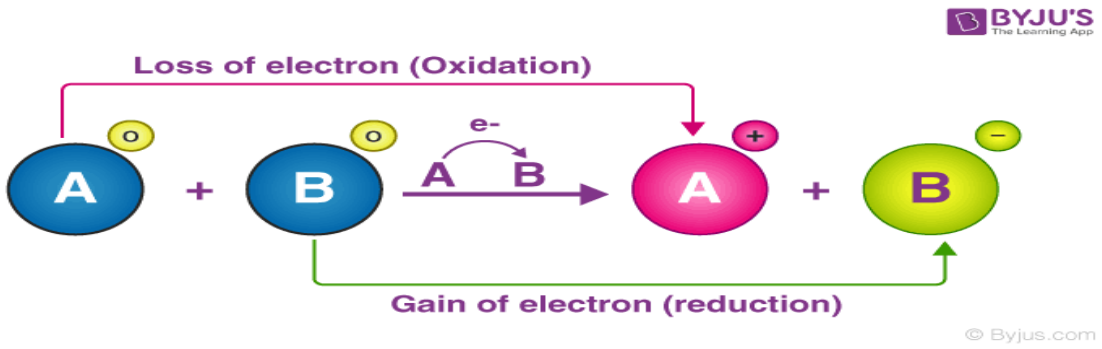
Oxidation-Reduction Titration

تسحيحات الاكسدة – الاختزال



Chemical reactions in which transfer of electrons occurs are known Oxidation reduction reactions (Redox Reactions). More volumetric analytical methods are based upon this type of reactions, such as oxidation-reduction titration.

تسمى التفاعلات الكيميائية التي يحدث فيها انتقال الإلكترونات تدعى بتفاعلات الأكسدة والاختزال. تعتمد العديد من الطرائق التحليلية الحجمية على هذا النوع من التفاعلات ، مثل معايرة او تسحيحات الأكسدة والاختزال.

Oxidation, involves the loss of electrons by the substance, and reduction , the gain of electrons by the substance .

In any oxidation – reduction , the ratio of moles of substance oxidated to moles of substance reduced is identical to the ratio of the number of lost electron from one species to the number of accepted electrons by the other species .

الأكسدة ، تتضمن فقدان الإلكترونات بالمادة ، والاختزال اكتساب الإلكترونات بواسطة المادة. في أي أكسدة - اختزال ، تكون نسبة عدد مولات المادة المؤكسدة إلى عدد مولات المادة المختزلة مطابقة لنسبة عدد الإلكترونات المفقودة من نوع واحد إلى عدد الإلكترونات المكتسبة من قبل الأنواع الأخرى. المادة التي تعاني اكسدة تسلك سلوك عامل مختزل والمادة التي تعاني اختزال تسلك سلوك عامل مؤكسد .

The oxidizing agent is the material having the ability of withdrawing electrons, and is itself reduced.

العامل المؤكسد ؛هو المادة التي لها القابلية على سحب او اكتساب الالكترونات وتعاني من عملية الاختزال .

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

The reducing agent is the material having the ability of loosing electrons , and is itself reduced oxidized.

العامل المختزل: هي المادة التي لها القابلية على منح الالكترونات وتعاني من عملية اكسدة

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e$$

الاكسدة: هي عملية فقدان للالكترونات من قبل الذرات او الجزيئات او الايونات ينتج عنها زيادة في الشحنة الموجبة او نقصان في الشحنة السالبة

الاختزال هي عملية اكتساب للالكترونات من قبل الذرات او الجزيئات او الايونات ينتج عنها نقصان في الشحنة الموجبة او زيادة في الشحنة السالبة

Most of the oxidation –reduction reactions that we shall consider are reversible and needed suitable indicators for detection of end point.

معظم هذه التفاعلات عكسية وتتطلب استخدام دلائل مناسبة للكشف عن نقطة الانتهاء .

Example: when a piece of zinc is immersed in copper solution ($CuSO_4$), separation of an oxidation –reduction reaction into its two component part each part called half-reaction the overall reaction will be.

