

## ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ II

**Θέμα ασκήσεως:** Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση, προσδιορισμός κανονικού δυναμικού ηλεκτροδίου, πειραματική επαλήθευση της εξίσωσης Nernst.

**Αρχή μεθόδου:** Μετρείται η ΗΕΔ γαλβανικού στοιχείου αποτελούμενου από ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής (Redox)

**Θεωρία :** (ΣΗΜ. Για την κατανόηση της ασκήσεως αυτής είναι απαραίτητη η μελέτη της θεωρίας της ασκήσεως Γαλβανικά I).

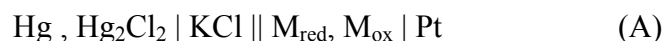
Ο χαρακτηρισμός «ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής» είναι προφανές ότι αφορά όλα τα ηλεκτρόδια, εφ' όσον όταν λειτουργεί ένα γαλβανικό στοιχείο υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια. Έχει όμως επικρατήσει να αποκαλούνται με αυτή ειδικά την ονομασία, ηλεκτρόδια τα οποία αποτελούνται από αδρανές μέταλλο (π.χ. Pt, Au) το οποίο είναι βυθισμένο σε διάλυμα ιόντων σε δύο καταστάσεις σθένους (π.χ.  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ).

Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες εφαρμογές είναι οι τιτλοδοτήσεις. Στην περίπτωση των οξειδοαναγωγικών τιτλοδοτήσεων, τα ιόντα στα οποία είναι αντιστρεπτό το ηλεκτρόδιο μετρήσεως βρίσκονται μέσα στο διάλυμα.

Η αντίδραση

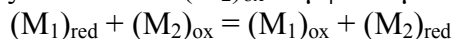


προϋποθέτει ότι τα ζεύγη  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  και  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ , βρίσκονται στο διάλυμα και το πρώτο ζεύγος οδηγεί στην εμφάνιση ενός δυναμικού  $E_{\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}}$ , ενώ το δεύτερο ζεύγος στην εμφάνιση ενός δυναμικού  $E_{\text{Cu}^{+2}, \text{Cu}^{+}}$ , στο ίδιο ηλεκτρόδιο. Εάν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το ηλεκτρόδιο καλομέλανος, ένα στοιχείο της μορφής αυτής θα παριστάνεται



όπου  $\text{M}_{\text{red}}$  και  $\text{M}_{\text{ox}}$  η ανηγμένη και οξειδωμένη μορφή του ιόντος.

Κατά την τιτλοδότηση βρίσκεται αρχικά στο διάλυμα το ιόν με την ανηγμένη μορφή  $(\text{M}_1)_{\text{red}}$  και προστίθεται ένα οξειδωτικό ιόν  $(\text{M}_2)_{\text{ox}}$  σύμφωνα με το σχήμα



Η αντίδραση θεωρείται τόσο ταχεία ώστε σε κάθε στάδιο να έχει αποκατασταθεί η ισορροπία. Εφ' όσον μόνο ένα δυναμικό εκδηλώνεται στο ηλεκτρόδιο Pt, τότε από την εξίσωση Nernst προκύπτει ότι

$$\frac{a_{(\text{M}_1)_{\text{ox}}}}{a_{(\text{M}_1)_{\text{red}}}} = \frac{a_{(\text{M}_2)_{\text{ox}}}}{a_{(\text{M}_2)_{\text{red}}}}$$

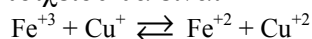
Εάν στην εξίσωση (1) θεωρηθεί η τιτλοδότηση των ιόντων  $\text{Cu}^{+}$  από τα ιόντα  $\text{Fe}^{+3}$  η πορεία της τιτλοδοτήσεως μπορεί να ερευνηθεί θεωρώντας τις δύο ημιαντιδράσεις



