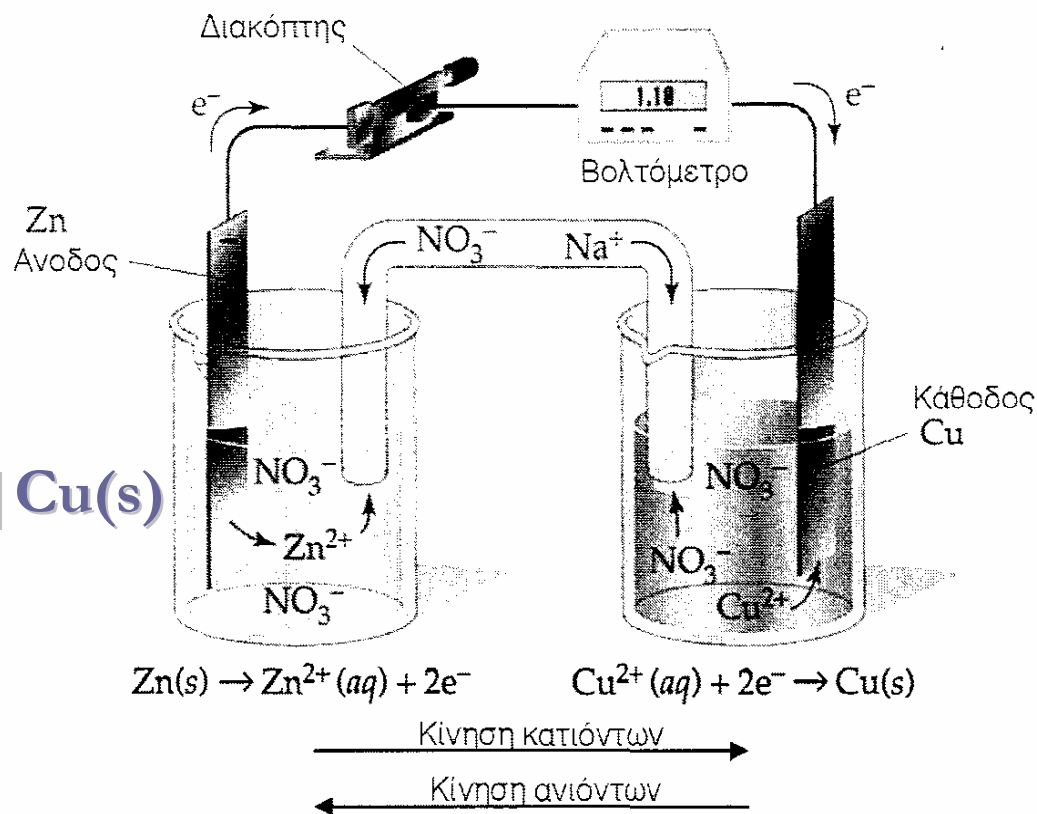


# ΘΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

# Γαλβανικά στοιχεία-Στοιχείο Daniel

- $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{+2} (\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{Cu (s)}$
- $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$  (ημιαντίδραση οξείδωσης)
- $\text{Cu}^{+2} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$  (ημιαντίδραση αναγωγής)



ΣΧΗΜΑ 9.1 Σχηματική απεικόνιση του στοιχείου Daniell.