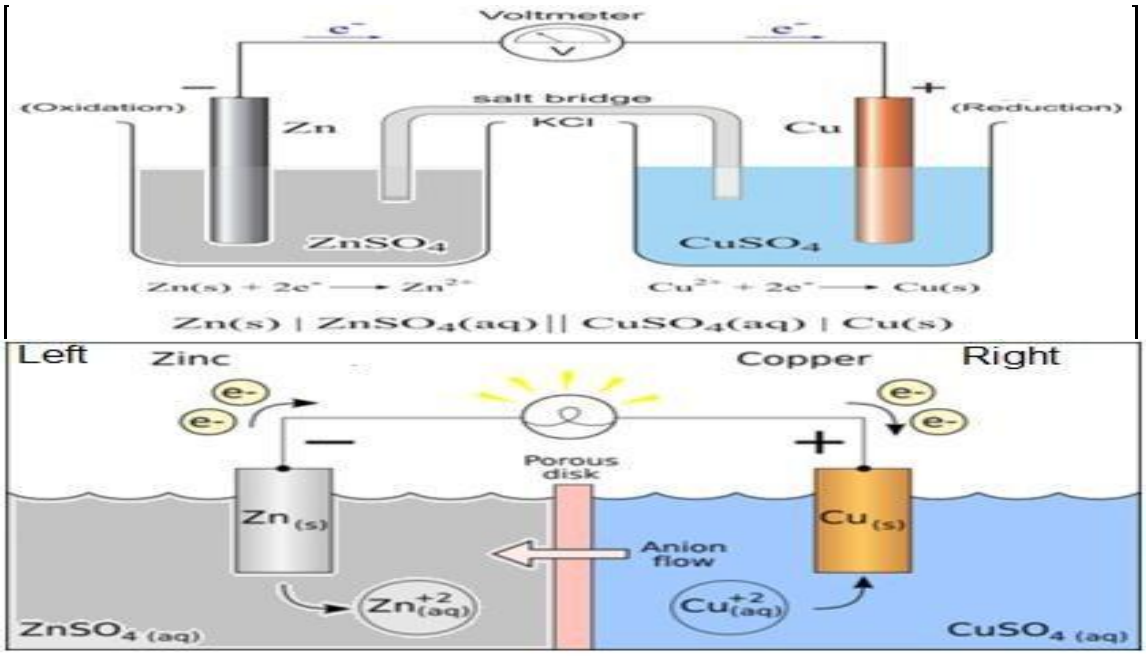
مثال: عندما يتم غمر قطعة من الزنك في محلول كبريتات النحاس ($CuSO_4$) (فأنها سوف تتغطى بطبقة من النحاس ويتكون ايون الزنك (Zn^{+2}) ، يتم فصل تفاعل الأكسدة والاختزال إلى جزئين مكونين ، يسمى كل جزء نصف تفاعل (تفاعل نصف خلية) ليكون التفاعل الكلي.

$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$ Redox reaction

$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ Oxidation

$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ Reduction

ويمكن عمل خلية نموذجية باستخدام جسر ملحي او غشاء مسامي يسمح بانتقال الايونات ، كما في الشكل ادناه :



Other example:

$Zn\ (s) + 2H^+\ (aq) \rightarrow Zn^{2+}\ (aq) + H_2\ (g)$ Redox reaction

$Zn\ (s) \rightarrow Zn^{2+}\ (aq) + 2e^-$ Oxidation

$2H^+\ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2\ (g)$ Reduction

ملاحظة : عملية الاكسدة تحدث على جهة اليسار من الخلية ، اما الاختزال فتحدث على جهة اليمين

Nernst equation معادلة نرنست

يتم رسم منحنيات الاكسدة والاختزال بالاستعانة بمعادلة نرنست ويعبر منحني المعايرة عن التغير في تركيز المادة المراد تعينها وذلك بدلالة المادة القياسية

توضح معادلة نرنست العلاقة بين الجهد والتركيز ، بذلك يمكن تمثيل منحني معايرة الاكسدة والاختزال برسم العلاقة بين ملليلترات المادة القياسية (يمكن ان يكون عاملا مختزلا او مؤكسدا) وقيم الجهد التي تقابل كل اضافة .

ويتم حساب الجهد باستخدام معادلة نرنست التي توضحها العلاقة الاتية :

Consider the reversible reaction: في هذا التفاعل العكسي

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$E = E^{O} - \frac{RT}{nF} ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

E =electrode potential (جهد القطب)

E^0 = the standared electrode potential for each half reaction

E^0 = جهد القطب القياسي لتفاعل النصف

R = the ideal gas constant (8.314 JK^{-1} mol^{-1}) الثابت العام للغازات

T = temperature, K درجة الحرارة المطلقة بالكلفن

n = number of electrons that appears in the half reaction

عدد الالكترونات المنتقلة

F =the faraday number (96.485 coulombs /mole of electron

ln = 2.303 log

At 25 ^{0}C

بعد تحويل ln إلى اللوغارتيم العشري log وتعويض بقيمة ثابت فارادى وثابت الغازات ودرجة الحرارة نحصل على :-

$$E = E° - \frac{0.0592}{n} log \frac{[C]^c[D]}{[A]^a[B]^b}$$ **Nernst equation**