και



Η συνολική αντίδραση του στοιχείου θα είναι



έχουμε οξείδωση του  $\text{Cu}^{+}$  από τα ιόντα  $\text{Fe}^{+3}$  (το οποίο προστίθεται κατά την τιτλοδότηση). Στο ηλεκτρόδιο Pt θα εκδηλώνονται τα δυναμικά των συστημάτων  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  και  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+}$  και θα ισχύουν οι εξισώσεις

$$E_{\text{Cu}^{+2}, \text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{+2}, \text{Cu}^+}^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Cu}^+}} \quad (2)$$

$$E_{\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}} = E_{\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}}^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+3}}}{a_{\text{Fe}^{+2}}} \quad (3)$$

Εάν παρατηρήσουμε το διάγραμμα της τιτλοδοτήσεως θεωρώντας γενικά την οξειδωμένη μορφή ως (ox) και την ανηγμένη ως (red), η ΗΕΔ του στοιχείου θα εκφράζεται ως:

$$E_c = E_c^* + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (4)$$

και μπορεί να ερμηνευθεί ως εξής:

Αρχικά το δυναμικό του ηλεκτροδίου Pt θα είναι χαρακτηριστικό του ζεύγους  $\text{Cu}^{+2}, \text{Cu}^+$  και θα μεταβάλλεται σύμφωνα με την εξίσωση 2. Στο ΙΣ, όπου πρακτικά όλος ο  $\text{Cu}^+$  θα έχει οξειδωθεί, το δυναμικό θα μεταβληθεί απότομα μέχρι να φθάσει στην περιοχή δυναμικού που χαρακτηρίζει το ζεύγος  $\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$  (εξ. 3). Οι τιμές από το σημείο αυτό και έπειτα θα ακολουθούν την εξίσωση όπως και στην προηγούμενη περίπτωση. Για να είναι σαφές το ΙΣ, θα πρέπει τα δυναμικά των δύο συστημάτων που παίρνουν μέρος στην τιτλοδότηση να διαφέρουν αρκετά ώστε η μεταβολή να είναι έντονη. Στο ΙΣ τα δυναμικά έχουν εξισωθεί και από τις εξισώσεις 2 και 3 προκύπτει

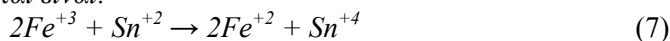
$$E_c^* = E_{\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}}^* - E_{\text{Cu}^{+2}, \text{Cu}^+}^* = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+3}} a_{\text{Cu}^+}}{a_{\text{Fe}^{+2}} a_{\text{Cu}^{+2}}} \quad (5)$$

ο λογαριθμικός όρος αποτελεί την σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως,

$$\ln K = \frac{FE_c^*}{RT} \quad (6)$$

*Παράδειγμα:* Κατά την τιτλοδότηση διαλύματος  $\text{Fe}^{+3}$  με διάλυμα  $\text{Sn}^{+2}$  (σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$ ), να υπολογισθεί η σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως οξειδοαναγωγής του συστήματος. Δίνονται τα κανονικά δυναμικά των συστημάτων που εμφανίζονται στο πείραμα.  $E_{\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}}^* = +0.771 \text{ V}$  και  $E_{\text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2}}^* = +0.150 \text{ V}$

Απάντηση: Η αντίδραση που γίνεται είναι:



$$E_c^* = E_{\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}}^* - E_{\text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2}}^* = 0.771 - 0.150 = 0.620 \text{ V}$$

όπου  $z = 2$ , άρα

$$\log K = \frac{zE_c^*}{0.05916 \text{ V}} = \frac{2 \times 0.620}{0.05916} \text{ V} = 21 \Rightarrow K = 10^{21}$$

### Μετρήσεις

Οι μετρήσεις τις οποίες θα πραγματοποιήσετε στο εργαστήριο έχουν σκοπό να επαληθεύσουν τον νόμο του Nernst (πείραμα Α) και να προσδιορίσουν την περιεκτικότητα ενός δείγματος με οξειδοαναγωγική ογκομέτρηση (πείραμα Γ). Όλες οι μετρήσεις αφορούν ιόντα  $\text{Fe}^{3+}$  και  $\text{Fe}^{2+}$ . Τα διαλύματα των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  οξειδώνονται εύκολα από τον αέρα και για να επαληθευθεί ο νόμος του Nernst πρέπει να γίνει προσδιορισμός της ποσότητας του  $\text{Fe}^{2+}$  που έχει μετατραπεί σε  $\text{Fe}^{3+}$  με άλλη οξειδοαναγωγική ογκομέτρηση (πείραμα Β).