## Πρότυπο ή κανονικό δυναμικό στοιχείου

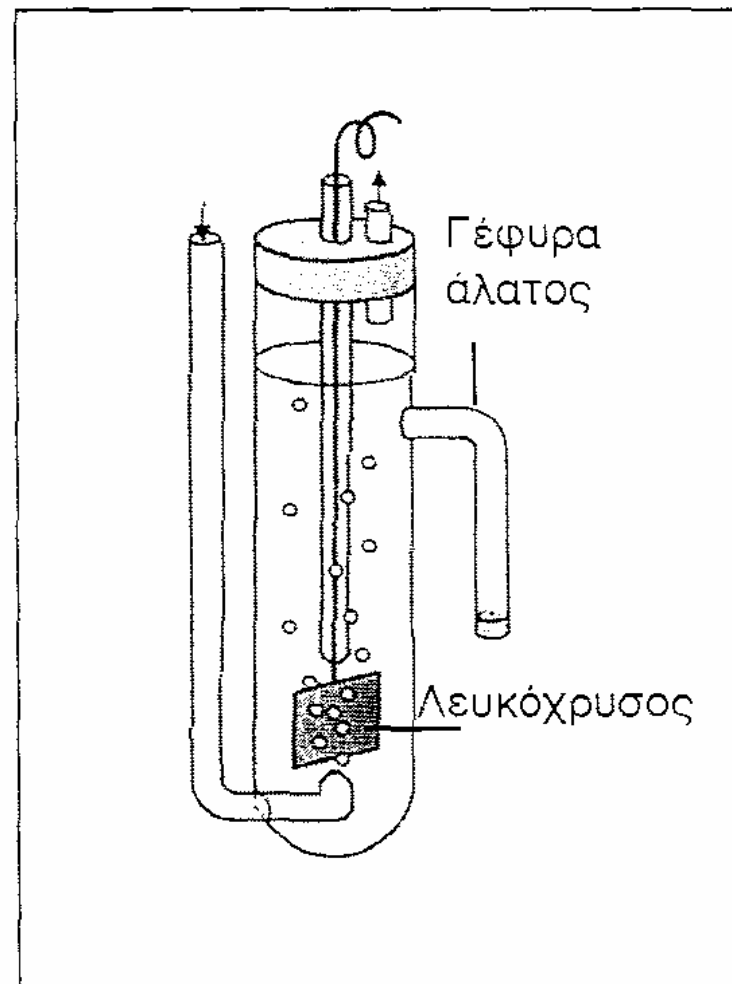
- **Δυναμικό στοιχείου** ονομάζεται η διαφορά δυναμικού στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου, όταν αυτό δε διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα. Το δυναμικό του στοιχείου συμβολίζεται με  $E_{\text{στοιχείου}}$ . Το πρότυπο ή κανονικό δυναμικό του στοιχείου, που συμβολίζεται με  $E^{\circ}_{\text{στοιχείου}}$  αναφέρεται σε πρότυπες (κανονικές) συνθήκες. Πρότυπες συνθήκες:
  - $P = 1 \text{ atm}$  (μόνο για αέρια)
  - $\theta = 25^{\circ}\text{C}$
  - η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι  $1 \text{ M}$  και
  - τα στερεά ή υγρά βρίσκονται στην πιο σταθερή μορφή τους.

Με βάση τα κανονικά δυναμικά των δύο ηλεκτροδίων (ημιστοιχείων) από τα οποία απαρτίζεται το γαλβανικό στοιχείο έχουμε:

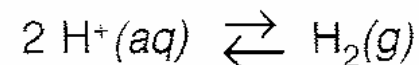
$$E^{\circ}\text{στοιχείου} = E^{\circ}\text{κάθόδου} - E^{\circ}\text{ανόδου}$$

Όπου, η κάθοδος συνδέεται με την ημιαντίδραση αναγωγής και η άνοδος με την ημιαντίδραση οξειδωσης.

# ΠΡΟΤΥΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ



Στο πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου επικρατεί η ισορροπία:



Την αντίδραση αυτή καταλύει ο Pt.

Πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου  $E^\circ$ , ορίζεται το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που προκύπτει από το συνδυασμό του ηλεκτροδίου, με το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, σε πρότυπες συνθήκες ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\theta = 25^\circ \text{ C}$ ,  $C = 1\text{M}$ ).



Στην περίπτωση αυτή έχουμε,  $E^\circ_{\text{στοιχ.}} = E^\circ_{\text{καθόδου}} - E^\circ_{\text{ανόδου}}$   
ή

$$0,76 \text{ V} = 0 - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} \Rightarrow E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ V}$$



Στην περίπτωση αυτή έχουμε,  $E^\circ_{\text{στοιχείου}} = E^\circ_{\text{καθόδου}} - E^\circ_{\text{ανόδου}}$  ή

$$0,34 \text{ V} = E^\circ_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - 0 \Rightarrow E^\circ_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,34 \text{ V}$$

- Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή  $E^{\circ}$  μιας ουσίας, τόσο ισχυρότερα οξειδωτική είναι. Έτσι, με βάση τις τιμές των πρότυπων δυναμικών ηλεκτροδίων, προκύπτει η σειρά οξειδωτικής και αναγωγικής ισχύος των διαφόρων ουσιών.