$$E_{cell} = E_{Right} - E_{Left}$$

or: $$E_{cell} = E_{Reduction} - E_{Oxidation}$$

Calculation of Equilibrium Constant: Keq

$E°_{cell} = E°_{Right} - E°_{Left}$

At equilibrium $E°_{cell} = 0$

$$0 = E° - \frac{0.0592}{n} log \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

$$0 = E° - \frac{0.0592}{n} logKeq$$

$$0 = (E°\ Right - E°\ Left) - \frac{0.0592}{n} logKeq$$

$$logKeq = \frac{n(E°\ Right - E°\ Left)}{0.0592}$$

Ex: Calculate the electrode potential for the following Cell if you know $[Br_2(aq)]=0.001M$, $[Br^-]=0.01M$

$Br_{2(aq)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$ $\qquad E° = +1.087$

$$E = E^o - \frac{0.0592}{n} log \frac{[Br^-]^{-2}}{Br_{2(aq)}}$$

$$E = E^o - \frac{0.0592}{2} log \frac{(0.01]^2}{0.001}$$

$$E = 1.087 - \frac{0.0592}{2} log 0.1$$

$$E = 1.117\ V$$

Ex: Calculate Equilibrium Constant for the following Cell

$$E° \text{ Cu} = +0.337 \qquad E° Ag = +0.799$$

$$\mathbf{Cu_{(S)} + 2Ag^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag_{(S)}}$$

$$logKeq = \frac{n(\text{E° Right} - \text{E° Left})}{0.0592}$$

$$logKeq = \frac{2(0.799 - 0.337)}{0.0592}$$

$$logK_{eq} = 15.608$$

$$K_{eq} = 10^{15.608}$$

$$= 4.055 \times 10^{15}$$

ملاحظة مهمة

عند حساب جهد اي خلية يجب اتباع ما يأتي :-

١- معرفة اي الايونين يعاني اختزال والاخر اكسدة .

٢- كتابة معادلة نصفي التفاعل بصورة معادلات اختزال للاثنين .

٣- تعويض قيمة تراكيز المواد السائلة (L) والصلبة (S) بواحد في معادلة التفاعل .

٤- يرفع تركيز كل ايون الى عدد مولاته في المعادلة المتوازنة .

Ex: Calculate the electrode potential for the following Cell if you know $[Fe^{2+}]=0.1M$, $[Cu^{2+}]=0.3M$.

$$Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{2}_{+(aq)} + Cu_{(s)}$$

$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{+2} + 2e$ (ox.) $E° = -0.44$ V

$Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu$ (re.) $E° = 0.34$ V

للتطبيق

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$ $E° = 0.34$ V

$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$ $E° = -0.44$ V

$$E_{Cu^{2+}} = E° - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Cu]}{[Cu^{2+}]}$$

$$E = 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.3}$$

$$E = 0.34 - 0.02952x\ 0.523$$

$$E = 0.34 - 0.015 = 0.325\ V$$

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

$$E = -0.44 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1}$$

$$E = -0.44 - 0.0296x\ 1$$

$$E = -0.44 - 0.0296 = -0.47\ V_{(ox)}$$

$E_{cell} = E_{Right} - E_{Left}$

$E_{cell} = 0.325 - (-0.47)$

$= 0.795V$

TABLE 17.1 Standard Reduction Potentials at 25 °C

	Reduction Half-Reaction		$E°$ (V)	
Stronger oxidizing agent	$F_2(g) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent
	$H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^-$	$\longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	1.36	
	$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$	$\longrightarrow 2\,H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^-$	$\longrightarrow 4\,OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	$2\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow H_2(g)$	0	
	$Pb^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Pb(s)$	−0.13	
	$Ni^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$	−0.26	
	$Cd^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$	−0.40	
	$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	−0.45	
	$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$	−0.76	
	$2\,H_2O(l) + 2\,e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	−0.83	
	$Al^{3+}(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow Al(s)$	−1.66	
Weaker oxidizing agent	$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Mg(s)$	−2.37	Stronger reducing agent
	$Na^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Na(s)$	−2.71	
	$Li^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Li(s)$	−3.04	

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Titration curves

منحنيات التسحيح

In the curves the logarithm of the concentration of one of the species is drawn against the volume of the reagent and the more sensitive to the indicator species is selected. The indicators itself is either oxidizing or reducing agent response to the system potential instead of to the change in reactants concentrations.

في المنحنيات ، يتم رسم لوغاريتم تركيز أحد الأنواع مقابل حجم الكاشف المضاف ويتم تحديد الأكثر حساسية لأنواع الدلائل. الدلائل نفسها إما مؤكسدة أو مختزلة وتستجيب للتغير في جهد النظام بدلاً من الاستجابة للتغيير في تراكيز المواد المتفاعلة.