**Πείραμα Α. Πειραματική επαλήθευση της εξίσωσης Nernst. Προσδιορισμός κανονικού δυναμικού αδρανούς μετάλλου σε οξειδοαναγωγικό σύστημα.**

Το γαλβανικό στοιχείο είναι



ή



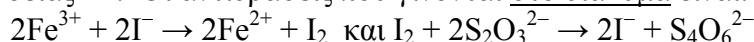
α) Σε ποτήρι ζέσεως 150 mL τίθενται 50 mL διαλύματος 0.01 M  $\text{Fe}^{3+}$ . Προστίθενται από προχοΐδα των 50 mL οι εξής ποσότητες διαλύματος 0.01 M  $\text{Fe}^{2+}$ : 1, 2, 2, 5, 5, 5, 10, 10, 10 mL.

Μετά από κάθε προσθήκη μετρείται το δυναμικό, ενώ το διάλυμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση.

β) Επαναλαμβάνεται η αυτή εργασία θέτοντας στο ποτήρι ζέσεως 50 mL 0.01 M  $\text{Fe}^{2+}$ , ενώ από την προχοΐδα προστίθενται οι ίδιες ποσότητες, όπως στο στάδιο (α), διαλύματος 0.01 M  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Πείραμα Β. Προσδιορισμός περιεκτικότητας  $\text{Fe}^{3+}$  στο διάλυμα  $\text{FeSO}_4$ .**

Η ποσότης  $\text{Fe}^{3+}$  που υπάρχει στο διάλυμα του  $\text{Fe}^{2+}$  προσδιορίζεται με προσθήκη  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  παρουσία περίσσειας KI. Οι αντιδράσεις που γίνονται στο διάλυμα είναι:



Κατά την πορεία της τιτλοδοτήσεως σχηματίζονται τα στοιχεία:

- (i)  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}_{\text{κορεσμ.}} | \text{I}_2, \text{I}^- | \text{Pt}$  (πριν το ΙΣ)  
 (ii)  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}_{\text{κορεσμ.}} | \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-} | \text{Pt}$  (μετά το ΙΣ)

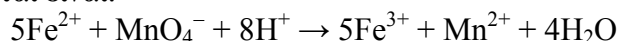
*(αντίστοιχα στοιχεία σχηματίζονται και με το ηλεκτρόδιο αναφοράς αργύρου-χλωριούχου αργύρου)* Οι καμπύλες του σχ. I απεικονίζουν τις περιοχές που επικρατούν τα δυναμικά των στοιχείων αυτών.

Σε ποτήρι ζέσεως των 150 mL τίθενται 50 mL  $\text{Fe}^{2+}$  0.01 M, 20 mL HCl 0.1 M και περίπου 3 g KI. Το διάλυμα αναδεύεται συνέχεια ενώ προστίθενται από την προχοΐδα ποσότητες  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.01 N ανά 0.1 mL. Μετά από κάθε προσθήκη μετρείται το δυναμικό.

**ΠΡΟΣΟΧΗ:** Όταν αποχρωματισθεί το διάλυμα οι προσθήκες δεν πρέπει να σταματούν, αλλά να συνεχίζονται για τουλάχιστον δέκα ακόμη τιμές.

**Πείραμα Γ: Προσδιορισμός  $\text{Fe}^{2+}$  με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση.**

Η αντίδραση που γίνεται είναι:



Κατά την πορεία της τιτλοδοτήσεως σχηματίζονται τα εξής στοιχεία:

- (i)  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}_{\text{κορεσμ.}} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$  (πριν το ΙΣ)  
 (ii)  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}_{\text{κορεσμ.}} | \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} | \text{Pt}$  (μετά το ΙΣ)

*(αντίστοιχα στοιχεία σχηματίζονται και με το ηλεκτρόδιο αναφοράς αργύρου-χλωριούχου αργύρου)*

Οι καμπύλες του Σχ. II (σελ. 23) απεικονίζουν τις περιοχές όπου επικρατούν τα δυναμικά των στοιχείων αυτών.