Με βάση τη τιμή του δυναμικού  $E^\circ$  στοιχείου, του γαλβανικού στοιχείου που αντιστοιχεί στην αντίδραση, μπορεί κανείς να προβλέψει αν μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα η αντίδραση οξειδοαναγωγής:

- Αν  $E^\circ \text{στοιχείου} = E^\circ \text{καθόδου} - E^\circ \text{ανόδου} > 0$ , τότε η αντίδραση συμβαίνει αυθόρμητα από αριστερά προς τα δεξιά, όπως αναγράφεται.
- Αν  $E^\circ \text{στοιχείου} = E^\circ \text{καθόδου} - E^\circ \text{ανόδου} < 0$ , τότε η αντίδραση οξειδοαναγωγής δε συμβαίνει αυθόρμητα.
- Αν  $E^\circ \text{στοιχείου} = E^\circ \text{καθόδου} - E^\circ \text{ανόδου} = 0$  τότε το σύστημα είναι σε χημική ισορροπία.



Η εξίσωση που συσχετίζει το δυναμικό ενός ημιστοιχείου με τη συγκέντρωση των συστατικών του και τη θερμοκρασία είναι γνωστή ως **ΕΞΙΣΩΣΗ NERNST**

# Εξίσωση Nernst :

$n$  Οξειδωτικό +  $n e^- \rightleftharpoons \lambda$  Αναγωγικό

δίνεται από την σχέση:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Αναγωγικό}]^{\lambda}}{[\text{Οξειδωτικό}]^{\kappa}}$$

$E^{\circ}$ : το πρότυπο δυναμικό της ημιαντίδρασης

$R$ : η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$ : η απόλυτη θερμοκρασία,  $\text{K}$

$F$ : η σταθερά Faraday,  $96\,485 \text{ coulombs/eq}$  και

$n$ : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ημιαντίδραση

$\ln$ : ο νεπέριος λογάριθμος =  $2,303 \lg$

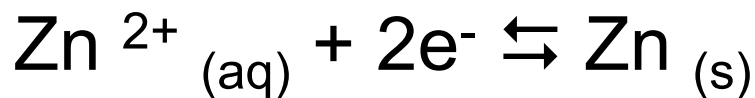
Οι παρενθέσεις αντιπροσωπεύουν τις ενεργότητες των διαλυμένων ουσιών. Στους περισσότερους υπολογισμούς αντί ενεργοτήτων, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε συγκεντρώσεις ή μερικές πιέσεις (αν πρόκειται για αέρια).

- Με αντικατάσταση των τιμών των σταθερών  $R$ ,  $F$ , τη μετατροπή του νεπέριου λογάριθμου σε δεκαδικό και σε θερμοκρασία  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , καταλήγουμε:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Αναγωγικό}]^{\lambda}}{[\text{Οξειδωτικό}]^{\kappa}}$$

## ΑΣΚΗΣΕΙΣ

■ Να γραφτεί η εξίσωση Nerst για την ημιαντίδραση,

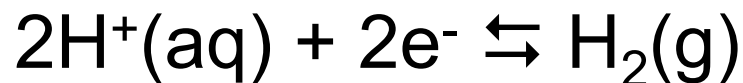


$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[1]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Η ενεργότητα του Zn(s) είναι μοναδιαία, επειδή είναι σε στερεή φάση.

Να γραφτεί η εξίσωση Nerst για την ημιαντίδραση:



$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

όπου,  $P_{\text{H}_2}$  είναι η μερική πίεση του υδρογόνου σε atm στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

## Παράδειγμα 1

Να υπολογιστεί το δυναμικό διαλύματος που περιέχει  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   $10^{-3} \text{ M}$  και  $\text{Cr}^{3+}$   $10^{-2} \text{ M}$  σε pH 2,0. Δίνεται

$$E^{\circ} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} = 1,33 \text{ V}$$

## Λύση

Η ημιαντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι:



Σύμφωνα με την εξίσωση Nerst έχουμε:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{6} \lg \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] * [\text{H}^+]^{14}}$$