Let take this redox reaction:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

It is expressed either by reduction potential of Ce (IV) to Ce (III) or reduction potential of Fe (III) to Fe (II) and these values is drawn against the volume of the reagent and called as half cell potential. The two species will be in equilibrium during titration process. The values of reduction potential of the two systems are numerically equal at any point of the curve. The most important value is the value of potential at equivalent point.

يتم التعبير عن التفاعل اعلاه إما عن طريق جهداختزال Ce (IV) إلى Ce (III) أو جهد اختزال Fe (III) إلى Fe (II) ويتم رسم هذه القيم مقابل حجم الكاشف المضاف وتسمى بجهد نصف خلية. سيكون النوعان في حالة توازن أثناء عملية المعايرة (التسحيح). وتكون قيم جهد الاختزال للنظامين متساوية عدديًا في أي نقطة من المنحنى. القيمة الأكثر أهمية هي قيمة الجهد عند نقطة مكافئة (التكافؤ).

$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$ **redox reaction**

$Ce^{4+} + 1e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ reduction(oxidized agent)

$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e^-$ oxidation(reduced agent)

ولكن عند استخدام معادلة نيرنست تكتب معادلة نصف الخلية على اساس الاختزال

$Ce^{4+} + 1e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$

$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$

$$E = E^0_{Ce^{4+}/ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \quad \text{------(1)}$$

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad \text{-------(2)}$$

وبجمع المعادلتين ١و٢ ، قيمة E نحصل على الاتي :-

$$2\ E = E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0.0592 \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}$$

بما ان النظامين في حالة توازن ومن حيث التكافؤية(stoichiometry) فأن :

$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$

$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$

$$2\ E = E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}$$

$$2\ E = E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0.059 \log 1$$

$$2\ E = E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0$$

$$E = \frac{E^o_{Ce4+/Ce3+} + E^o_{Fe3+/Fe2+}}{2}$$

تستخدم لحساب الجهد عند نقطة التكافؤ

وتمثل القيمة E هنا قيمة جهد الاختزال مقابل قطب الهيدروجين القياسي لكلا التفاعلين للتراكيز المستخدمة عند نقط التكافؤ وتعتمد هذه القيمة التي تقاس عند درجة حرارة معينة على نوع التفاعل وتراكيز المتفاعلات . اما E^o تمثل الجهد القياسي او الفولتية القياسية لمحلول فيه تركيز الايونات مول واحد لكل دسم مكعب .

Example : consider the titration of 100 mL of 0.1 N iron (II) with 0.1N cerium (IV), calculate the potential at:

$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$ redox reaction

$Ce^{4+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Ce^{3+}$ $E° = 1.44$ V

$Fe^{3+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $E° = 0.77$ V

1. Initial potential.

At the outset the solution contains no cerium ions, in addition to the iron (II) ions a small but finite quantity of iron (III) will be present as a consequence of air oxidation. Because the concentration of the latter is uncertain. We cannot calculate the initial potential that has significance.

في البداية ، لا يحتوي المحلول على أيونات السيريوم ، وعند اضافة ايون الحديدوز ، ستكون كمية صغيرة ولكن محدودة من ايون الحديديك الثلاثي (ايون الحديد (III)) نتيجة الأكسدة في الهواء. لأن تركيز الأخير (الحديد الثلاثي) غير معروف. فلا يمكننا حساب الجهد الابتدائي .

2. Potential after addition of 10 mL of oxidizing agent(Ce^{4+})

With the introduction of a volume of the oxidizing agent, the solution acquires appreciable concentrations of three of the participating ions, that for the fourth, the cerium (IV) ion, will be small. Setting this last quantity equal to X. we may write:

بعد إضافة 10 مل من العامل المؤكسد (Ce^{+4}) ، يكتسب المحلول تراكيز ملحوظة لثلاثة من الأيونات المشاركة، وامابالنسبة للرابع ، أيون السيريوم (IV) ، سوف يكون صغيرا.
نفرض ان تركيز ايون السيريوم الرباعي مساوية لـ X. قد نكتب:

$[Ce^{4+}] = X$

$$[Ce^{3+}] = \frac{(mol\ Fe^{+2})initial}{total\ volume} = \frac{M_{Fe}V_{Fe}}{V_{Fe}+V_{Ce}}$$

$[Ce^{3+}] = \frac{10\times0.1}{110}$ - X = $9.091x10^{-3}$ mole/L X is negligibly (small)

$$[Fe^{3+}] = \frac{(mol\ Ce^{+4})added}{total\ volume} = \frac{M_{Ce}V_{Ce}}{V_{Fe}+V_{Ce}}$$