Δείγμα αγνώστου συγκεντρώσεως  $\text{Fe}^{2+}$  αραιώνεται μέχρι όγκου 250 mL. Σε ποτήρι ζέσεως τοποθετούνται 50 mL του αραιωμένου διαλύματος και προστίθενται 10 mL διαλύματος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10%.

Από την προχοΐδα προστίθεται διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  0.1 N ανά 0.1 mL υπό συνεχή ανάδευση και μετρείται το δυναμικό. Οι μετρήσεις συνεχίζονται μέχρι χρωματισμού του διαλύματος και το πείραμα τερματίζεται μετά τη λήψη 10 επί πλέον τιμών.

**ΠΡΟΣΟΧΗ: Όταν χρωματισθεί το διάλυμα οι προσθήκες δεν πρέπει να σταματούν αλλά να συνεχίζονται για τουλάχιστον δέκα ακόμη τιμές.**

Τιμές δυναμικών των ηλεκτροδίων αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

$$\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}(\text{κορεσμ.}) \quad E = 0.2420 - 7.60 \times 10^{-4} (\theta - 25) \text{ V}$$

$$\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl} \quad E = 0.2250 - 7.44 \times 10^{-4} (\theta - 25) \text{ V}$$

**Υπολογισμοί -αποτελέσματα.**

**Πειράματα Α και Β.**

1. Αναφέρονται οι αντιδράσεις που γίνονται σε κάθε ηλεκτρόδιο καθώς και η συνολική αντίδραση του στοιχείου για κάθε περίπτωση των πειραμάτων Α και Β.

2. Εκφράζεται η εξίσωση Nernst για το σύστημα από την  $E_C = E_{\text{redox}} - E_{\text{ref}}$  ως

$$E_C = \left( E_{\text{Pt,Fe}^{+3},\text{Fe}^{+2}}^* - E_{\text{ref}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} \quad \text{για το πείραμα Α και αντίστοιχα για τις}$$

περιπτώσεις των άλλων στοιχείων.

3. Συμπληρώνεται ο πίνακας Ι από τις τιμές του πειράματος Β.

4. Σχεδιάζεται η γραφική παράσταση  $E_C = f(V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})$  και προσδιορίζεται γραφικά ο όγκος  $V_e$  στο ισοδύναμο σημείο της ογκομετρήσεως. Υπολογίζεται το κλάσμα  $\delta = V_e/V_0$ , όπου  $V_0$  ο όγκος το δείγματος που ογκομετρήθηκε. Συμπεραίνουμε ότι το διάλυμα του  $\text{FeSO}_4$  έχει συγκέντρωση  $\text{Fe}^{2+}$  μειωμένη κατά  $\delta$  από την ονομαστική, δηλ.  $[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{FeSO}_4} (1-\delta)$ , ενώ περιέχει  $\text{Fe}^{3+}$  σε συγκέντρωση  $[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{FeSO}_4} \delta$ .

5. Τοποθετούνται στον Πίνακα ΙΙ τα δεδομένα του πειράματος Α και υπολογίζονται οι πραγματικές ποσότητες και αναλογίες των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  σύμφωνα με την διόρθωση από την ογκομέτρηση του πειράματος Β.

6. Σχεδιάζεται η γραφική παράσταση  $E_C = f\left(\frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}\right)$  με όλες τις τιμές των σταδίων (α)

και (β) του πειράματος Α στο ίδιο διάγραμμα.

7. Σχεδιάζεται η γραφική παράσταση  $E_C = f\left(\log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}\right)$  με όλες τις μετρήσεις σε

αντιστοιχία προς την εξίσωση  $E_C = \left( E_{\text{Pt,Fe}^{+3},\text{Fe}^{+2}}^* - E_{\text{ref}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$ . Η τεταγμένη επί

την αρχή δίνει  $E_C^* = E_{\text{Pt,Fe}^{+3},\text{Fe}^{+2}}^* - E_{\text{ref}}$  από όπου υπολογίζεται η τιμή  $E^*$  του ηλεκτροδίου  $\text{Pt},(\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2})$ , ενώ η κλίση της ευθείας συγκρίνεται με την αναμενόμενη στη θερμοκρασία του πειράματος.