Συνεπώς,  $E = 1,06 \text{ V}$

## Παράδειγμα 2

Να υπολογιστεί το δυναμικό διαλύματος που περιέχει  $\text{MnO}_4^-$  0,2 M και  $\text{Mn}^{2+}$   $2 \times 10^{-4}$  M και  $\text{H}^+$  0,1 M. Δίνεται

$$E^{\circ} \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{V}$$

Για μια πλήρη οξειδοαναγωγική αντίδραση της μορφής:  
 $\kappa \text{ Οξειδωτικό}_1 + \lambda \text{ Αναγωγικό}_2 \rightleftharpoons \mu \text{ Αναγωγικό}_1 + \nu \text{ Οξειδωτικό}_2$   
 η εξίσωση Nerst γίνεται:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Αναγωγικό } \acute{o}_1]^{\mu} [\text{Οξειδωτικό } \acute{o}_2]^{\nu}}{[\text{Οξειδωτικό } \acute{o}_1]^{\kappa} [\text{Αναγωγικό } \acute{o}_2]^{\lambda}}$$

Όταν το οξειδοαναγωγικό σύστημα είναι σε ισορροπία, έχουμε  $E=0$  και συνεπώς:

$$E^{\circ} = \frac{0,0592}{n} \log K$$

όπου,

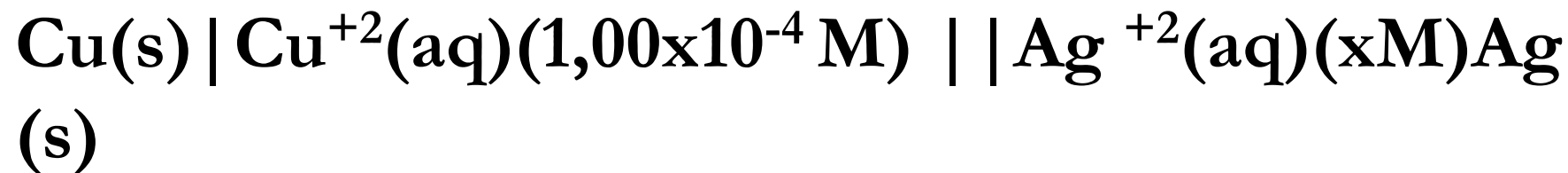
$E^{\circ}$ : το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης (διαφορά των  $E^{\circ}$  των ημιαντιδράσεων).

$n$  : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση και

$K$  : η σταθερά χημικής ισορροπίας.



Το  $E$  του γαλβανικού στοιχείου



είναι  $+0,362\text{V}$ . Ποια είναι η  $[\text{Ag}^{+2}]$  στο ηλεκτρόδιο του  $\text{Ag}$ ; ( $E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = +0,337\text{V}$ ,  $E^\circ_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0,7994\text{V}$ )

# ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

## ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΕΙΣ


Για να χρησιμοποιηθεί μια οξειδοαναγωγική αντίδραση στην ογκομετρική ανάλυση, θα πρέπει να πληροί τις προϋποθέσεις που ήδη αναφέρθηκαν:

- Έτσι, θα πρέπει η αντίδραση οξειδοαναγωγής να είναι ποσοτική. Κατά κανόνα μια αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι ποσοτική όταν  $E^{\circ}_{\text{στοιχείου}}$  είναι μεγαλύτερο του 0,5 V.
- Επιπλέον, η αντίδραση θα πρέπει να είναι ταχεία.
  - σε ιοντικά συστήματα είναι κατά κανόνα ταχείες (άμεση ογκομέτρηση).
  - κατά τον προσδιορισμό των περισσότερων οργανικών ενώσεων, οι αντιδράσεις είναι συνήθως βραδείες (οπισθοογκομέτρηση).

## Καθορισμός του ΤΣ

- α. Γραφικά, με ποτενσιομετρική καταγραφή της καμπύλης ογκομετρήσεως.
- β. Από την αλλαγή του χρώματος του τιτλοδότη ή της ογκομετρούμενης ουσίας (π.χ. ογκομετρήσεις με  $\text{MnO}_4^-$ ).
- γ. Με χρήση δεικτών:
  - ειδικοί ή εκλεκτικοί δείκτες (π.χ. άμυλο με πρότυπο δ/μα ιωδίου σχηματίζει κυανό έγχρωμο σύμπλοκο)
  - οξειδοαναγωγικοί δείκτες (π.χ. φερροΐνη)