$[Fe^{3+}] = \frac{10\times0.1}{110}$ - X = $9.091x10^{-3}$ mole/L X is negligibly (small)

$$[Fe^{2+}] = \frac{(mol\ Fe^{+2})initial-(mol\ Ce^{+4})added}{total\ volume} = \frac{M_{Fe}V_{Fe-}M_{Ce}V_{Ce}}{V_{Fe}+V_{Ce}}$$

$[Fe^{2+}] = \frac{100\times0.1-10\times0.1}{110}$ -X = 0.082 mole/L

$$E = E^{o}_{Fe3+/Fe2+} - 0.0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = +0.77 - 0.0592 \log \frac{[0.082]}{[9.090\times10^{-3}]}$$

$$= +0.77 - 0.0592 \log 9.021 = +0.71\ V$$

3. At equivalence- point potential (after addition of 100 mL of the reagent)

We have seen that the potential at the equivalence point in this titration is given by:

$$E = \frac{E^{o}_{Ce4+/Ce3+} + E^{o}_{Fe3+/Fe2+}}{2}$$

$$E = \frac{1.44 + 0.77}{2} = 1.11\ V$$

4. Potential after addition of 100.1 ml of reagent.

The solution now contains an excess of Ce(IV) in addition to equivalent quantities of iron (III) and cerium (III) ions.

The concentration of iron(II) will now be very small; if we set its value equal to y.

$[Fe^{2+}] = y$ نفرض ان تركيز ايون الحديدوز= y

$[Fe^{3+}] = \frac{100\times0.1}{200.1} - y$ y is negligibly (small)

$= 0.05 mole/L$

$[Ce^{3+}] = \frac{100\times0.1}{200.1} - y$ y is negligibly (small)

$= 0.05 mole/L$

$[Ce^{4+}] = \frac{100.1\times0.1-100\times0.1}{200.1} + y$ y is negligibly (small)

$= 4.998x10^{-5}$ mole/L

$$E = E^{o}_{Ce^{4+}} - 0.0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E = +1.44 - 0.0592 \log \frac{0.05}{4.998\times10^{-5}}$$

$= +1.26 V$

Example: consider the titration of 100ml of 0.1 N iron (II) with 0.1N potassium permanganate, calculate the potential at:

$$5Fe^{2+}_{(aq)} + MnO^{-}_{4\,(aq)} + 8H^{+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O_{(L)}$$ redox reaction

$$Fe^{3+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^{\circ} = 0.77\ V$$

$$MnO^{-}_{4(aq)} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(L)} \qquad E^{\circ} = 1.51\ V$$

1. Initial potential

At the outset the solution contains no permanganate ions; in addition to the iron (II) ions a small but finite quantity of iron (III) will be present as a consequence of air oxidation, because the concentration of the latter is uncertain. We cannot calculate an initial potential that has significance.

في البداية لا يحتوي المحلول على أيونات البرمنكنات ؛ بالإضافة إلى أيونات الحديد (II)، ستكون هناك كمية صغيرة ولكن محدودة من الحديد (III) نتيجة لأكسدة الهواء ، لأن تركيز الأخير غير مؤكد. لا يمكننا حساب الجهد الابتدائي .

2. Potential after addition of 10ml of oxidizing agent(MnO^{-4})

With the introduction of a volume of the oxidizing agent, the solution acquires appreciable concentrations of three of the participating ions that for the fourth, the (MnO_4^-) ion, will be small.

بمعرفة حجم العامل المؤكسد ، ممكن حساب تركيز الايونات الثلاثة المشتركة اما (MnO_4^-)، يكون قليل

Setting this last quantity equal to X. we may write:

نفرض ان تركيز ايون البرمنكنات المضاف $X = [MnO_4^-]$

$$[Mn^{2+}] = \frac{10\times0.1}{110} - X = 9.091\times10^{-3}\ mole/L$$ X is negligibly

$$[Fe^{3+}] = \frac{10\times0.1}{110} - X = 9.091\times10^{-3}\ mole/L$$ X is negligibly (small)

$$[Fe^{2+}] = \frac{100\times0.1-10\times0.1}{110} - X = 0.082\ mole/L$$

$$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0.0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = +0.77 - 0.0592 \log \frac{0.082}{9.090\times10^{-3}}$$

$$= +0.77 - 0.0592 \log 9.021 = +0.71$$

3. At equivalence- point potential.

We have seen that the potential at the equivalence point in this titration is given by:

$$MnO^{-}_{4(aq)} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(L)}$$

$$E = \frac{E^{0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^{0}_{MnO^{4-}/Mn^{2+}}}{6} - \frac{0.0592}{6} log \frac{1}{[H^{+}]^{8}}$$

$$E = \frac{0.77 + 5(+1.51)}{6} - \frac{0.0592}{6} log \frac{1}{[1]^{8}}$$

$$E = +1.39\ V$$

3. *Potential after addition of 100.1 ml of reagent.*

The solution now contains an excess of $Mn^{2}+$ in addition to equivalent quantities of iron (III) and permanganate ions.
The concentration of iron(II) will now be very small; if we set its value equal to y.