**Πείραμα Γ. Προσδιορισμός άγνωστης ποσότητας  $\text{Fe}^{+2}$  με οξειδοαναγωγική τιτλοδότηση.**

1. Αναφέρονται οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων.

2. Αναφέρονται τα στοιχεία που σχηματίζονται κατά την πορεία της τιτλοδοτήσεως.

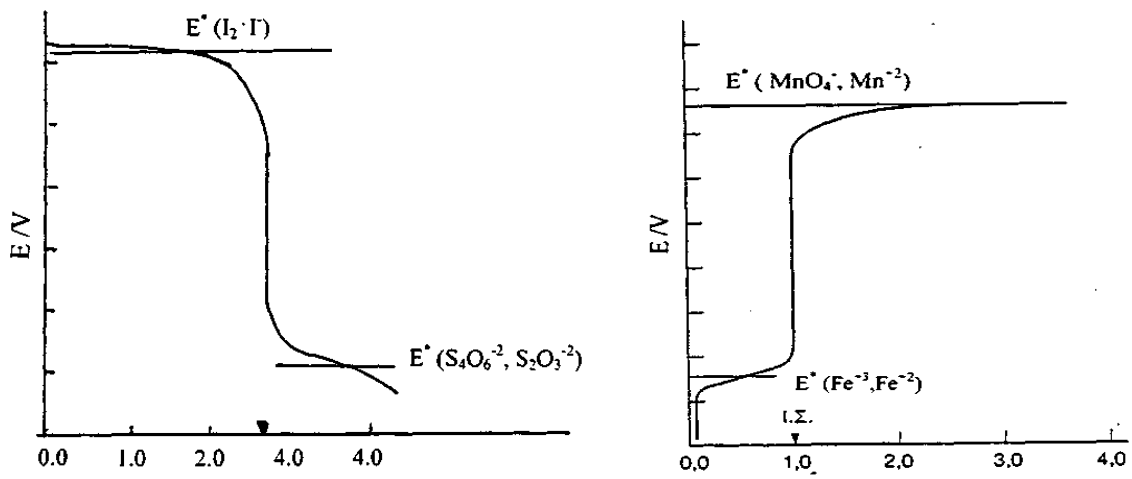
- Σχεδιάζεται η γραφική παράσταση  $E_C = f(V_{\text{MnO}_4^-})$ .
- Υπολογίζεται η ποσότητα  $\text{Fe}^{+2}$  που έχει δοθεί, εκφραζόμενη σε mL 0.1 N  $\text{Fe}^{+2}$ .
- Ερμηνεύεται η μορφή του διαγράμματος.

Πίνακας I	
V (mL) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$E_C$ (mV)
0.0	
0.1	
0.2	
0.3	
0.4	
0.5	

Πίνακας III	
V (mL) $\text{KMnO}_4$	$E_C$ (mV)
0.0	
0.1	
0.2	
0.3	
0.4	
0.5	
0.6	
0.7	

Πίνακας II

$V_{\text{Fe(II)}} \text{ (mL)}$	$V_{\text{Fe(III)}} \text{ (mL)}$	$E_C \text{ (mV)}$	$V_{\text{Fe(II)}}^* \text{ (mL)}$	$V_{\text{Fe(III)}}^* \text{ (mL)}$	$V_{\text{III}}^*/V_{\text{II}}^*$	$\log(V_{\text{III}}^*/V_{\text{II}}^*)$
0	50					
1	50					
3	50					
5	50					
10	50					
15	50					
20	50					
30	50					
40	50					
50	50					
50	0					
50	1					
50	3					
50	5					
50	10					
50	15					
50	20					
50	30					
50	40					
50	50					



Σχήμα I. Καμπύλες οξειδοαναγωγικών τιτλοδοτήσεων αναφερόμενες στους πίνακες I και III.