## Οξειδοαναγωγικοί δείκτες

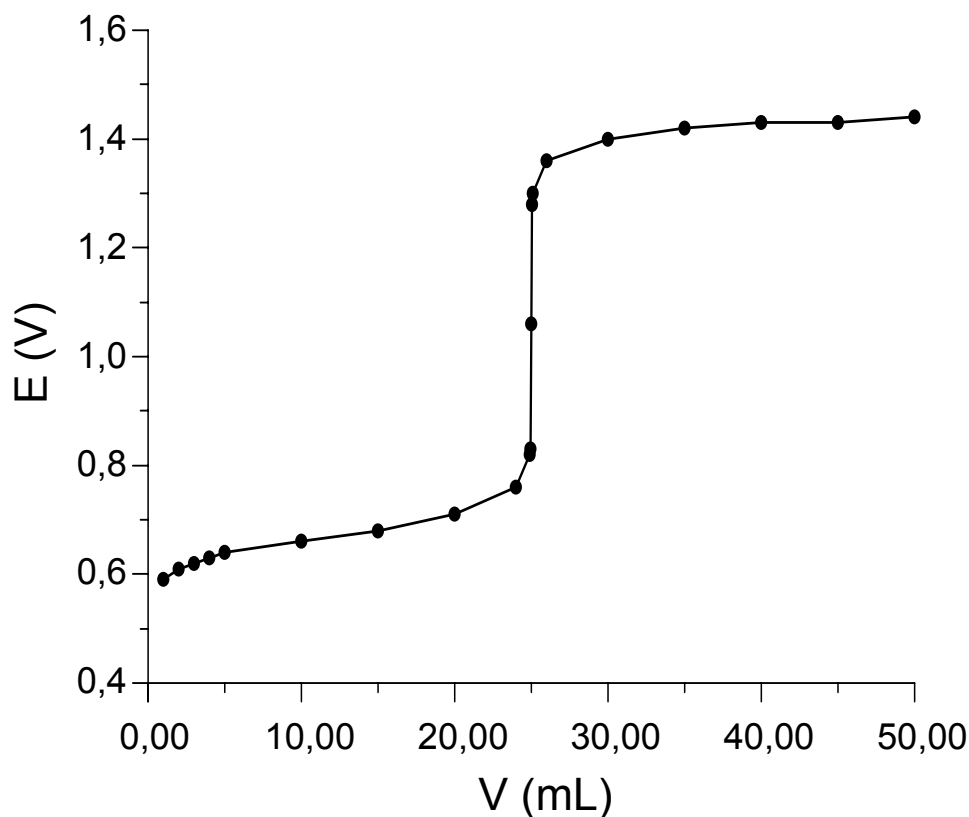
- Δοξ + n e  Δαν
- Χρώμα 1 Χρώμα 2
- $[\Delta_{οξ}]/[\Delta_{αν}] \geq 10$   $[\Delta_{οξ}]/[\Delta_{αν}] \leq 0,1$

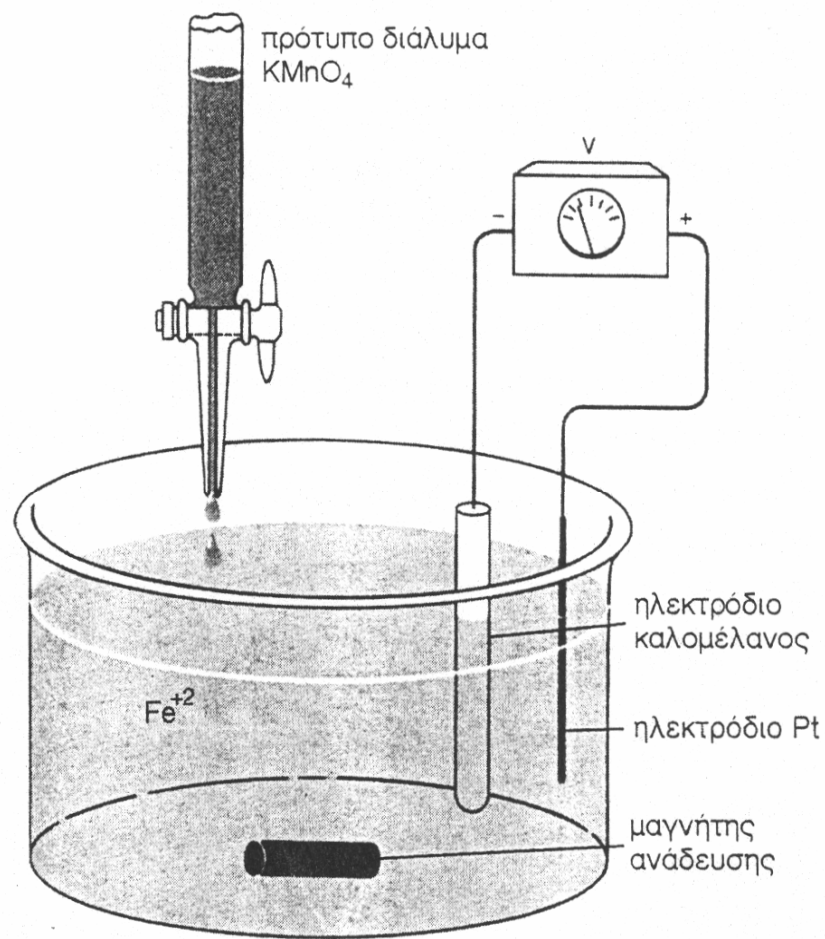
το δυναμικό του συστήματος δίνεται από την εξίσωση Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\Delta_{αν}]}{[\Delta_{οξ}]}$$

# ΚΑΜΠΥΛΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

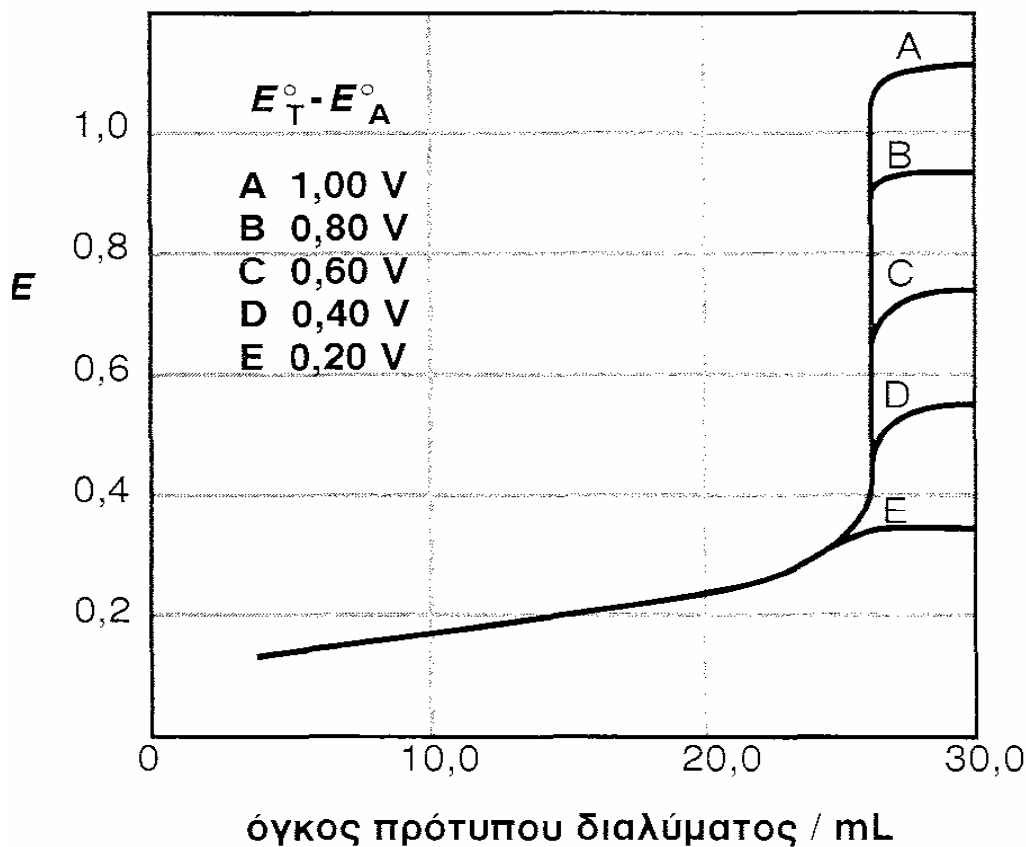
- Οι καμπύλες ογκομετρήσεως απεικονίζουν τη μεταβολή του δυναμικού ηλεκτροδίου ενός διαλύματος,  $E$ , συναρτήσει του όγκου του τιτλοδότη





Ποτενσιομετρική διάταξη για τον ογκομετρικό προσδιορισμό του  $\text{Fe}^{2+}$  με πρότυπο διάλυμα  $\text{KMnO}_4$ .

# ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

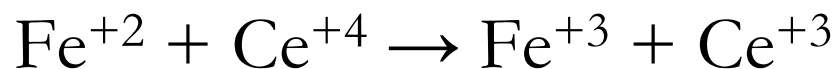


Επίδραση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του πρότυπου δυναμικού του τιτλοδότη ( $E_T^0$ ) και του αντίστοιχου διαλύματος που προσδιορίζεται ( $E_A^0$ ) στη μορφή της καμπύλης ογκομέτρησης.

## ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Να υπολογιστεί το δυναμικό ηλεκτροδίου Pt εμβαπτισμένου σε δ/μα (δυναμικό δ/τος), κατά την ογκομέτρηση 100 ml  $\text{Fe}^{+2}$  0,100M με πρότυπο δ/μα  $\text{Ce}^{+4}$  0,100 M μετά την προσθήκη α. 10,00 ml  $\text{Ce}^{+4}$ , β. 50,0 ml, γ. 100 ml, δ. 200 ml. Δίνονται:

$E^{\circ} \text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} = 0,771 \text{ V}$  και  $E^{\circ} \text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3} = 1,61 \text{ V}$ .



$$E^{\circ} = E^{\circ} \text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3} - E^{\circ} \text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} = 1,61 - 0,771 = \underline{\underline{0,839 > 0,5V}}$$



## Α. πριν το ισοδύναμο σημείο (π.χ. 10 ml)

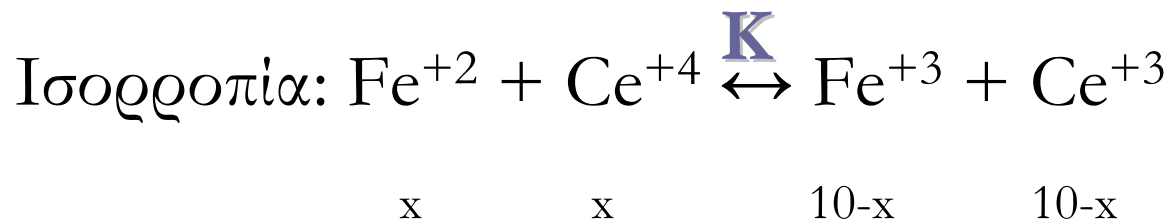
	$Fe^{+2} + Ce^{+4} \rightarrow Fe^{+3} + Ce^{+3}$			
Αρχικά mmol	10,0	1,0		
Αντιδρούν	1,0	1,0		
Παράγονται			1,0	1,0
Τέλος	9,0		1,0	1,0

$$E = E^o - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[Fe + 2]}{[Fe + 3]} =$$

$$= 0,771 - 0,05916 \log((9,00 / 110) / (1 / 110)) = 0,715V$$

B. στο ισοδύναμο σημείο (προσθήκη 100 ml  $\text{Ce}^{+4}$ )

	$\text{Fe}^{+2} + \text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{Ce}^{+3}$			
Αρχικά mmol	10,0	10,0		
Αντιδρούν	10,0	10,0		
Παράγονται			10,0	10,0
Τέλος	-	-	10,0	10,0



$$K = \frac{(10-x)(10-x)}{x^2} = \frac{100}{x^2}$$

$$E^o = \frac{0,0592}{n} \log K$$

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

Γ. Μετά το ισοδύναμο σημείο (προσθήκη 200 ml  $Ce^{+4}$ )