$[Fe^{2+}] = y$ = نفرض تركيز ايون الحديدوز

$$[Fe^{3+}] = 1\ (\frac{100\times0.1}{200.1}) - y = 0.05 mole/L$$ y is negligibly

$$[Mn^{2+}] = \frac{1}{5}\ (\frac{100\times0.1}{200.1}) - y = 9.995x10^{-3} mole/L$$ y is negligibly

$$[MnO_4^-] = \frac{1}{5}\left(\frac{100.1\times0.1-100\times0.1}{200.1} + y\right) = 9.995x10^{-6}\ \text{mole/L}$$

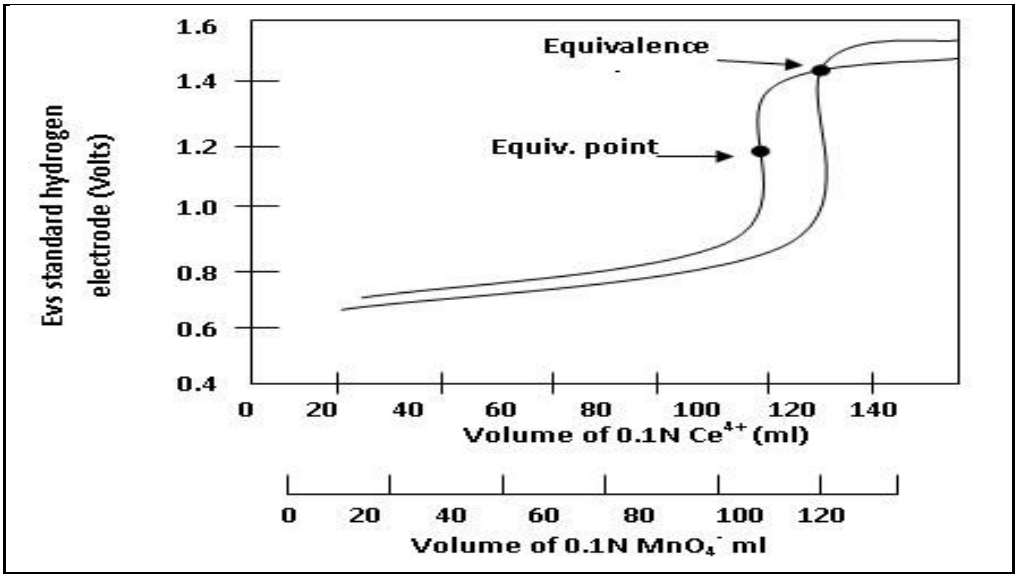
$$MnO^-_{4(aq)} + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(L)}$$

$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{+2}} - \frac{0.0592}{5}\ log\ \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO4^-][H^+]^8}$$

$$E = 1.51 - \frac{0.0592}{5}\ log\ \frac{9.995\times10^{-3}}{9.995\times10^{-6}[1]^8} = +1.47$$

Reducation potentials during titrations of iron (II) solutions.

Volume of 0.1N reagents (mL)	Potential volts Vs electrode titration with Ce^{4+}	Standard hydrogen titration with MnO_4^-
0.0	-	-
10	+0.71	+0.71
30	+0.75	+0.75
70	+0.79	+0.79
99	+0.89	+0.89
99.9	+0.95	+0.95
100	+1.11	+1.39
100.1	+1.26	+1.47
101	+1.32	+1.48
110	+1.38	+1.49
130	+1.40	+1.50



Titration of 100 mLof 0.1N iron (II) solution with (a) Cerium (IV) (b) Permanganate.

Q: Consider the titration of 50 mL of 0.05 N iron (II) with 0.1N cerium (IV), calculate the potential at:

1- Zero addition of Ce^{+4}
2- After addition of 5mL of reagent
3- after addition of 25 mL of reagent
4- After addition of 50 mL of reagent

ملاحظة :- هذا السؤال يشبه المثال الاول ولكن التراكيز مختلفة ونقطة التكافؤ بعد اضافة ٢٥ مل من السيريوم الرباعي .

$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$ redox reaction

$Ce^{4+} + 1e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ $E° = 1.44$ V

$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $E° = 0.77$ V

1. Initial potential.

At the outset the solution contains no cerium ions, in addition to the iron (II) ions a small but finite quantity of iron (III) will be present as a consequence of air oxidation. Because the concentration of the latter is uncertain. We cannot calculate ant initial potential that has significance.

في البداية ، لا يحتوي المحلول على أيونات السيريوم ، وعند اضافة ايون الحديدوز ، ستكون كمية صغيرة ولكن محدودة من ايون الحديديك الثلاثي (ايون الحديد (III)) نتيجة لأكسدة الهواء. لأن تركيز الأخير غير مؤكد. فلا يمكننا حساب الجهد الابتدائي .

2. Potential after addition of 5 mL of oxidizing agent(ce^{4+})

With the introduction of a volume of the oxidizing agent, the solution acquires appreciable concentrations of three of the participating ions, that for the fourth, the cerium (IV) ion, will be small. Setting this last quantity equal to X. we may write:

بعد إضافة 5 مل من العامل المؤكسد (Ce^{+4}) ، يكتسب المحلول تراكيز ملحوظة لثلاثة من الأيونات المشاركة ، واما بالنسبة للرابع ، أيون السيريوم (IV) ، سوف يكون صغيرا.
نفرض ان تركيز ايون السيريوم الرباعي مساوية لـ X. قد نكتب:

$[Ce^{4+}] = X$

$[Ce^{3+}] = \frac{5\times0.1}{55} - X = 9.091x10^{-3}$ mole/L X is negligibly (small)

$[Fe^{3+}] = \frac{50\times0.05}{55} - X = 4.55\ x10^{-2}$ mole/L X is negligibly(small)

$$\mathbf{[Fe^{2+}] = \frac{50\times0.05-5\times0.1}{55} - X = 0.036\ mole/L}$$

$$\mathbf{E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0.0592\ \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}}$$

$$\mathbf{E = +0.77 - 0.0592\ \log \frac{[0.036]}{[4.55\ x10^{-2}]} = +0.77 - 0.0592\ log 0.79}$$

$= + 0.77 - 0.0060 = 0.764$ V

3. After addition of 25 mL of reagent (At equivalence-point potential.

The potential at the equivalence point in this titration is given by:

$$E = E^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) \ /2$$

$$E = \frac{1.44 + 0.77}{2} = 1.11$$

4. Potential after addition of 50 ml of reagent.

The solution now contains an excess of Ce(IV) in addition to equivalent quantities of iron (III) and cerium (III) ions.

The concentration of iron(II) will now be very small; if we set its value equal to y.

$[Fe^{2+}] = y$

$$[Fe^{3+}] = \frac{50 \times 0.05}{100} - y = 0.025\ mol/L$$ y is negligibly (small)

$$[Ce^{3+}] = \frac{50 \times 0.1}{100} - y = 0.050\ mol/L$$ y is negligibly (small)

$$[Ce^{4+}] = \frac{50\times0.1-50\times0.05}{100} + y = 2.5x10^{-2} mole/L$$ y is negligibly

$$E = E^{o}_{Ce^{4+}} - 0.0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = +1.44 - 0.0592 \log \frac{[0.05]}{[2.5\times10^{-2}]}$$

$= + 1.44 - 0.018 = 1.422$ V

(oxidant) اهم العوامل المؤكسدة

$KMnO_4$, Ce^{4+}, $K_2Cr_2O_7$, KIO_3, NH_4VO_3, I_3^-)

(عوامل مختزلة reduction)

Ag, Ni, Al, Cd, Zn, Cr(III), $Na_2S_2O_3$, As(III), Fe(II)

Detection of end point

تعيين نقطة انتهاء التفاعل

Many types of indicators are used for end point detection in redox reactions such as:

1- Self indicators

The species ready to be oxidized can be determined by titration with an oxidizing agent like $KMnO_4$. $KMnO_4$ is not standard materials since it contains reduced products like MnO_4 and therefore it should be calibrated before using.

الدلائل الذاتية

يمكن استعمال برمنكنات البوتاسيوم دليلا ذاتيا . عمليا يتم اضافة برمنكنات البوتاسيوم الى محلول محمض للحديدوز حيث نلاحظ اختفاء اللون الوردي عند نقطة الانتهاء ويظهر اللون الوردي الغامق او القرمزي . لا تعتبر مادة برمنكنات البوتاسيوم مادة قياسية اولية لأنها تحتوي على نواتج مختزلة مثل ثنائي اوكسيد المنغنيز MnO_2 ولهذا يجب معايرة المحلول قبل الاستعمال .

2- Specific indicators

Specific indicators specifically react with one of the reactant to make color change. One of them is the starch which form deep blue complex with I_3^- and thiocyanate (SCN^-) which form red complex with ferric ion (Fe^{3+}) and becomes colorless with ferrous ion(Fe^{2+})

الدلائل الخاصة او النوعية

تتفاعل الدلائل المحددة بشكل خاص (نوعي) مع أحد المواد المتفاعلة لإحداث تغيير في اللون. واحد هذه الدلائل هو النشا الذي يكون معقدا أزرق غامق مع I_3^- (ايوديد الثلاثي). والثايوسيانات (SCN^-) الذي يستخدم لتسحيح الحديديك مع كبريتات التيتانيوم حيث يكون معقد احمر اللون مع أيون حديديك (Fe^{3+}) ويصبح عديم اللون عند نقطة التكافؤ لاختزال الحديديك الى الحديدوز .

3- Oxidation-reduction indicators

Some indicators depend on the change in the system potential at the potential at which the color changes depend on E_{in} value (standard value for each indicator).

$$In^{+} + 1e \rightleftharpoons In$$

٣-دلائل الاكسدة والاختزال

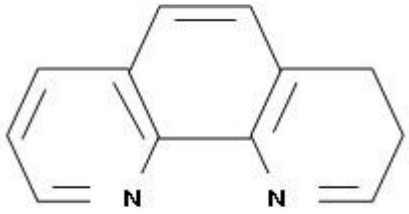
تعتمد بعض الدلائل على التغيير في جهد النظام ويعتمد الجهد الذي عنده يتغير اللون على قيمة E_{in} (القيمة القياسية لكل نوع من الدلائل) .

اذ يظهر من المعادلة ان الكترونا واحدا اكتسب ولم يدخل ايون هيدروجين في التفاعل وان لون الدليل يختلف في الشكل المؤكسد عن الشكل المختزل وان تغيرا في قيمة الجهد مقداره 0.12 فولت مطلوب لاحداث تبدل في اللون ويسمى هذا الجهد عند التبدل في اللون بالجهد الانتقالي (Transition potential) .

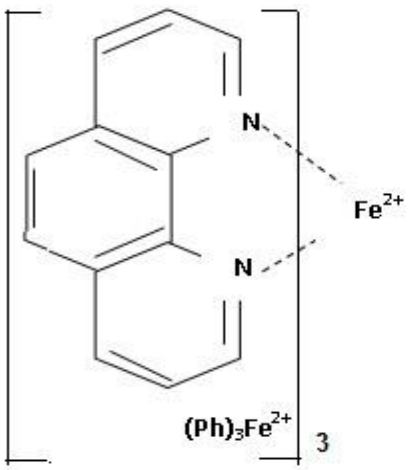
الجدول التالي يوضح بعض دلائل الاكسدة والاختزال :-

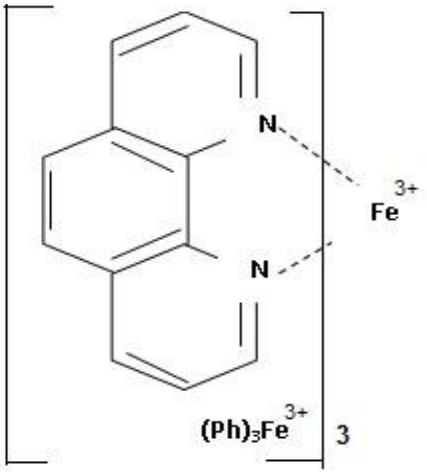
Indicator	E^0, V	Color of Oxidized form	Color of Reduced form
2,2'-bipyridine (Ru complex)	+1.33	colorless	yellow
Nitrophenanthroline (Fe complex)	+1.25	cyan	red
N-Phenylanthranilic acid	+1.08	violet-red	colorless
1,10-Phenanthroline iron(II) sulfate complex (Ferroin)	+1.06	cyan	red
N-Ethoxychrysoidine	+1.00	red	yellow
2,2`-Bipyridine (Fe complex)	+0.97	cyan	red
5,6-Dimethylphenanthroline (Fe complex)	+0.97	yellow-green	cyan
o-Dianisidine	+0.85	red	colorless
Sodium diphenylamine sulfonate	+0.84	red-violet	colorless
Diphenylbenzidine	+0.76	violet	colorless
Diphenylamine	+0.76	violet	colorless
Viologen	-0.43	colorless	blue

الشكل التالي يوضح التغير في لون دليل 5- نايترو – 1، 10- فينونثرولين (دليل تأكسد – اختزال) حيث يتحول لونه من الازرق الشاحب الى البنفسجي المحمر وبالعكس حسب نوع التفاعل .



5-Nitro-1,10 phenonathrolin





Red Violet **Pale blue**