	$Fe^{+2} + Ce^{+4} \rightarrow Fe^{+3} + Ce^{+3}$			
Αρχικά mmol	10,0	20,0		
Αντιδρούν	10,0	20,0		
Παράγονται			10,0	10,0
Τέλος	-	10,00	10,0	10,0

$$E = E^o - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[Ce + 3]}{[Ce + 4]} =$$

$$= 1,61 - 0,05916 \log((10,00 / 200) / (10 / 200)) = 1,61V$$

# Οξειδωτικά/Αναγωγικά μέσα-Οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις

## ■ 1. Υπερμαγγανικό κάλιο ( $\text{KMnO}_4$ )-Μαγγανιομετρία

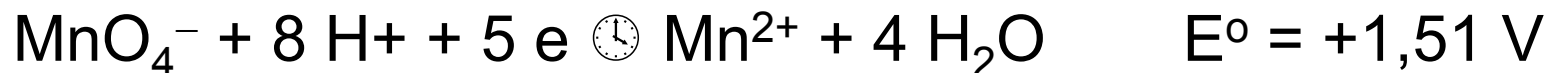
Το  $\text{KMnO}_4$  είναι ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο και το διάλυμά του χρησιμεύει ως δείκτης καθώς μικρή περίσσειά του χρωματίζει το ογκομετρούμενο διάλυμα ρόδινο.

Η τιτλοδότηση των διαλυμάτων  $\text{KMnO}_4$  γίνεται με πρότυπες ουσίες  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , με σημαντικότερη αυτών το  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



- Ανάλογα με τις συνθήκες και κυρίως την οξύτητα του διαλύματος τα  $\text{MnO}_4^-$  ανάγονται προς διάφορα προϊόντα κατά τις αντιδράσεις:

- **Ισχυρώς όξινα διαλύματα ( $[\text{H}^+] > 0,5 \text{ M}$ )**



- Ασθενώς όξινα, ουδέτερα, ασθενώς αλκαλικά διαλύματα (pH 2-12)



- Ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα ( $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$ )



## ■ 2. Διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ )/Χρωμιομετρία

Το  $K_2Cr_2O_7$  δεν είναι εξίσου ισχυρό οξειδωτικό μέσο με το  $KMnO_4$ , πολλές αντιδράσεις του είναι βραδείες και το διάλυμά του δεν χρησιμεύει ως δείκτης καθώς το πορτοκαλί χρώμα του δεν είναι αρκετά έντονο. Είναι όμως δυνατή η παρασκευή πρωτογενούς πρότυπου διαλύματος  $K_2Cr_2O_7$ , και τα διαλύματά του είναι σταθερά ακόμη και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες.

Σε ισχυρώς όξινα διαλύματα τα  $Cr_2O_7^{2-}$  ανάγονται προς  $Cr^{3+}$  κατά την αντίδραση:



ενώ σε αλκαλικά διαλύματα μετατρέπονται στα αμελητέας οξειδωτικής ισχύος  $CrO_4^{2-}$  κατά την αντίδραση:



### ■ 3. Δημήτριο (IV)

Το  $Ce(IV)$  είναι ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο. Το διάλυμά του δεν χρησιμεύει ως δείκτης καθώς η χρωματική αλλαγή μεταξύ των δύο μορφών του (κίτρινο προς άχρωμο) δεν είναι σαφής. Παρουσιάζει σειρά πλεονεκτημάτων έναντι των άλλων οξειδωτικών μέσων, για αυτό και η χρήση του είναι αρκετά διαδεδομένη.

## ■ 4. Ιώδιο – Ιωδιομετρία/Ιωδομετρία

Η οξειδωτική ισχύς του ιωδίου είναι πολύ μικρότερη αυτής των προαναφερθέντων οξειδωτικών. Η εξίσωση της ημιαντιδράσεως αναγωγής του  $I_2$  είναι:



Η ενδιάμεση τιμή του κανονικού δυναμικού αναγωγής του ζεύγους  $I_2^-/I^-$  επιτρέπει τόσο άμεσους προσδιορισμούς αναγωγικών με πρότυπο διάλυμα ιωδίου (ιωδιομετρία) όσο και έμμεσους προσδιορισμούς οξειδωτικών μετά από αντίδραση με περίσσεια  $I^-$  και ογκομέτρηση του παραγομένου ιωδίου με πρότυπο διάλυμα αναγωγικού (ιωδομετρία).



- Το  $I_2$  παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό, διαλύεται όμως άφθονα σε υδατικά διαλύματα  $I^-$  (KI), λόγω σχηματισμού  $I_3^-$  κατά την αντίδραση:



• Σε αλκαλικό περιβάλλον αυτοοξειδοαναγωγή

Οι γενικές μορφές των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά τους προσδιορισμούς με χρήση του ζεύγους  $I_3^-/I^-$  είναι οι ακόλουθες:

