

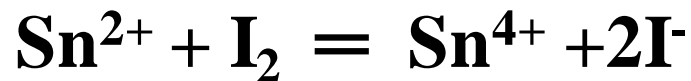
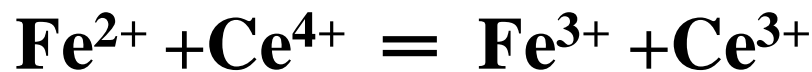
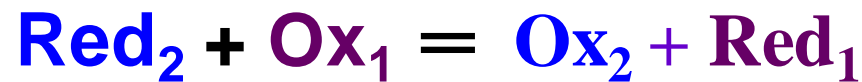
تفاعلات الأكسدة والإرجاع و المعايرات

# REDOX reactions and titrations

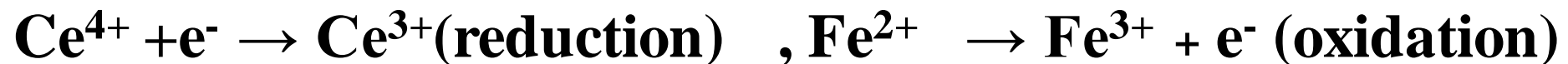
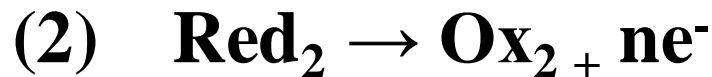
# نظرية الأكسدة والإرجاع: Oxidation Reduction Theory

(Redox = Reduction & Oxidation)

1. التفاعلات الكيميائية: هي التفاعلات التي تحصل فيها عمليات الأكسدة والإرجاع بواسطة مواد كيميائية

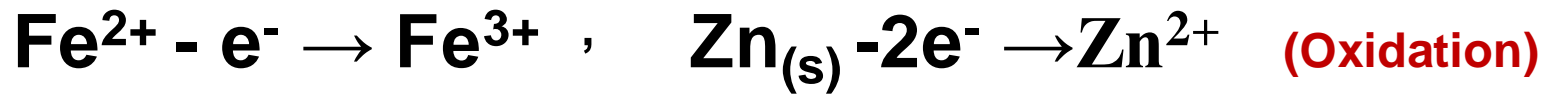


أنصاف التفاعلات: Half Reactions

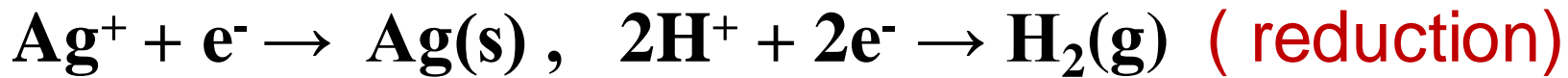


2. التفاعلات الكهروكيميائية: هي التفاعلات التي تحصل فيها عمليات الأكسدة والإرجاع ضمن خلية كهروكيميائية بواسطة الألكترودات (الأقطاب):

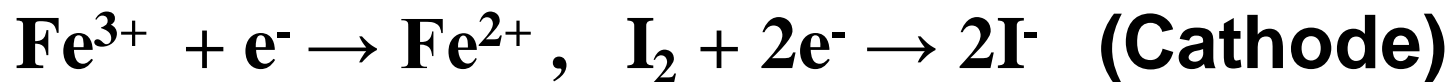
**تفاعلات نصف الخلية: half cell**



(Anode)



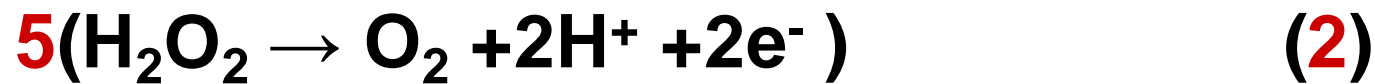
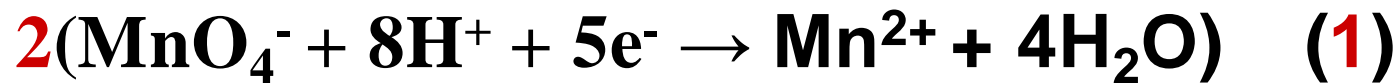
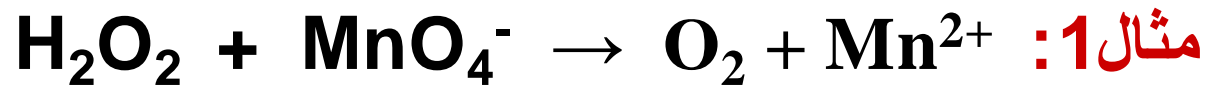
(Cathode)



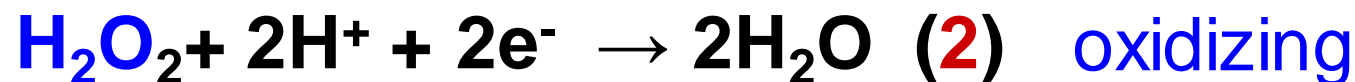
**الخلية الكهروكيميائية: Electrochemical cell**

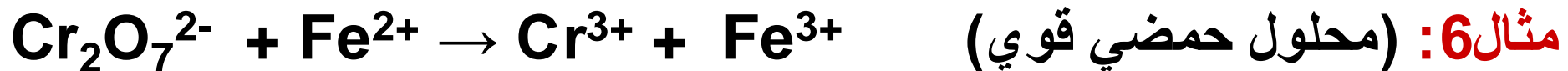
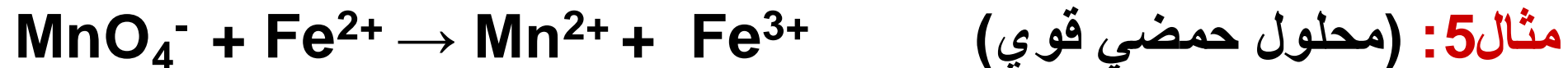
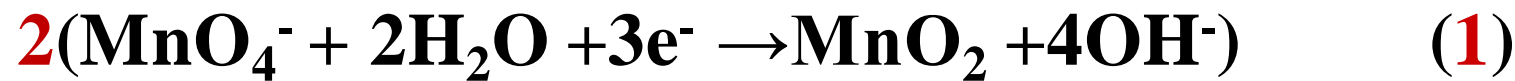
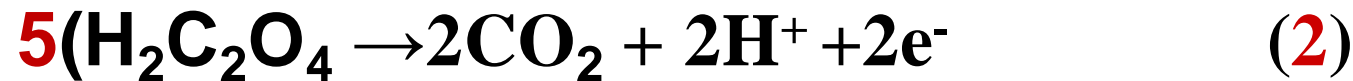
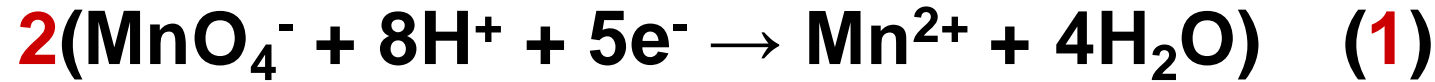
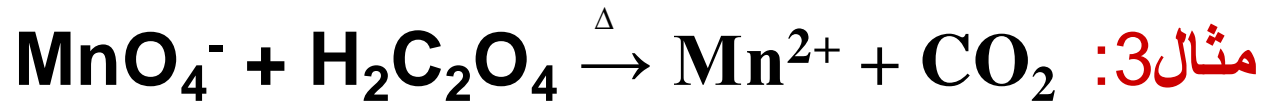
عبارة عن زوج من الأقطاب بتماس كهربائيت

# موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع: Balancing redox reactions



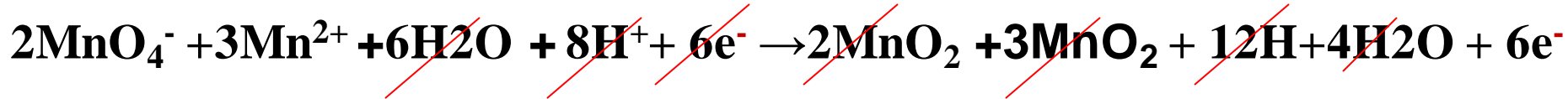
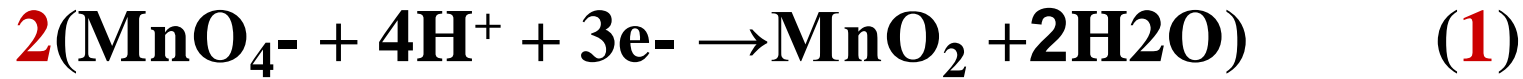
Total reaction:







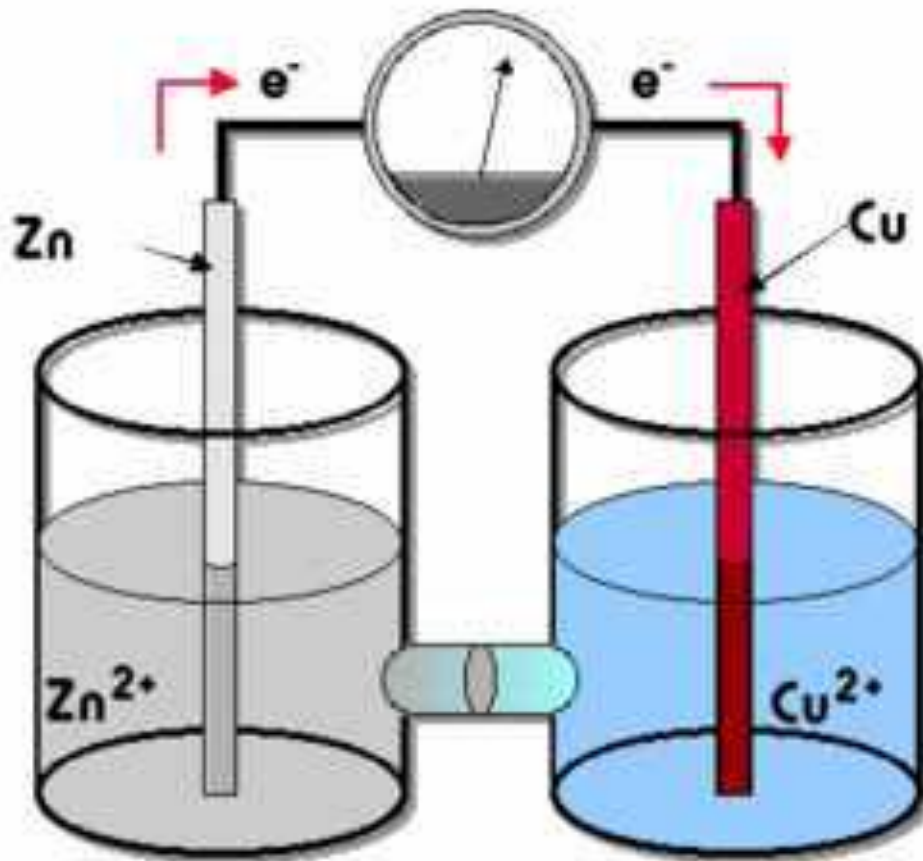
مثال 4:



# الخلايا الكهروكيميائية

# Electrochemical cells

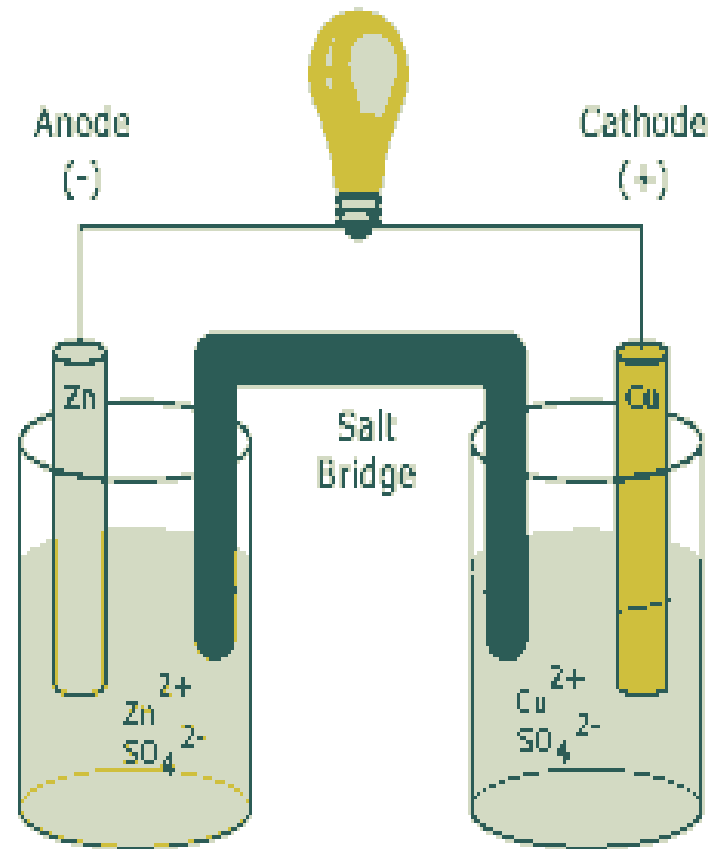
(Galvanic cell)



Electrons are transferred from one half-cell to the other using an external metal conductor.

anode (negative)      cathode (positive)

# Galvanic cell

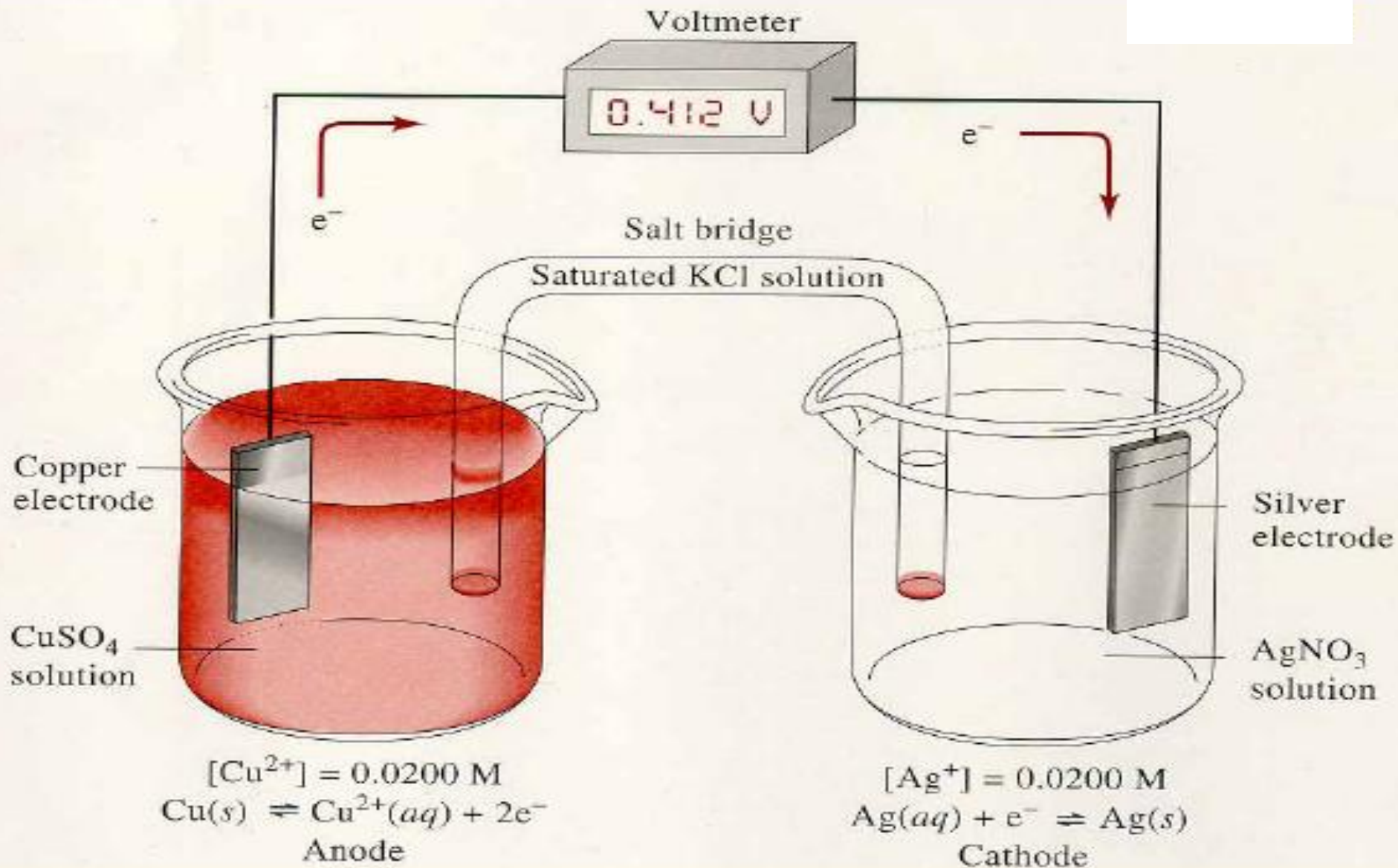


Daniell Cell

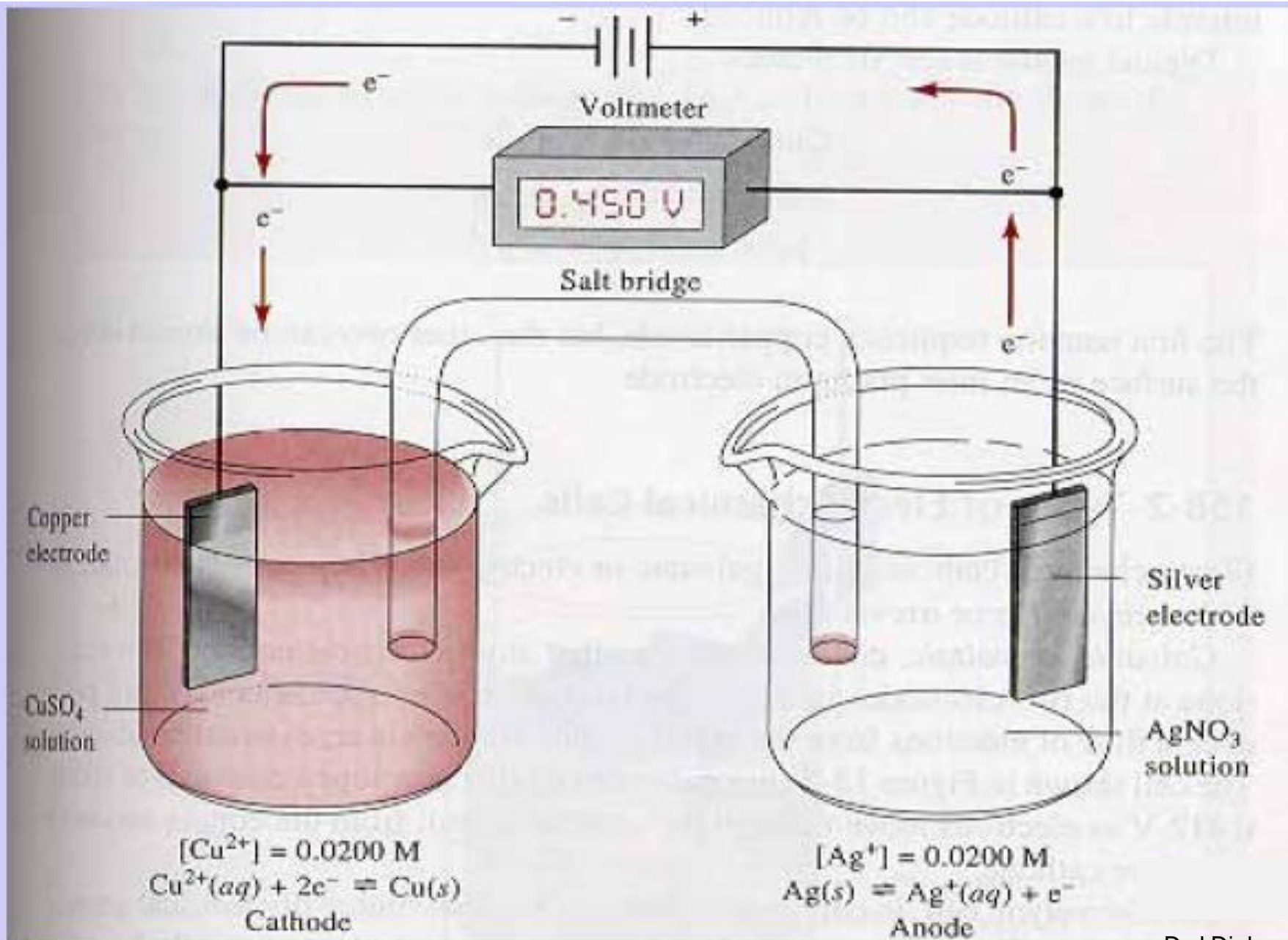




## (a) Galvanic or Voltaic cells



# Electrolytic cell



# تمثيل الخلية الكهروكيميائية: Schematic representations



The anode is always on the left

/ = boundaries

طور صلب / سائل

// = salt bridge

جسر ملحي

الأنود على اليسار  
والكاثود على اليمين

حساب كمون الخلية الكهروكيميائية:  $E_{\text{cell}} = e_{\text{Cathode}} - e_{\text{Anode}}$

أنواع الخلية الكهروكيميائية: Types of electrochemical cells

-الخلية الغلفانية: Galvanic cell يكون كمون الخلية موجب والتفاعل تلقائي

-الخلية الكهرواليتية: Electrolytic cell يكون كمون الخلية سالب والتفاعل غير تلقائي

-الخلية المتوازنة: Equilibrium cell يكون كمون الخلية معدوم ويتوقف التفاعل

# كمون الالكترود (كمون نصف الخلية): علاقة نرنست Nernst equation

تستخرج العلاقة من:  $dG = Vdp - SdT$  و  $dG = nFe$

Metal of valency  $n$  in equilibrium with its ions :



$$\Delta G = G_{\text{result}} - G_{\text{react}}$$

$\Delta G = nFe$ ,  $n$  = number of electrons,  $F$  = faraday = 96500 coulomb,

$e$  = electrode potential in volt

$G = G^0 + RT \ln C$ ,  $G^0$  = s.f.e (standard free energy)

$$\Delta G = nFe = G^0 + RT \ln [M^{n+}] - G^0 + RT \ln [M]$$

$$nFe = (G^0_{\text{ion}} - G^0_{\text{meta}}) + RT (\ln [M^{n+}] - \ln [M])$$

$$nFe = G^0_{\text{ion}} - G^0_{\text{metal}} + RT \ln ([M^{n+}]/[M]) \text{ divided by } nF$$

$$e = (G^0_{\text{ion}} - G^0_{\text{metal}}) / nF + (RT/nF) \ln ([M^{n+}]/[M])$$

$$(G^0_{\text{ion}} - G^0_{\text{metal}})/nF = \text{constant} = e^0 (\text{s.e.p})$$

S.e.p = standard electrode potential **كمون الإلكترود القياسي أو العياري**

$$e = e^0 + RT/nF \ln[M^{n+}]/[M]$$

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[Red]}$$

**Nernst equation  
in general form**

**R**=8.314 joul, **T**=273+**25** C<sup>0</sup>, **F**=96500 coul, **ln**=log x2.303

2.303x8.314x298/96500=**0.059** v:

$$e = e^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox]}{[Red]}$$

$$e = e^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox]}{[Red]}$$

Nernst equation

$$e = e^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red]}{[ox]}$$

تؤخذ تراكيز المواد النقية كالراوسب والسوائل (الماء) مساوية للواحد .

عندما :  $[ox]=[Red]=1 M \Rightarrow e=e^0$

وبالتالي  $\text{Log } [Oxd]/[Red]=0$  أي الكمون القياسي يساوي كمون نصف الخلية في الشروط القياسية.

# قطب الهيدروجين وجدول الكمونات القياسية:



## Electrode potentials

### قطب الهيدروجين القياسي

#### Hydrogen electrode (SHE)

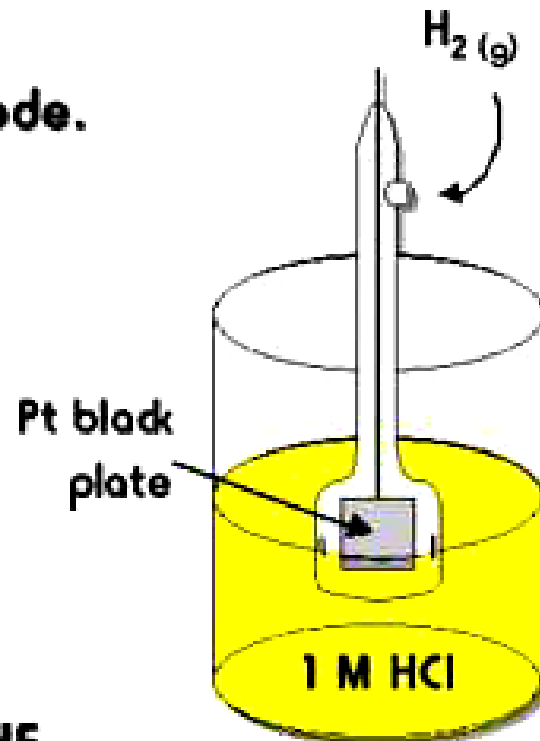
The ultimate reference electrode.

$\text{H}_2$  is constantly bubbled into a 1 M HCl solution

$\text{Pt} / \text{H}_2 (1\text{atm}), 1\text{M H}^+ //$

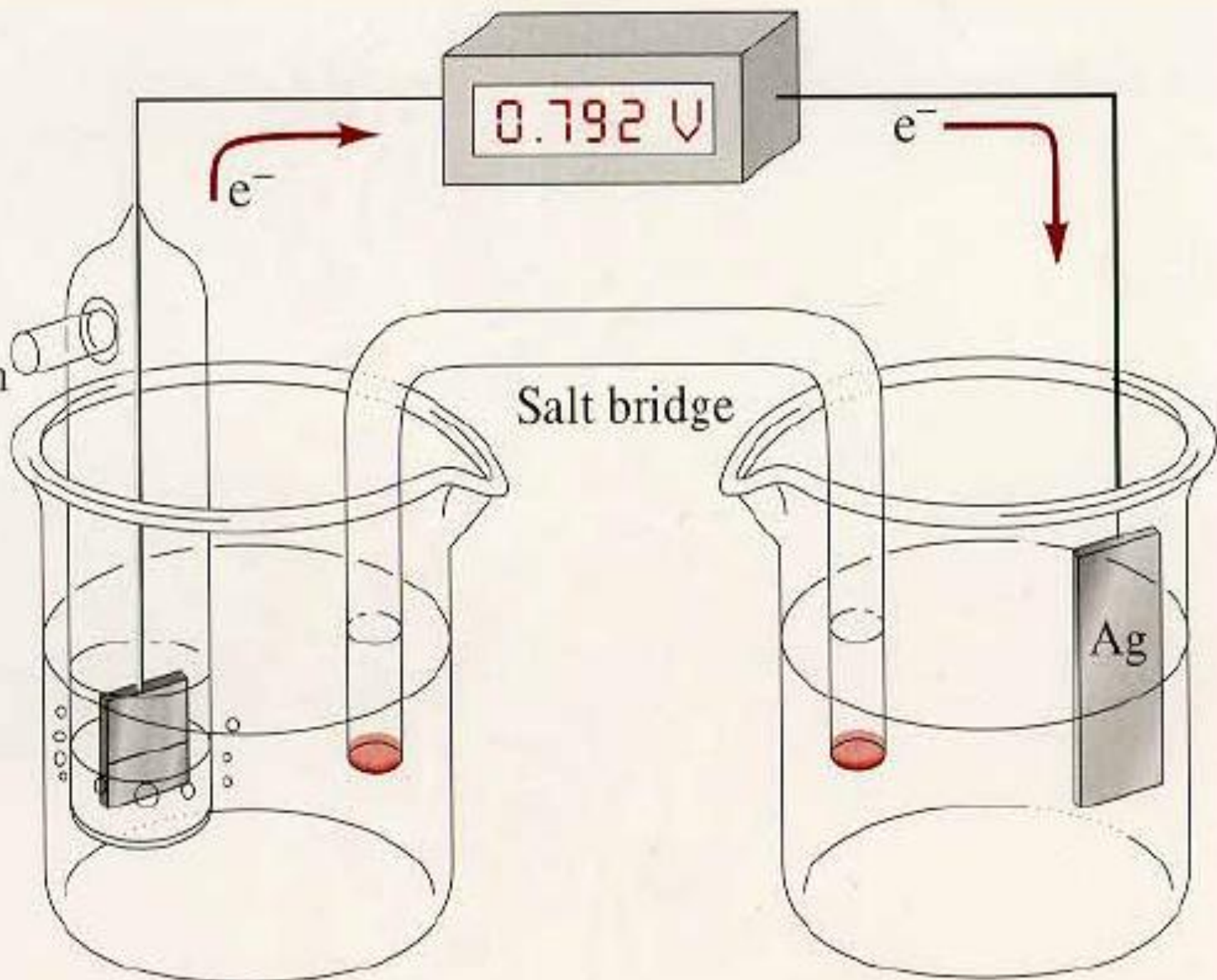
$E^\circ = 0.000000\text{ V}$

All other standard potentials are then reported relative to SHE



$E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  VS  
SHE = 0.792 V

$\text{H}_2$  gas  
 $p_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ atm}$



$a_{\text{H}^+} = 1.00$

$c_{\text{AgNO}_3} = 1.00 \text{ M}$   
 $c_{\text{HClO}_4} = 1.00 \text{ M}$



يمكن أن يعمل قطب الهيدروجين كمصعد أو مهبط وذلك حسب نصف الخلية التي يوصل بها. بتطبيق علاقة نرنست على التفاعل :  $H_2 (g) = 2H^+ + 2e^-$

$$e = e^0 + 0.059/2 \log [H^+]^2/pH_2, (pH_2)=1atm.[H^+]= 1 M$$

$$e=e^0+ 0.059 \log[H^+] /pH_2=0+0.059/2\log 1/1=0(SHE)$$

**الحالة القياسية:  $e=0$**

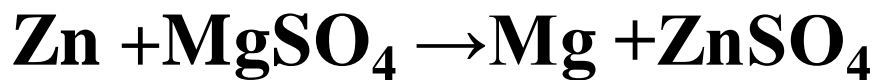
**الحالة غير القياسية:  $e=e^0+ 0.059 \log[H^+]$**

$$e=e^0 + 0.059 \times -(- \log[H^+]) = e^0 - 0.059pH$$

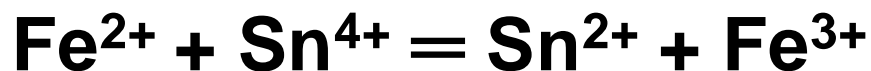
$$e=0 - 0.059pH = -0.059pH$$

لقد تم ترتيب جميع كمونات الأقطاب بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي في جداول. يوضح الجدول التالي بعض الكمونات القياسية لبعض العناصر بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي في الدرجة 25 مئوية.

لدينا:  $\text{Mg}/\text{MgSO}_4 (e^0 = -2.37 \text{ v})$ ,  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 (e^0 = -0.76 \text{ v})$



$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} (e^0 = 0.154 \text{ v})$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} (0.771 \text{ v})$



# Standard reduction potentials

Half reaction	$E^\circ$ , V
$F_2 + 2H^+ + e^- = 2 HF$	3.06
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ (in 1N HCl)	1.28
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2 H_2O$	1.229
$Ag^+ + e^- = Ag$	0.800
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.440
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.763
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.66
$Li^+ + e^- = Li$	-3.04

القوة المؤكسدة

القوة المرجعة

# Standard potentials of an electrode in a solution of unit molar concentration. (Displacement series)

## سلسلة الإزاحة

Electrode	Eo,volt	Electrode	Eo,volt
Li/Li <sup>+</sup>	-3.01	H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	0
K/k <sup>+</sup>	-2.92	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0.34
Ba/Ba <sup>2+</sup>	-2.90	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0.791
Na/Na <sup>+</sup>	-2.71	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0.85
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2.37	Au/Au <sup>2+</sup>	+1.70
Al /Al <sup>3+</sup>	-1.66		
ZN/Zn <sup>2+</sup>	-0.76		
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.44		
Fe/Fe <sup>3+</sup>	-0.04		

إشارة كمون الإلكترود: **sign of electrode potential**

**بالنسبة Zn :**

- أوروبي: **zn = -0.76 volt** إشارة الإلكترود

- أمريكي: **zn = +0.76 volt** إشارة المحلول

**بالنسبة Cu :**

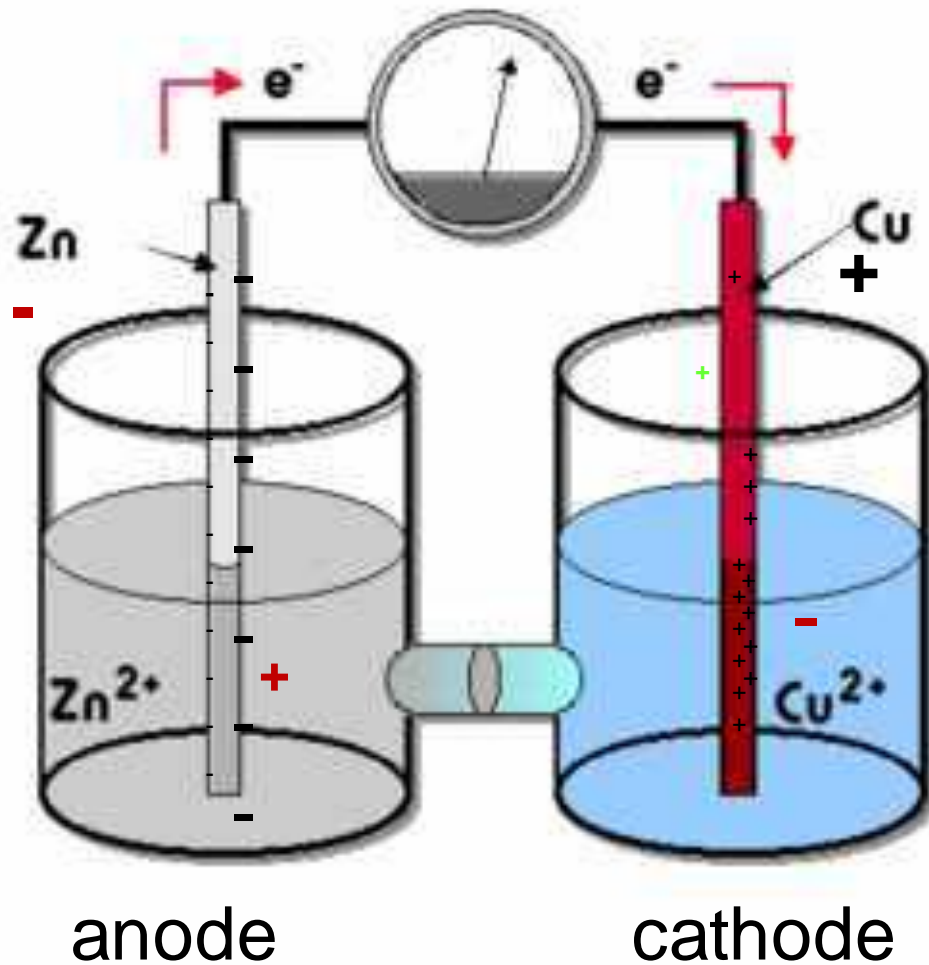
- أوروبي: **Cu = +0.34 v** إشارة الإلكترود

- أمريكي: **Cu = -0.34 v** إشارة المحلول

# الخلايا الكهروكيميائية

# Electrochemical cells

## Galvanic cell



$E_{\text{cell}} = e_{\text{Cathode}} - e_{\text{Anode}}$  : حساب كمون الخلية الكهرا كيميائية:



$e^{\circ} = -0.76 \text{ v}$

$e^{\circ} = 0.34 \text{ v}$

The anode is always on the left

الأنود على اليسار

/ = boundaries

طور صلب / سائل

والكاثود على اليمين

// = salt bridge

جسر ملحي

Types of electrochemical cells : أنواع الخلية الكهرا كيميائية:

- الخلية الغلفانية : Galvanic cell يكون كمون الخلية موجب والتفاعل تلقائي

- الخلية الكهريائية : Electrolytic cell يكون كمون الخلية سالب والتفاعل غير تلقائي

- الخلية المتوازنة : equilibrium cell يكون كمون الخلية معدوم ويتوقف التفاعل

**مثال:** احسب كمون الخلية التالية:

calculate the potential of the following cell



$$e^0 = -0.76 \text{ v} \quad e^0 = 0.34 \text{ v}$$



$$e_{\text{Cu}} = 0.34 + 0.059/2 \log [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}] = 0.34 \text{ v}$$

$$e_{\text{Zn}} = -0.76 + 0.059/2 \log [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Zn}] = -0.76 \text{ v}$$

$$e_{\text{cell}} = 0.34 - (-0.76) = 1.10 \text{ v}$$

التفاعل تلقائي والخلية غلفانية في الحالة القياسية.

$$E_{\text{cell}} = e^0_{\text{Cathode}} - e^0_{\text{Anode}} \quad (\text{الحالة القياسية})$$

$$E^0_{\text{cell}} = e^0_{\text{Cathode}} - e^0_{\text{Anode}} \quad (\text{الحالة القياسية})$$



# Calculation of cell potentials

(الحالة غير القياسية)

## Example

Determine the spontaneous direction and  $E_{\text{cell}}$  for the following system.



Half reaction

$E^\circ$



-0.126 V



-0.136V

**Note:**

The above cell notation may or may not be correct.

## Calculation of cell potentials



At first glance, it would appear that  $\text{Pb}^{2+}$  would be reduced to Pb. However, we're not at standard conditions.

We need to determine the actual E for each half reaction before we know what will happen.

## Calculation of cell potentials

For lead: **Pb**

$$\begin{aligned} E &= -0.126 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.01} \\ &= -0.185 \text{ V} \end{aligned}$$

For tin: **Sn**

$$\begin{aligned} E &= -0.136 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{2.5} \\ &= -0.124 \text{ V} \end{aligned}$$

**Under our conditions, tin will proceed as a reduction.**

## Calculation of cell potentials



الحالة غير القياسية

$$E_{\text{cell}} = e_{\text{cathode}} - e_{\text{anode}} = -0.124 - (-0.185) = 0.061 \text{ v}$$

So determining the spontaneous  $E_{\text{cell}}$  is really nothing more than doing two sets of calculations prior to the final calculation.



# Types of electrodes أنواع الأقطاب

1. Electrodes of first kind: metal or none metal dipped in a solution of its ion, **examples:**  
 $M^0/M^{z+} : Ag/Ag^+, Mg/Mg^{2+}, Zn/zn^{2+}$   
;  $H_2(pt)/2H^+, Cl_2(pt)/2Cl^-$
2. Electrodes of second kind: a metal in contact with one sparingly soluble salt and an electrolyte of the same anion:  $Hg, Hg_2Cl_2/2Cl^-$ ,  
 $Ag, AgCl/Cl^-, pb, pbSO_4/SO_4^{2-}$
3. Electrodes of third kind: redox electrodes consist of an inactive metal in a soln. containing mixture of two salts of two diff.oxidation states of species:  $pt/Fe^{2+}, Fe^{3+}$  ;  
 $pt/Sn^{2+}/sn^{4+}$

**Reference electrode** : an electrode whose potential relative to SHE is known and against which potential of unknown electrode may be measured .its potential is independent on the analyte concentration.

pt, H<sub>2</sub>(1 atm) /2H<sup>+</sup>(1 M) ,0 volt

Hg,Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl(sat), 0.244 volt

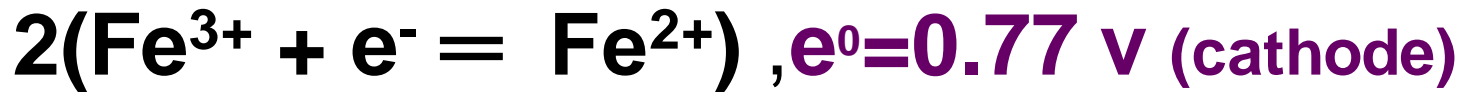
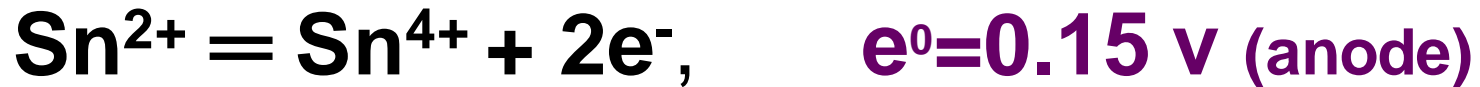
Ag, AgCl / KCl(sat) ,0.222 volt

**Indicator electrode**: an electrode whose potential is related to the logarithm of the concentration of one or more species in contact with the electrode.

First kind, second kind and third kind electrodes may be indicator electrodes.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{indicator}} - E_{\text{reference}}$$

حساب ثابت التوازن لتفاعلات الأكسدة والإرجاع  $K_e$   
calculation of Equilibrium constant



$$K_{eq} = \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2}$$

$$e_{\text{Sn}} = 0.15 + 0.059/2 \log [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}] \quad (1)$$

Anode

$$e_{\text{Fe}} = 0.77 + 0.059/2 \log [\text{Fe}^{3+}]^2 / [\text{Fe}^{2+}]^2 \quad (2)$$

Cathode

$$E_{\text{cell}} = e_{\text{Fe}} - e_{\text{Sn}}$$

at equilibrium:  $E_{\text{cell}} = e_{\text{Fe}} - e_{\text{Sn}} = 0$ ,  $e_{\text{Fe}} = e_{\text{Sn}}$

$$0.15 + 0.059/2 \log [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}] =$$

$$0.77 + 0.059/2 \log [\text{Fe}^{3+}]^2 / [\text{Fe}^{2+}]^2$$

$$0.059/2 \log [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}] - 0.059/2 \log [\text{Fe}^{3+}]^2 / [\text{Fe}^{2+}]^2 = 0.77 - 0.15$$

$$0.059/2 (\log [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}] -$$

$$\log [\text{Fe}^{3+}]^2 / [\text{Fe}^{2+}]^2) = 0.77 - 0.15$$





$$0.059/2(\log [\text{Sn}^{4+}] - \log [\text{Sn}^{2+}] - \log[\text{Fe}^{3+}]^2 + [\text{Fe}^{2+}]^2) = 0.77 - 0.15$$

$$\text{Log} ([\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2 / [\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2) =$$

$$(0.77 - 0.15) \times 2 / 0.059 ,$$

$$\text{Log}_{K_{eq}} = 2 \times (0.77 - 0.15) / 0.059$$

$$\text{Log}_{K_{eq}} = 21 , K_{eq} = 10^{21}$$

الشكل العام لثابت التوازن:

$$\log K_{eq} = nm (e^0_{Ox} - e^0_{Red}) / 0.059$$

في حال  $n=m$  نستخدم  $n$  أو  $m$

ليكون التفاعل تاماً بين مزدوجتي أكسدة وإرجاع يجب أن يكون الفرق بين الكمونات القياسية مساوياً **0.36 فولط** إذا كانت **nm = 1** و**0.20 فولط** إذا كانت **nm = 2** و**0.12 فولط** إذا كانت **nm = 3**.

$$\Delta e^0 > 0 , \log K_{eq} > 0 , K_{eq} > 1$$

$$\Delta e^0 < 0 , \log K_{eq} < 0 , K_{eq} < 1$$

❖ احسب ثابت التوازن للتفاعل التالي:



$$\log K_{eq} = nm(e^0_{\text{Ox}} - e^0_{\text{Red}}) / 0.059$$

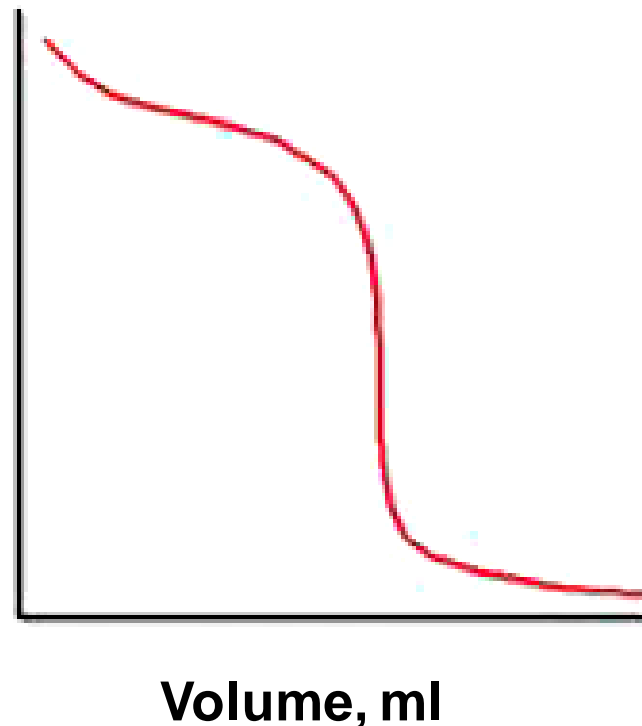
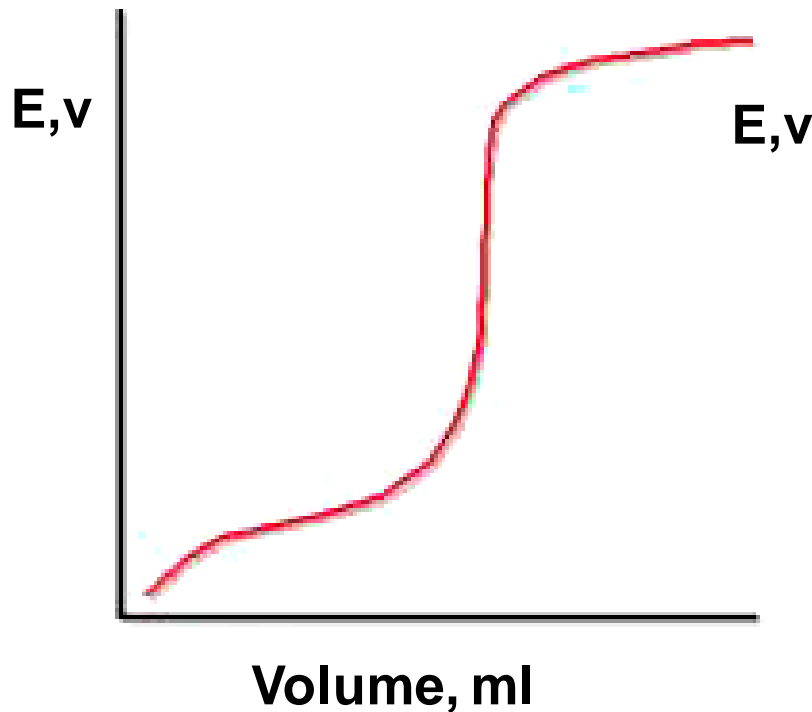
$$\text{Log } K_{eq} = 2[(0.34 - (-0.76)) / 0.059]$$

**$K_{eq} = 1.94 \times 10^{37}$** , All  $\text{Cu}^{2+}$  will be removed from the solution.

# Titration curves

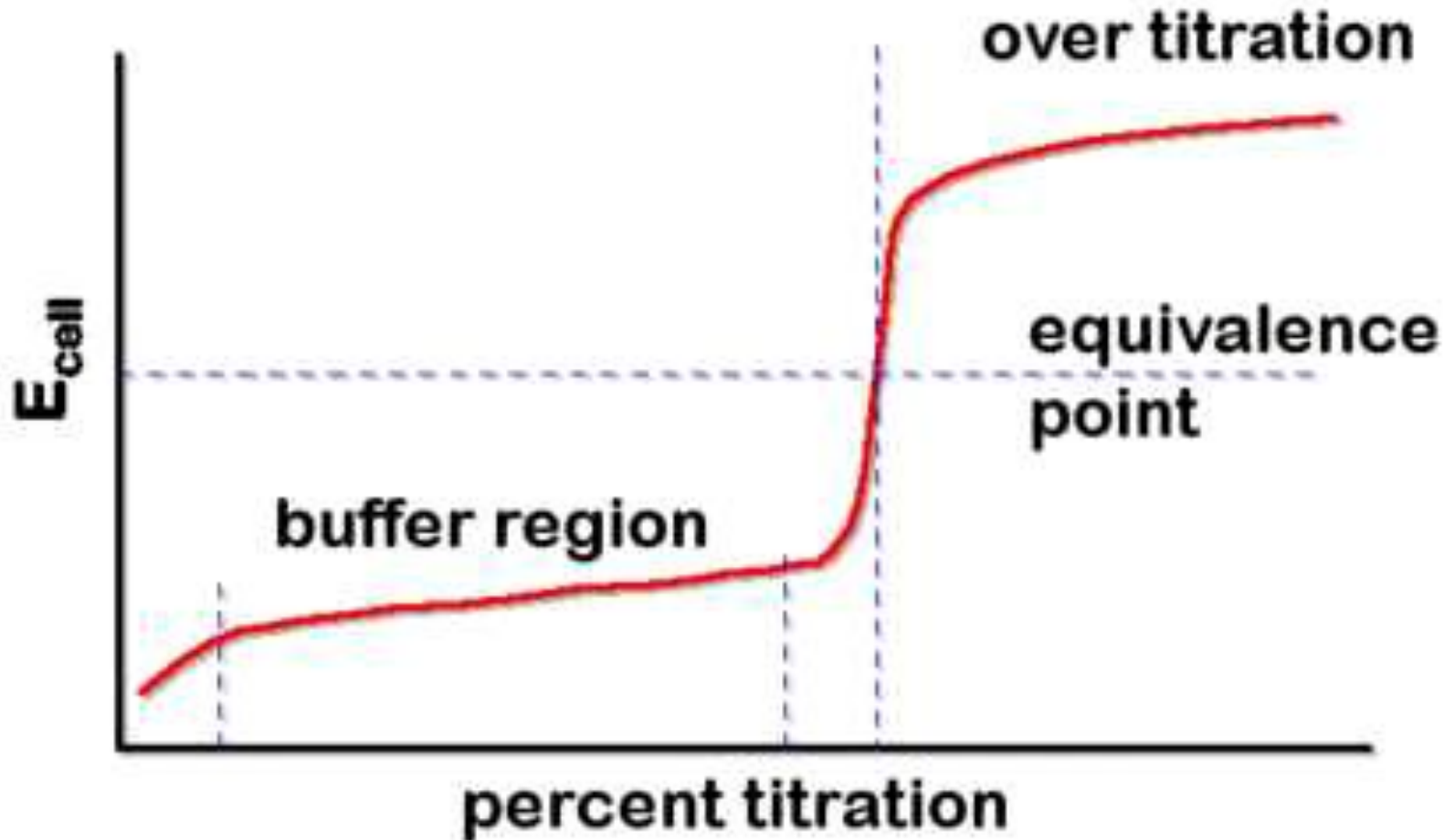
## منحنيات المعايرة

As with acid/base titrations, we can get either to the following types of curves.



# Titration curves

## منحنيات المعايرة



❖ احسب الكمون عند إضافة 50 مل من محلول  $\text{MnO}_4^-$  إلى 100 مل من محلول  $\text{Fe}^{2+}$  باعتبار  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$  وللمحلولين نفس النظامية.



$$e_{\text{Fe}} = e^0 + 0.059/1 \times \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

$$e_{\text{Mn}} = e^0 + 0,059/5 \times \log[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]/[\text{Mn}^{2+}]$$

- 50% من  $\text{Fe}^{2+}$  تتحول إلى  $\text{Fe}^{3+}$  :

$$e_{\text{Fe}} = \mathbf{0.77} + 0.059/1 \times \log 50\% / 50\% = 0.77 \text{ v}$$

- حساب الكمون عند بداية القفزة ونهاية القفزة: بداية القفزة تكون اقل ب 0.1 مل من الحجم المطلوب للوصول إلى نقطة التكافؤ ونهاية القفزة أكبر ب 0.1 مل من الحجم المطلوب للوصول إلى نقطة التكافؤ.



$$e_{\text{Fe}} = 0.77 + 0.059/1 \times \log 99.9 / 0.1 = 0.944 \text{ v} \quad (\text{بداية القفزة})$$

$$e_{\text{MnO}_4^-} = 1.51 + 0.059/5 \times \log 0.1 \times [1]^8 / 100 = 1.476 \text{ v} \quad (\text{نهاية القفزة})$$

-الكمون عند نقطة التكافؤ:

$$e_{\text{eq}} = 0.77 + 0.059/1 \times \log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \quad (1)$$

$$e_{\text{eq}} = 1.51 + 0.059/5 \times \log [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] \quad (2) \times 5$$

$$1+2: 6e_{\text{eq}} = 0.77 + 5 \times 1.51 + 0.059 \times \log [\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-] / [\text{H}^+]^8 / [\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-] \quad , \quad [\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}] \quad ,$$

$$[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] / [\text{MnO}_4^-]$$

$$6e_{\text{eq}} = 0.77 + 5 \times 1.51 + 0.059 \log [\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{2+}]$$

$$6e_{\text{eq}} = 0.77 + 5 \times 1.51 + 0.059 \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{2+}]}$$

$$6e_{\text{eq}} = 0.77 + 5 \times 1.51 + 0.059 \log [\text{H}^+]^8, [\text{H}^+] = 1 \text{ M}$$

$$e_{\text{eq}} = 0.77 + 5 \times 1.51/6 + 0.059 \times 8/6 \log [\text{H}^+]$$

$$e_{\text{eq}} = 0.77 + 5 \times 1.51/6 + 0.079 \log [\text{H}^+]$$

$$e_{\text{eq}} = 0.77 + 5 \times 1.51/6 - 0.079 \text{ pH}$$

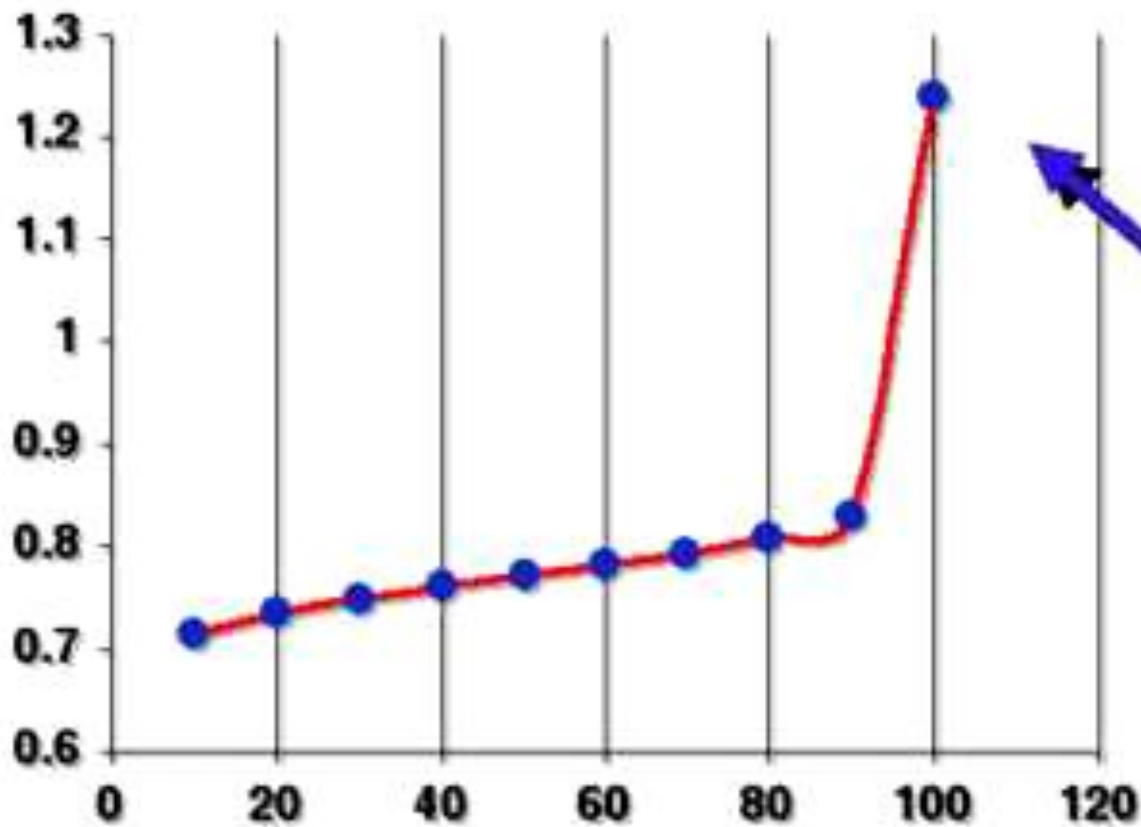
$$e_{\text{eq}} = 0.77 + 5 \times 1.51/6 + 0.079 \times \log [1] = 1.39 \text{ v}$$

$$e_{\text{eq}} = (n_1 e^0_{\text{ox}} + n_2 e^0_{\text{Red}}) / n_1 + n_2$$

1. 0.77 v   2. 0.994 v   3. 1.39 v   4. 1.475 v

# Equivalence point

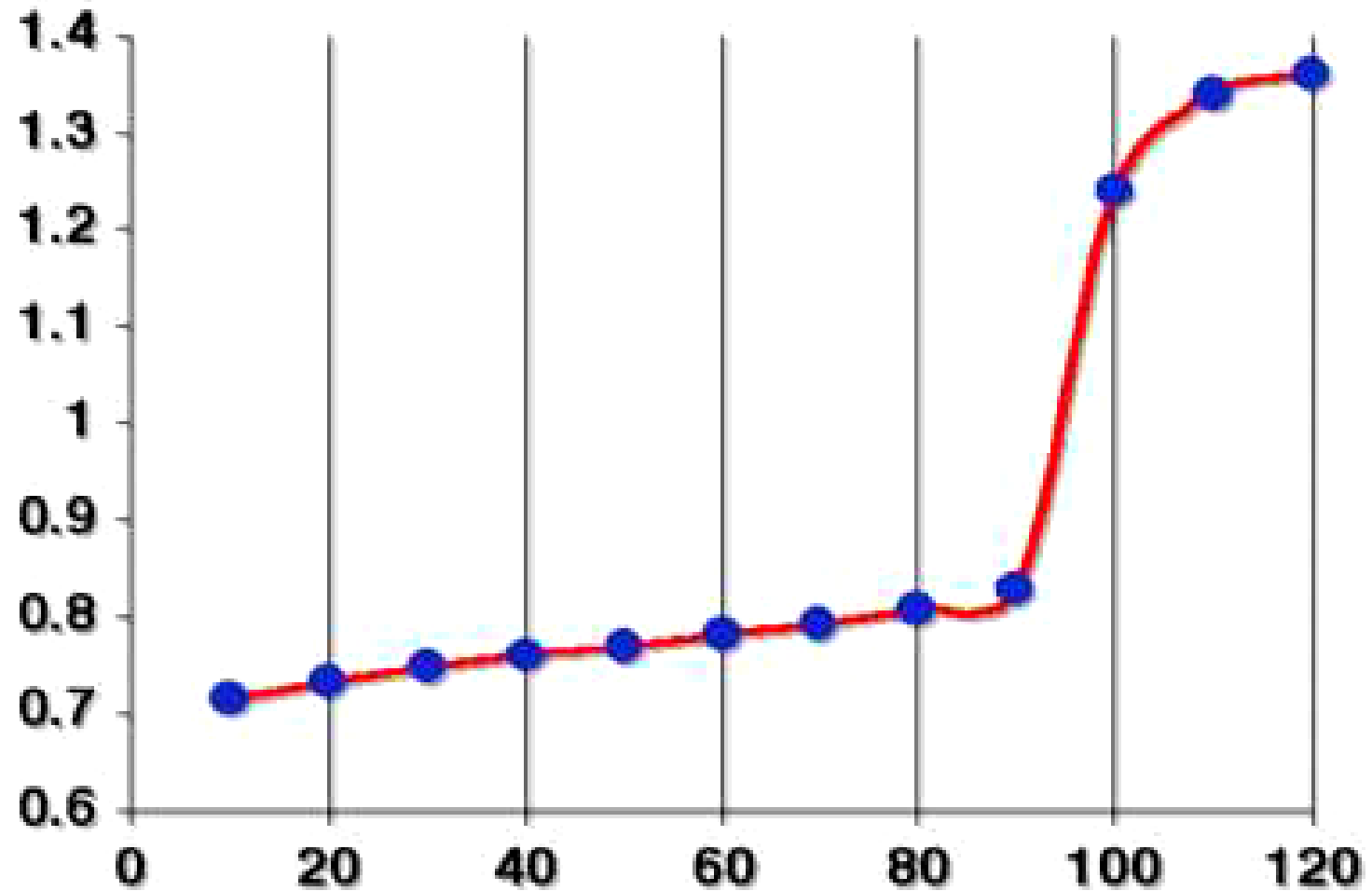
## نقطة التكافؤ



Note the large jump in E at the equivalence point.



## Complete titration curve



# مشعرات الأكسدة والإرجاع: Redox indicators

## 1- المشعر الكموني: Potential Indicators

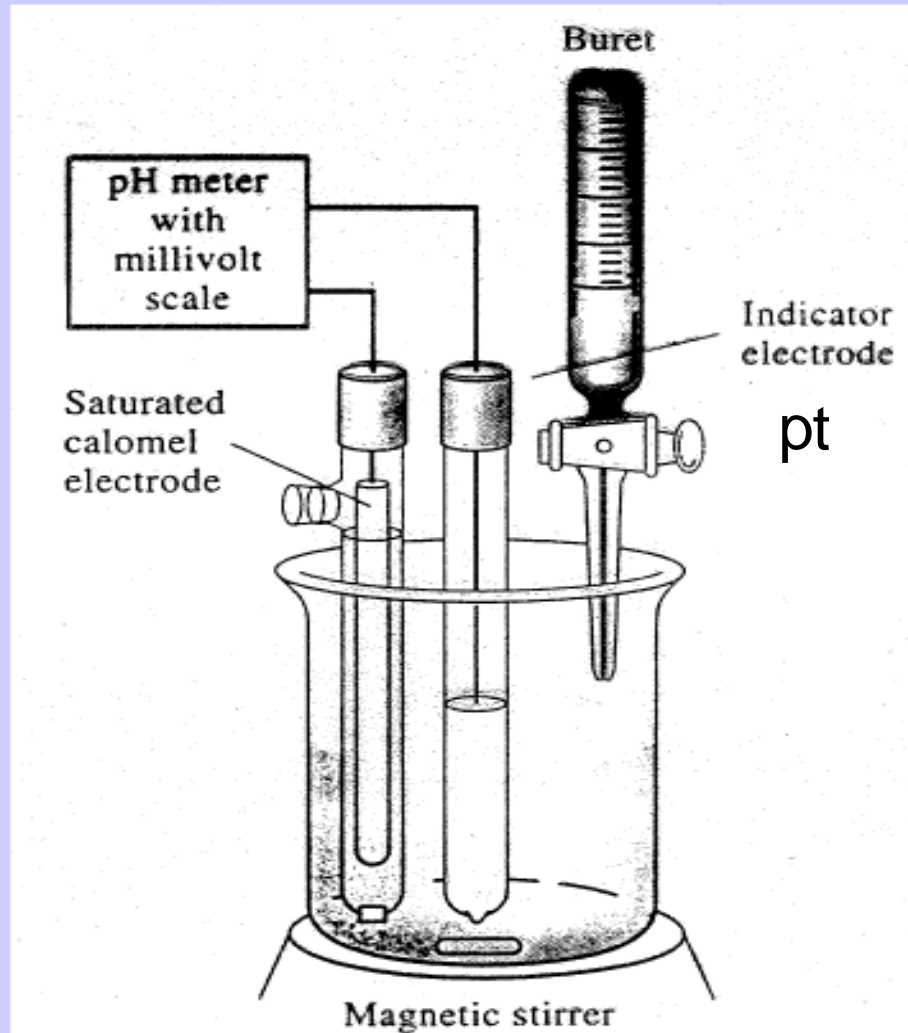
تعين نقطة النهاية بقياس الكمون بالكتروود مشير Indicator Electrode بالنسبة إلى الكترود مرجعي Reference Electrode ورسم هذا الكمون بدلالة حجم المحلول المعايير . وقد يكون أكثر ملائمة ، كما في المعايير الأخرى استعمال مشعل بصري وهناك ثلاث طرائق مستعملة مع المشعرات البصرية .

## 2- المشعرات الذاتية: Self-Indicators

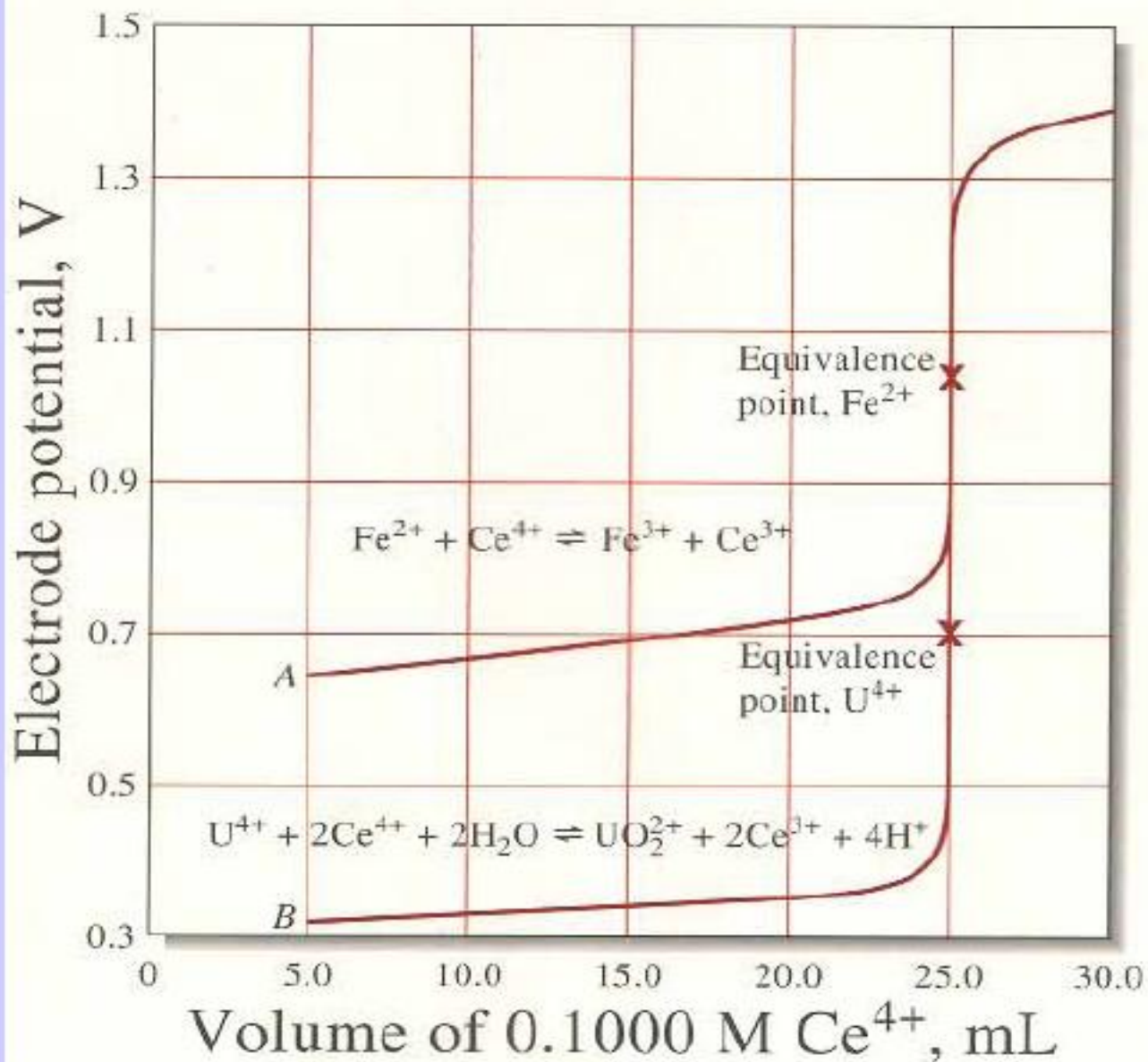
إذا كان المحلول المعايير شديد التلوين ، فيمكن الاعتماد على لونه في تعيين نقطة نهاية المعايرة ، فمثلاً يكون لون محلول 0.02M من برمنغنات البوتاسيوم بنفسجياً غامقاً، ويكون محلوله الممدد زهرياً ، أما المحلول الناتج عن إرجاعها إلى  $Mn^{2+}$  يكون عديم اللون تقريباً . عند المعايرة بالبرمنغنات، يلاحظ زوال لون  $MnO_4^-$  أثناء المعايرة بها فور إضافتها وذلك لأنها ترجع إلى  $Mn^{2+}$  العديم اللون.

# معايرة كمونية

# Potentiometric Titration

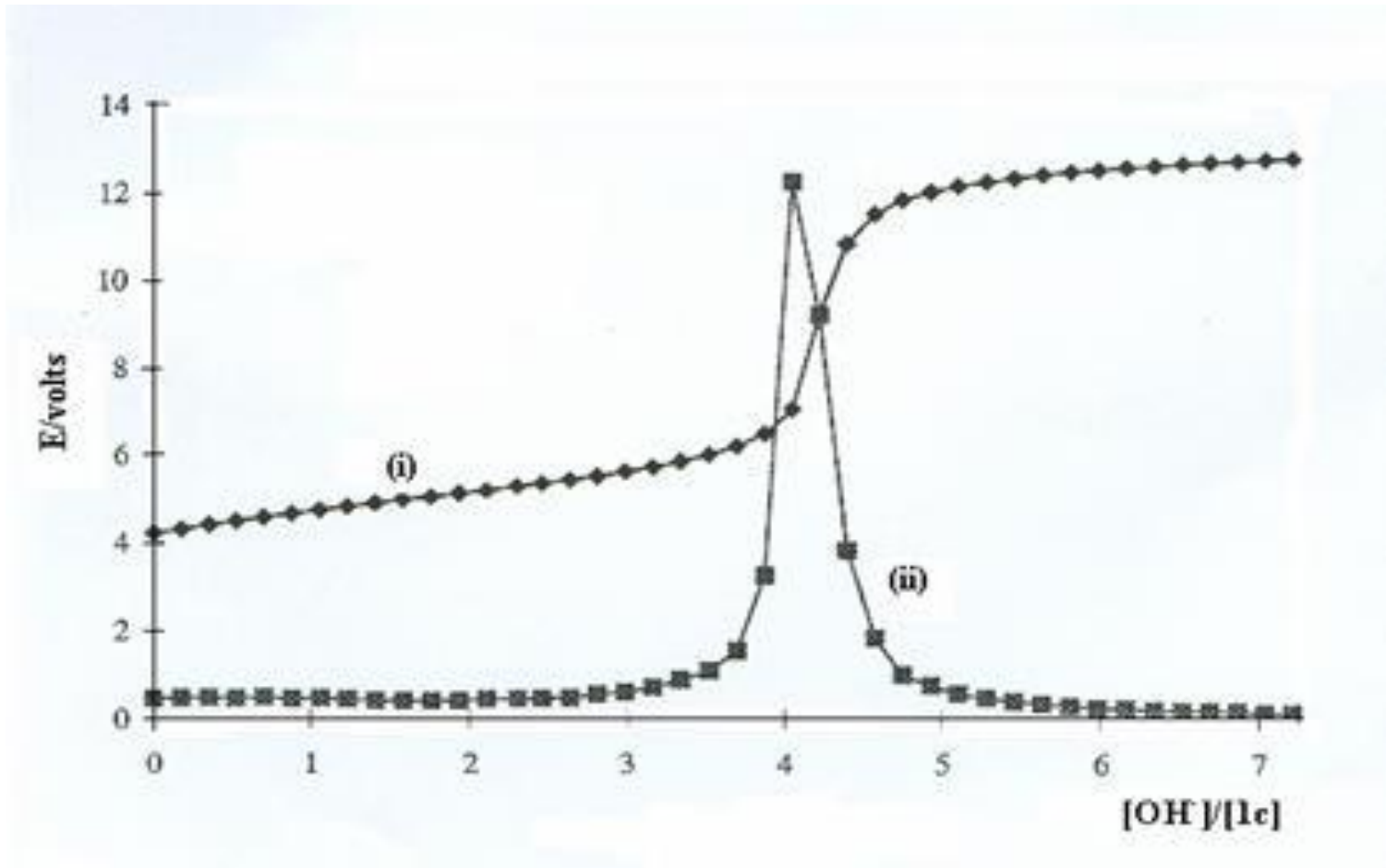


# Redox Titration Curves



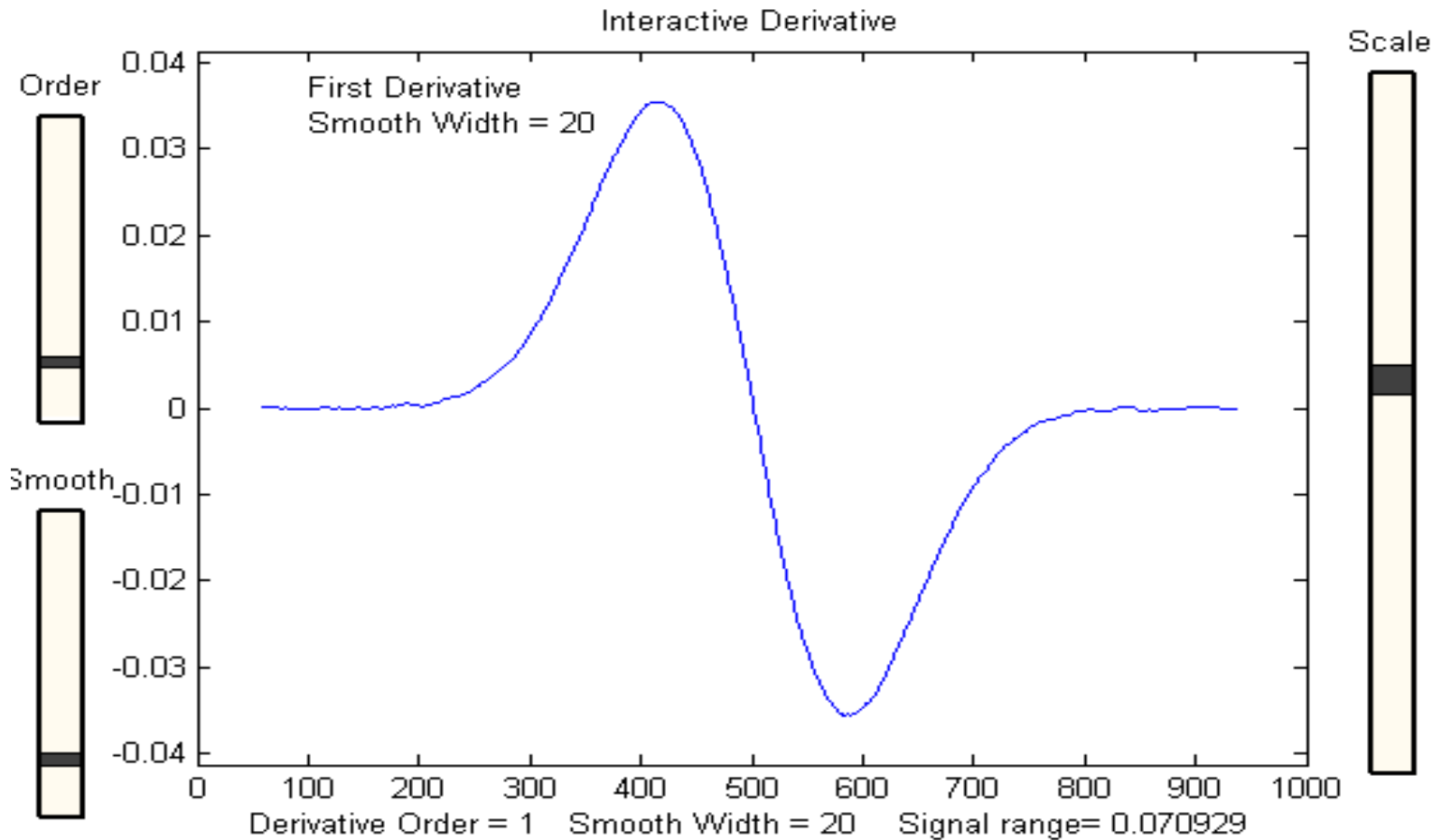
# First derivative curve

A plot of  $\Delta E / \Delta V$  VS Vol. of titrant •



# Second derivative curve

A plot of  $\Delta^2 E / \Delta^2 V$  VS Vol. of titrant •



## مشعرات الأكسدة والإرجاع

وحال انتهاء المعايرة تكسب الكمية الضئيلة الزائدة من البرمنغنات المحلول لونا زهرياً مما يدل على انتهاء التفاعل. و من الواضح أن نقطة النهاية لا تقع عند نقطة التكافؤ و لكن بعدها . و بشكل مشابه يمكن أن تعاير العوامل المرجعة بمحلول اليود المعاير بدون استخدام المشعرات ، لأن اللون البني الغامق لليود ( $I_2$ ) يختفي نتيجة لإرجاع  $I_2$  إلى شوارد  $I^-$ . السيريوم الرباعي  $Ce^{4+}$  (أصفر) والثلاثي  $Ce^{3+}$  عديم اللون.

### 3- المشعرات النوعية : Specific Indicators

ربما أفضل مشعر نوعي لمعايرات الأكسدة و الإرجاع هو محلول النشاء والذي يشكل معقداً أزرقاً غامقاً مع اليود الحر  $I_2$  حتى مع مقادير ضئيلة جداً منه. يشير ظهور أو اختفاء هذا المعقد إلى نقطة النهاية في المعايرات التي تتضمن إنتاج أو استهلاك اليود.

# مشعرات الأكسدة والإرجاع

هناك مشعر نوعي آخر شائع هو شاردة الثيوسيانات (  $\text{SCN}^-$  ) و التي تشكل معقداً أحمر اللون مع  $\text{Fe}^{3+}$  . مثلاً، شاردة الثيوسيانات التي تستخدم كمشعر في معايرة الحديد الثلاثي بالتيتانيوم (  $\text{Ti}^{3+}$  ) . عند نقطة التكافؤ لهذه المعايرة ، يصبح تركيز  $\text{Fe}^{3+}$  صغير جداً ، عندئذ يختفي لون المعقد الأحمر و الذي يشير إلى نقطة نهاية المعايرة.

## 4- مشعرات الأكسدة و الإرجاع الحقيقية أو العامة: true redox indicators

هذه المشعرات هي أصبغة شديدة التلون تتألف من مركبات مؤكسدة أو مرجعة ضعيفة قابلة للإرجاع و الأكسدة. تختلف ألوان هذه الكواشف في حالتها المؤكسدة عن حالتها المرجعة . تستجيب مشعرات الأكسدة و الإرجاع الحقيقية إلى كمون المحلول لدى كل مرحلة من مراحل المعايرة. و يمكن كتابة نصف التفاعل و معادلة نرنست للمشعر كما يلي :





$$e = e^0_{\text{Ind}} + 0.059/n \times \log[\text{In}_{\text{ox}}]/[\text{In}_{\text{Red}}]$$

عندما تكون النسبة  $\text{In}_{\text{ox}} / \text{In}_{\text{Red}} \geq 10/1$  يكون لون الشكل المؤكسد هو المسيطر وعندما تكون النسبة  $\text{In}_{\text{ox}} / \text{In}_{\text{Red}} \leq 1/10$  يكون الشكل المرجع هو المسيطر وبالتالي يكون:

**$e = e^0 \pm 0.059/n$**  يبدي مشعر الأكسدة والإرجاع تغير في اللون عندما يسبب **المحلول المعايير** انزياح بالكمون من:

**from  $e = e^0 - 0.059/n$  to  $e^0 + 0.059/n$  v**

ويقدر بحوالي  **$\Delta e = 0.12$  v** إذا كانت  **$n = 1$**  و  **$\Delta e = 0.06$  v** إذا كانت  **$n = 2$**

**مثال:** مشعر Diphenyl amine(DPA) قابل للأكسدة ببعض المواد التي لها كمون قياسي عالي مثل  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ,  $\text{MnO}_4^-$  ,  $\text{ClO}_3^-$  .  $e^0$  للمشعر تساوي 0.76 فولط.

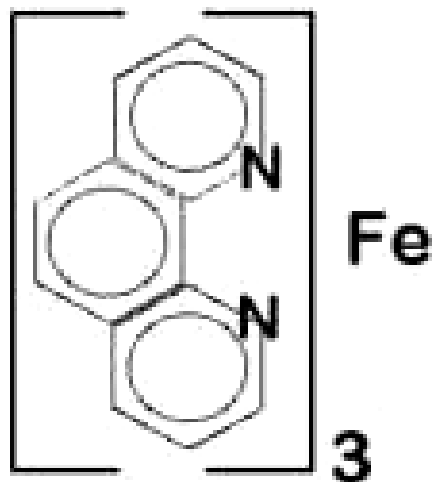
**عديم اللون**  $e_1=0.76-0.059/2=0.73$  v  
لون الشكل المرجع

**بنفسجي**  $e_2=0.76+0.059/2=0.79$  v  
لون الشكل المؤكسد

# Redox indicators

## Examples

### 1,10 phenanthroline - Fe salt (Ferrioin)



pale blue

red

$$E^\circ = 1.06\text{V}$$

# جدول ( ) بعض مشعرات الأكسدة والإرجاع

Dr.J.Diab

المشعر	لون الشكل المؤكسد	لون الشكل المرجع	$e^0, \text{Volt}$
<b>NitroFerroin</b>	أزرق فاتح	أحمر	1.25
2,3`-DiphenyLamine dicarboxylic acid	أزرق بنفسجي	عديم اللون	1.12
<b>Ferroin</b>	أزرق فاتح	أحمر	1.06
Erioglaucin A	أحمر مزرق	عديم اللون	0.85
<b>DiphenyLamine sulfonic acid</b>	أرجواني	عديم اللون	0.84
<b>DiphenyLamine</b>	بنفسجي	عديم اللون	0.76

# Applications of Redox Titrations

تطبيقات معايرات الأوكسدة والإرجاع

## ❖ الكواشف المؤكسدة والمرجعة المساعدة:

### Auxiliary Oxidizing and Reducing Reagents

عادة ما يوجد العنصر في العينة المراد تحليلها في حالة أكسدة مختلطة أو في حالة أكسدة تخالف التي تتطلبها المعايرة . يستخدم العديد من العوامل المؤكسدة أو المرجعة المساعدة لتحويل المعادن المختلفة إلى حالات أكسدة وحيدة **Single Oxidation State** قبل المعايرة التي يشترط أن يسبقها تخليص المحلول من المؤكسد أو المرجع الزائد قبل معايرة المعدن المعني .

مثلاً ، المحلول المتشكل نتيجة حل عينه محتوية على الحديد عادة ما يتكون من مزيج من الحديد الثلاثي و الحديد الثنائي ، هذا المحلول يجب أن يعالج بعامل مرجع بحيث يحول كل الحديد الثلاثي إلى الحديد الثنائي أو يعالج بعامل مؤكسد بحيث يحول الحديد الثنائي إلى ثلاثي بشكل كمي .

# Sample preparation

Oxidizing العوامل المؤكسدة المساعدة

Sodium bismuthate -  $\text{NaBiO}_3$

Very powerful, will even convert  $\text{Mn}^{2+}$  to  $\text{MnO}_4^-$

Not very soluble so excess reagent can be removed by filtration.

You typically make a suspension with your sample and then boil it.

# Sample preparation

Oxidizing العوامل المؤكسدة المساعدة

Ammonium peroxydisulfate -  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

In acid, we can convert



Excess is removed by adding a trace of  $\text{Ag}^+$  and boiling. This decomposes the reagent





# Sample preparation

**Oxidizing** العوامل المؤكسدة المساعدة

**Peroxide**

**Not as strong as the other examples**

**Must be used in acidic solution**



**Oxidizes  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{MnO}_4^-$**

**Excess can be removed by boiling.**

## **A. Auxiliary Reducing Agents:**

- **Metals are one group of reducing agents often used.**
- **The metal (Ni, Zn, Al, Cd, Pb, etc) may be used depending on the reduction potential of the metal relative to that of the analyte).**
- **The metal may be mixed directly with analyte solution and removed mechanically or by filtration.**

## Sample preparation

### Jones Reductor



An amalgam is used to prevent

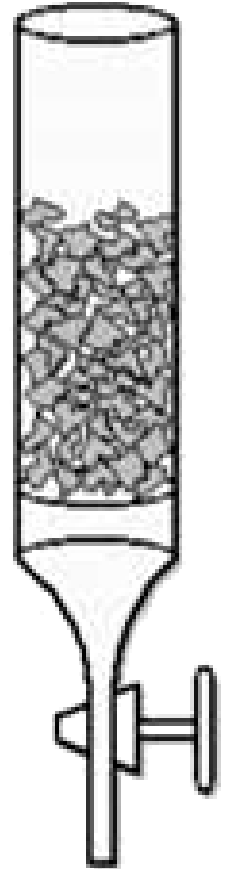


### Walden Reductor



It is needed to prevent  $\text{Ag}^+$  from entering solution - typically use HCl

Jones Reductor is stronger than Walden.



## تطبيقات المؤكسدة القياسية:

يلخص الجدول (2-8) خواص معظم المواد المؤكسدة المستعملة في التحليل الحجمي. و يلاحظ أن الكمونات القياسية لهذه العوامل تتراوح بين **0.50 إلى 1.70 v**. يعتمد الاختيار من بين هذه العوامل على:

- قوة المادة المراد معايرتها كعامل مرجع ،
- سرعة التفاعل بين المؤكسدة والمادة قيد المعايرة ،
- ثبات المحاليل القياسية للمادة المؤكسدة
- إمكانية توفر مشعر مناسب لكشف نقطة النهاية .

## الجدول (2-8) بعض المؤكسدات الشائعة المستخدمة كمحاليل عيارية :

المؤكسد و الصيغة	نتاج الإرجاع	الكمون القياسي (فولط)	ضبط الكاشف	المشعر*	الثبات <sup>+</sup>
برمنغنات البوتاسيوم <b>KMnO<sub>4</sub></b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	1.51	AS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe	<b>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	Mod. stable
برومات البوتاسيوم <b>KBrO<sub>3</sub></b>	<b>Br<sup>-</sup></b>	1.44	<b>KBrO<sub>3</sub></b>	Alpha-naphthofl avone	stable
السرسيوم الرباعي <b>Ce<sup>4+</sup></b>	<b>Ce<sup>3+</sup></b>	1.44,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.70,1M HClO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , AS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe	ferroin	stable

المؤكسد و الصيغة	نتج الإرجاع	الكمون القياسي (فولط)	ضبط الكاشف	المشعر*	الثبات <sup>+</sup>
ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$	$Cr^{3+}$	1.33	$K_2Cr_2O_7$	DPA	stable
حمض فوق اليود $H_5IO_6$	$IO_3^-$	1.60	$AS_2O_3$	النشاء	Moderately stable
يودات البوتاسيوم $KIO_3$	$ICl_2^-$	1.24	$KIO_3$	اختفاء $I_2$ من طبقة الكلوروفورم	stable
اليود $I_2$	$I^-$	0.536	$BaS_2O_3 \cdot H_2O$ , $AS_2O_3$	النشاء	unstable

$I_3^-$

## ❖ برمنغنات البوتاسيوم : Potassium Permanganate

تضبط محاليل البرمنغنات بحماضات الصوديوم ، حيث تستخدم هذه المادة بشكل واسع ككاشف قياسي أولي لضبط محاليل شاردة البرمنغنات في محاليل حمضية . تؤكسد البرمنغنات حمض الحماض إلى ثاني أو أكسيد الكربون و ماء:



يستخدم مقياس البرمنغنات لمعايرة كثير من المواد المرجعة :

1- بطريقة مباشرة مثل أملاح  $\text{Fe}^{2+}$ ،  $\text{Sn}^{2+}$ ،  $\text{Ti}^{3+}$ ،  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ،  $\text{H}_2\text{O}_2$  ...

2- بطريقة غير مباشرة لمعايرة أملاح  $\text{Fe}^{3+}$  بعد إرجاعها إلى  $\text{Fe}^{2+}$  بالزنك المعدني

3- طرق معايرة بالرجوع مثل معايرة الكرومات ، النترات ، السيريوم : إضافة كمية

زائدة ومعلومة من  $\text{Fe}^{2+}$  إلى العينة ومعايرة الزيادة من  $\text{Fe}^{2+}$  بـ  $\text{MnO}_4^-$

الجدول (3-8) بعض تطبيقات برمنغنات البوتاسيوم في وسط حمضي



المادة المعاييرة	نصف التفاعل	الشروط
Sn	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	إرجاع بالزنك إلى $\text{Sn}^{2+}$ قبل المعاييرة
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	
Fe	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	إرجاع بـ $\text{SnCl}_2$ أو بمرجع جونز أو والدين قبل المعاييرة
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^-$	
V	$\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{V}(\text{OH})_4^{+} + \text{e}^-$	إرجاع بـ $\text{SO}_2$ أو $\text{Bi}(\text{Hg})$ قبل المعاييرة



إرجاع بمرجع جونز قبل المعايرة	$\text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}$	Mo
إرجاع بالزنك أو الكادميوم قبل المعايرة	$\text{W}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}$	W
إرجاع بمرجع جونز قبل المعايرة	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	U
إرجاع بمرجع جونز قبل المعايرة	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}$	Ti
-	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
ترشيح حمضات المعدن القليلة الانحلال، غسلها، حلها في حمض، معايرة $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ المتحرر	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	Mg , Ca , Zn , Co , Pb , Ag
زمن التفاعل 15 دقيقة زيادة البرمنغنات تعابير بالرجوع	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\text{HNO}_2$

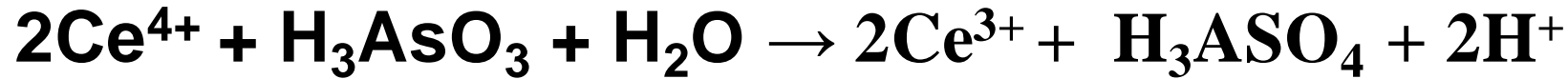
## ❖ أملاح السيريوم الرباعية : Tetravalent Cerium Salts

محاليل السيريوم الرباعي المحمضة بحمض الكبريت هي فعالة كمؤكسدات كمحاليل برمنغنات البوتاسيوم و يمكن أن تنوب عنها في معظم التطبيقات تقريباً.

**ضبط محاليل السيريوم الرباعي :**

تضبط محاليل السيريوم عادة بأوكسيد الزرنيخي والذي يتأكسد بوسط

حمضي:



أو بحمض الحمض كما يلي :



يستخدم مقياس السيريوم لمعايرة كثير من الأغوال والألدهيدات والكيونات والحموض الكربوكسيلية بالإضافة إلى معظم المعادن بحالاتها التأكسدية المنخفضة.

## ❖ ثاني كرومات البوتاسيوم ( K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ) :

ترجع شاردة ثاني الكرومات في تطبيقاتها التحليلية إلى الكروم الثلاثي :



تتمتع محاليل ثاني الكرومات بثبات عالي ، و يمكن تسخينها لدرجة الغليان دون تفكك ، ولا تتفاعل مع حمض كلور الماء . علاوة على ذلك ، يتوفر الكاشف تجارياً بدرجة نقاوة عالية وكلفة متوسطة . مساوي ثاني الكرومات بالمقارنة مع شاردة البرمنغنات والسرسيوم (IV) هي انخفاض كمونها القياسي وبطئ تفاعلها مع العديد من العوامل المرجعة .

يستخدم مقياس ثاني الكرومات لمعايرة كثير من المواد المرجعة مثل الحديد الثنائي لكن ما يحد من استعمالها هو صعوبة تحديد نقطة التكافؤ . من التطبيقات الأخرى الشائعة معايرة المواد المؤكسدة وذلك بمعالجة العينة المراد تحليلها بحجم مقيس وزائد من الحديد الثنائي ، يتبع معايرة الزيادة من الحديد الثنائي بثاني الكرومات المعايير . أمكن تطبيق هذه الطريقة لمعايرة النترات والكلورات والبرمنغنات ، ثاني الكرومات ، البيروكسيدات العضوية...

# المعايير المتضمنة اليود Titrations including iodine

## 1-المقياس اليودي Iodimetry

اليود ( $I_2$ ) عامل مؤكسد معتدل القوة، يستخدم في معايرة المواد المرجعة. وتسمى المعايرات ب  $I_2$  بطرائق القياس اليودي



تجري المعايرة في وسط معتدل أو قلوي ضعيف (pH=8) إلى حمضي ضعيف.

في الوسط القلوي القوي:

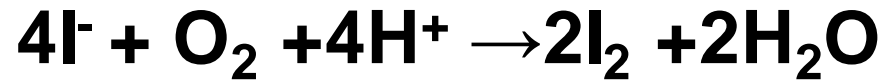


في الوسط الحمضي القوي: 1- يميل النشاء للتفكك مما يؤثر على نقطة التكافؤ

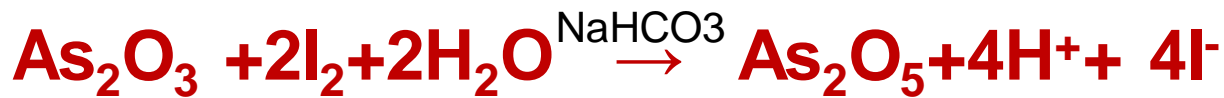
2- ازدياد قوة ارجاع العديد من العوامل المرجعة في المحلول الحمضي



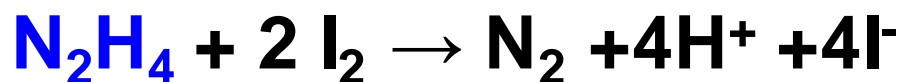
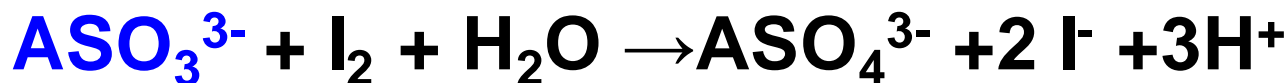
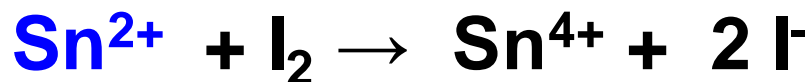
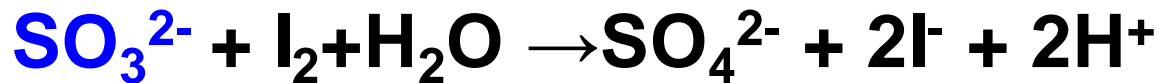
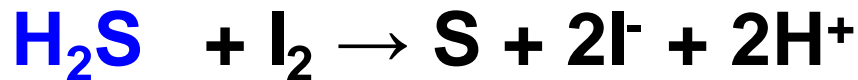
3- ميل I<sup>-</sup> الذي يعطيه التفاعل للتأكسد ب O<sub>2</sub> المذاب في المحلول الحمضي:



يضبط اليود بمحلول AS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> أو S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>

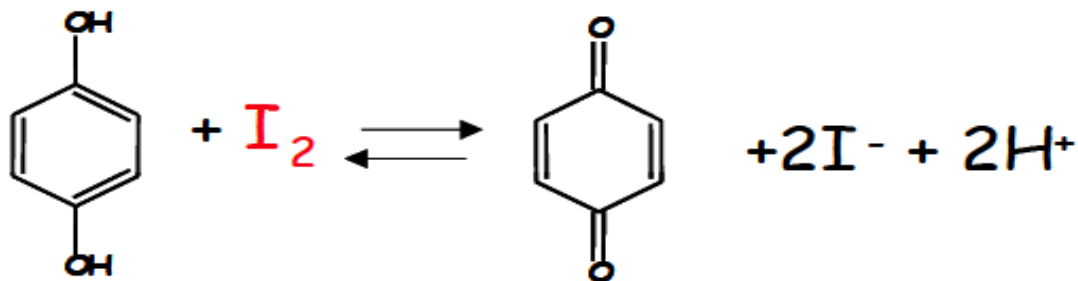


❖ بعض المواد التي تعاير بالمقياس اليودي **Iodimetry**:



## Iodimetric determination of hydroquinone by back titration

Molecular formula:  $C_6H_6O_2 = 110.1$

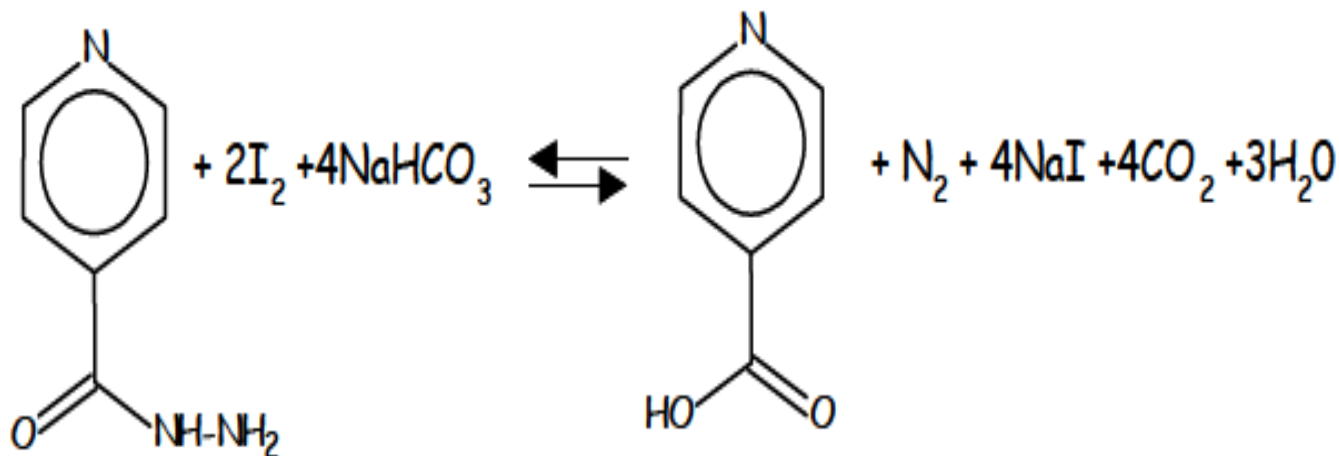


Excess of standard  $\text{I}_2$  is added and excess is back titrated with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



# Iodimetric determination of isoniazide

Isoniaside titration Molecular formula:  $C_6H_7N_3O = 137.1$

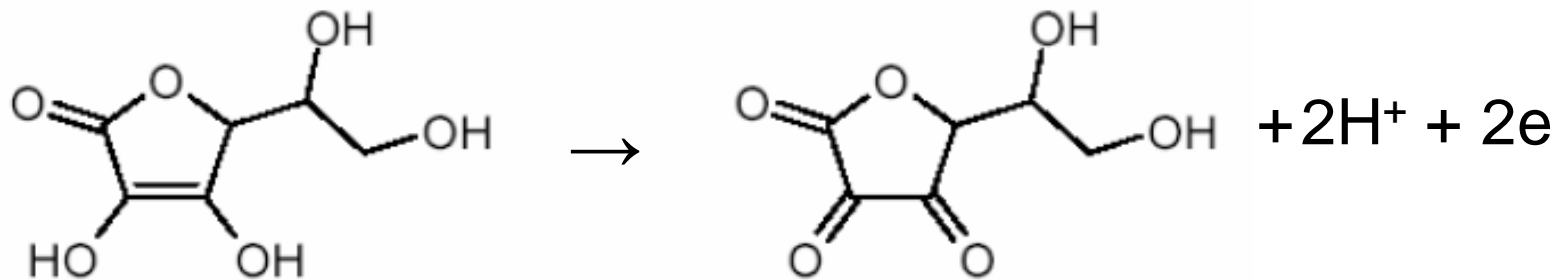


$NaHCO_3$  is added to remove HI during the reaction

$$\%(\text{w/w}) = \frac{(\text{vt} \times F \times E \times 100)}{\text{mass}_{\text{analyte}}}$$

# Iodimetric determination of Vitamin C

## Analysis of Ascorbic acid



ascorbic acid  
 $C_6H_8O_6$

dehydroascorbic acid  
 $C_6H_6O_6$

water-soluble vitamin

direct iodimetric titration is a standard method for the analysis of vitamin C in a variety of citrus fruits and in vitamin tablets.

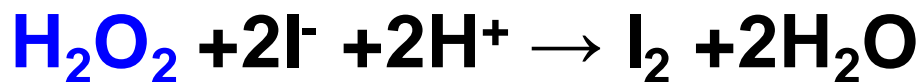
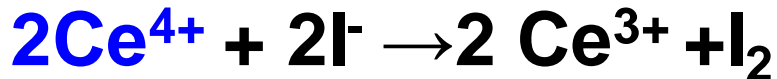
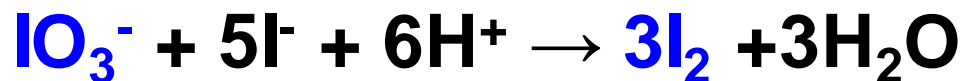
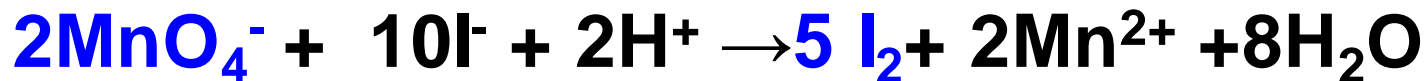
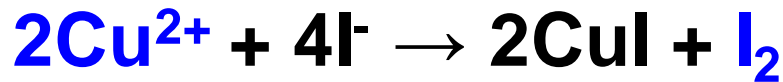




## المقياس اليودوي : Iodometry

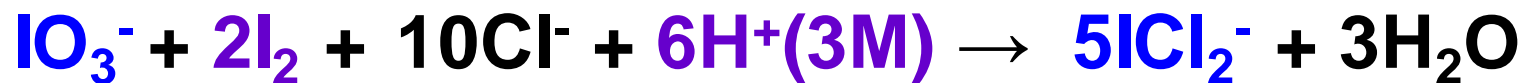
**I<sup>-</sup> عامل مرجع ضعيف يرجع العوامل المؤكسدة القوية.** ولا يستعمل كعامل معاير نظراً لعدم توفر مشعر بصري ملائم. في المعايرة اليودية يتشكل I<sub>2</sub> الذي يعاير بدوره **بالتيوسلفات** بالاعتماد على اختفاء اللون الأزرق. يضاف **زيادة** من ملح I<sup>-</sup> إلى محلول العامل المؤكسد **ينتج I<sub>2</sub>** بمقدار يكافئ **العامل المؤكسد** الموجود بالعينة وتتم المعايرة **بوسط حمضي قوي**.

### بعض التطبيقات اليودية: Iodometric applications



## يودات البوتاسيوم: KIO3

يتوفر الكاشف تجارياً بشكل نقي ومحاليل اليودات هي محاليل ثابتة:



### تطبيقات المعايرات باليودات :

- معايرة مزيج من اليود واليوديد في مزيج مائي ، حيث يعاير اليود في عينة من المزيج مباشرة بمحلول تيلوسلفات الصوديوم العياري بوجود النشاء كمشعر من ثم يقدر مجموع تركيز اليود واليوديد بيودات البوتاسيوم القياسية بوجود الكلوروفورم . تجري هذه المعايرة في محلول يحوي تركيز عالي بكفاية من شاردة الكلوريد بحيث يكون ناتج التفاعل حصراً  $\text{ICl}_2^-$



## برومات البوتاسيوم كمصدر للبروم (مقياس البروم):

تتوفر برومات البوتاسيوم ذي الدرجة القياسية الأولية من مصادر تجارية وتتمتع محاليلها بدرجة ثبات عالية ، المعايرة المباشرة باستخدام برومات البوتاسيوم نسبياً قليلة. القيمة الرئيسية للكاشف في التحليل الكيميائي هي

كمصدر ثابت ومناسب للبروم ،  $Br_2$  . في هذا التطبيق يضاف زيادة من بروميد البوتاسيوم إلى محلول حمضي من المادة المراد معايرتها . من ثم ، إدخال

برومات البوتاسيوم القياسية يحرر كمية معلومة من البروم ،  $Br_2$  :



أما إجراء المعايرة يكون بحل المادة المراد معايرتها بالماء ثم إضافة كمية زائدة معلومة من المحلول القياسي (برومات -بروم شاردي) ، يحمض الوسط فيتححر البروم حيث يتفاعل جزء منه مع العينة وجزء يزيد ، يضاف IK بزيادة إلى الوسط فيحرر اليود ويعاير اليود المتحرر بواسطة التيوسلفات



## معايرة الماء بطريقة كارل فيشر:

Many REDOX reagents have been reported. Some get very specific. One good example is the Karl Fisher method for water.

### Karl Fisher reagent

A mixture of iodine, sulfur dioxide, pyridine and methanol.



Excess pyridine is added to stabilize the stoichiometry and shift the equilibrium to the right.

**Methanol is added to remove the reactive  $C_5H_5N \cdot SO_3$  complex. In order not to consume water.**



**Endpoint detection.**

**(The titration's end point is signaled when the solution changes from the yellow color of the products to the brown color of the Karl Fisher Reagent).**

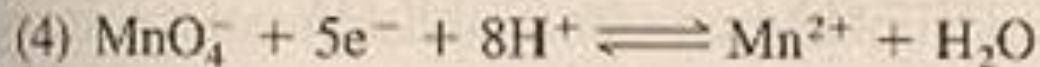
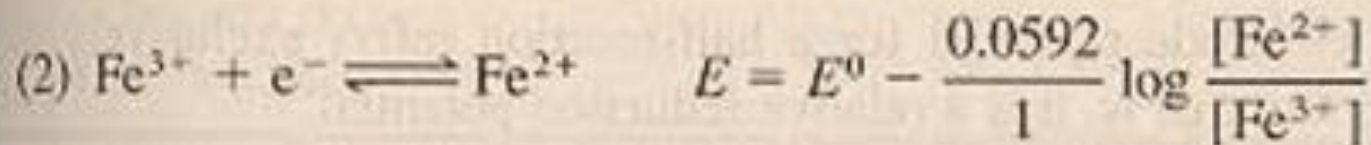
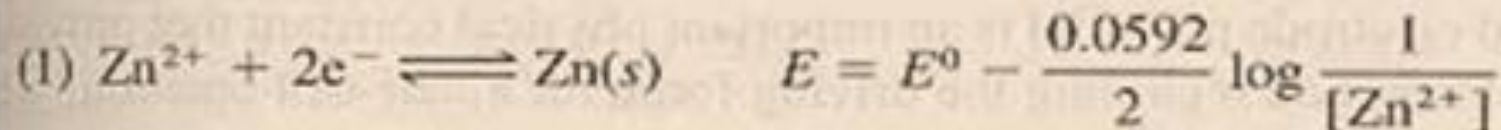
**Problem:** Write the reduction half reactions of the following and arrange them in order of increasing oxidizing strength :



**So:  $\text{Co}^{3+} > \text{MnO}_4^- > \text{Sn}^{3+}$**

Write the Nemst expressions for the following half- cell reactions:

طبق علاقة نرنست على أنصاف التفاعلات التالية:



$$E = E^0 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^{-}][\text{H}^{+}]^8}$$

1- احسب كمون الكترود الهيدروجين عند الدرجة  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  عند وضعه في محلول وقاء ( $\text{pH}=5$ ). علماً أن  $\text{pH}_2=1$  atmosphere .

$$e = e^{\circ} + 0.059 \log[\text{H}^+] = -0.059 \text{ pH}$$

$$e = -0.059 \times 5 = -0.295 \text{ v}$$

2- احسب الكمون لكل من الكترود الزنك والنحاس في محاليل  $0.01\text{M}$  من كبريتات الزنك والنحاس على التوالي عند الدرجة  $25$  مئوية علماً أن  $e^{\circ}_{\text{Cu}} = 0.34 \text{ v}$  ,  $e^{\circ}_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ v}$ . احسب كون الخلية.

$$e_{\text{Cu}} = 0.34 + 0.059/2 \log 0.01 = 0.281 \text{ v}$$

$$e_{\text{Zn}} = -0.076 + 0.059/2 \log 0.01 = -0.819 \text{ v}$$

$$E_{\text{cell}} = e_{\text{Cu}} - e_{\text{Zn}} = 0.281 - (-0.819) = 1.10 \text{ v}$$



3- وجد أن كمون خلية مؤلفة من الكترود Ag وضع في محلول نترات الفضة  $0.01\text{ M}$  والكترود CU وضع في محلول كبريتات النحاس يساوي  $0.425\text{ v}$  عند الدرجة 25 مئوية. احسب  $[\text{Cu}^{2+}]$



$$e^0_{\text{Ag}} = +0.79\text{ v}, \quad e^0_{\text{Cu}} = 0.34\text{ v}$$

$$E_{\text{cell}} = e_{\text{Ag}} - e_{\text{Cu}}$$

$$0.425 = 0.79 + 0.59/1 * \log 0.01 - e_{\text{Cu}}$$

$$e_{\text{Cu}} = 0.247\text{ v}$$

$$e_{\text{Cu}} = e^0 + 0.059/2 \log [\text{Cu}^{2+}] = 0.247$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 7.94 \times 10^{-4}\text{ M}$$

**Example 1:** A solution prepared by dissolving a 0.2464-g sample of electrolytic iron wire in acid was passed through a Jones reactor. The iron(II) in the resulting solution required a 39.31-mL titration. Calculate the molar oxidant concentration if the titrant used was (b)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (product  $\text{Cr}^{3+}$ ).



Moles of  $\text{Fe}^{2+} = 6$  moles of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

$$W_{\text{Fe}} / M_{\text{w Fe}} = 6 C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \times V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} (\text{L})$$

$$0.2464/56 = 6 c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \times 39.31/1000$$

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0.01871 \text{ M}$$



$$\frac{\text{moles of Fe}^{2+}}{\text{moles of Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{\frac{W_{\text{Fe}}}{\text{MW of Fe}}}{C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}} = \frac{6}{1}$$

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0.01871 \text{ M}$$

**Example 2:** A solution of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  was standardized by dissolving 0.1210 g  $\text{KIO}_3$  (MW = 214.00 g/mol) in water, adding a large excess of  $\text{KI}$ , and acidifying with  $\text{HCl}$ . The liberated iodine ( $\text{I}_2$ ) required 41.64 mL of the  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  to decolorize the blue starch/iodine complex. Calculate the molarity of the  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .



[Eq.1] - [Eq. 2]x3



$$\frac{\text{moles of IO}_3^-}{\text{moles of S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{\frac{\text{Weight KIO}_3}{\text{MW KIO}_3}}{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}} = \frac{1}{6}$$

$$\frac{0.121}{214} = \frac{1}{C \times 0.04164}$$

$$C = 0.08147 \text{ M}$$

**Example:** A 1.0120 g mineral sample of Fe was crushed and dissolved in acid solution. This sample was passed through a Jones reactor ( $\text{Fe}^{3+}$  converted to  $\text{Fe}^{2+}$ ). Titration of the Fe(II) required 23.29 ml of 0.01992 M  $\text{KMnO}_4$ . What is the %Fe in the sample?

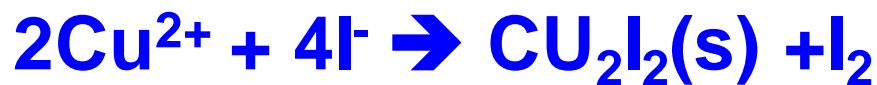
$$\frac{\text{moles of } \text{Fe}^{2+}}{\text{moles of } \text{MnO}_4^-} = \frac{\frac{w_{\text{Fe}^{2+}}}{56}}{0.02329 \times 0.01992} = \frac{5}{1}$$

$$w_{\text{Fe}^{2+}} = 0.12990 \text{ g}$$

$$\% \text{Fe}^{2+} = \frac{0.12990 \times 100}{1.0120} = 12.8320\%$$

## Example 4:

A 0.1165 g of primary standard Cu was dissolved and then treated with an excess of KI. Reaction:



Calculate the normality of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  soln. if 36.24 ml were needed titrate the liberated  $\text{I}_2$



$$\frac{0.1165}{63.54} = N \times 0.03624$$

$$N = 0.10125$$

**مثال:** تم وزن وسحق 20 مضغوطة tablet من فيتامين c ، ثم حل مايكافئ 0.20 غرام من فيتامين c بالماء في وسط حمضي. يعاير بمحلول السيريوم الرباعي 0.1M بوجود مشعر الفيروئين. بفرض أن المصرف 23.2 مل من  $Ce^{4+}$  ، ما هي النسبة المئوية لحمض الأسكوربي في العينة وما هو محتوى المضغوطة منه إذا علمت أن محتوى المضغوطة النظري منه هو 200 ملغ.

- وزن 20 مضغوطة 5.00 غ

-محتوى 20 مضغوطة من فيتامين C 4 غ ( 200 \* 20 )

- وزن ما يكافئ 0.20 غ :  $0.25 = 4 / ( 5 \times 0.2 )$  غ من مسحوق المضغوطات



$$mmoles_{Ce^{4+}} = 2mmoles_{ascorbic\ acid}$$

$$23.2 \times 0.1 = (2 \times wt) / 171.10 \Rightarrow$$

$$wt = (23.1 \times 0.1 \times 171.1) / 2 = 198.50 \text{ mg} \quad \text{محتوى المضغوطة}$$

$$\% \text{ ascorbic acid: } (198.50 \times 100) / 200 = 99.25\%$$



# Homework

You are titrating 50 ml 0.1M of  $\text{Co}^{2+}$  solution with 0.1 M  $\text{Ce}^{4+}$  titrant.  $E^0_{\text{Co}} = 0.85 \text{ v}$ ,  $E^0_{\text{Ce}} = 1.70$ .

**What is the potential for the titration system after addition of:**

- a. 0 ml of  $\text{Ce}^{4+}$
- b. 25 ml of  $\text{Ce}^{4+}$
- c. 50 ml of  $\text{Ce}^{4+}$
- d. 75 ml of  $\text{Ce}^{4+}$



**Equivalent point volume:**

$$C_{\text{Ce}^{4+}} V_{\text{Ce}^{4+}} = C_{\text{Co}^{2+}} V_{\text{Co}^{2+}}$$

$$0.1 \times V_{\text{Ce}^{4+}} = 50 \times 0.1 \implies V_{\text{Ce}^{4+}} = 50 \text{ ml}$$

**a) Addition of 0 ml of  $\text{Ce}^{4+}$ , absence of  $\text{Co}^{3+}$ , E can not be calculated**

**b) Addition of 25 ml of  $\text{Ce}^{4+}$  before the equivalent point; excess of  $\text{Co}^{2+}$**

$$E = 0.85 + 0.059/1 \times \log\left(\frac{[25 \times 0.1]/75}{(50 \times 0.1 - 25 \times 0.1)/75}\right) = 0.85 \text{ v}$$

**c) Addition of 50 ml of  $\text{Ce}^{4+}$ ; at the equivalent point:**

$$E = e^0_{\text{Co}} + e^0_{\text{Ce}}/2 = 0.85 + 1.70/2 = 1.275 \text{ v}$$

c) Addition of 75 ml of  $\text{Ce}^{4+}$ ; after the equivalent point  
: excess of  $\text{Ce}^{4+}$

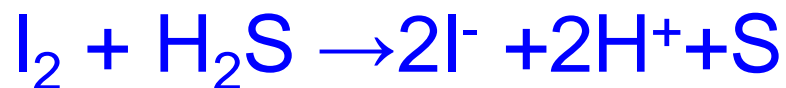
$$E = e^0_{\text{Ce}} + 0.059 \times \log \left[ \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right]$$

$$= 1.70 + 0.059/1 \times \log \left( \frac{75 \times 0.1 - 50 \times 0.1}{125} / \frac{50 \times 0.1}{125} \right) = 1.682 \text{ v}$$

**Problem:** Calculate the normality of the solution produced by dissolving 2.064 g of primary standard  $K_2Cr_2O_7$  in sufficient water to give 500 ml.

$$N = 2.064 \text{ g} / (294/6) = 0.421 \text{ g} / 0.500 \text{ L} = 0.0842 \text{ N}$$

**Problem:** calculate the molarity of the  $I_2$  solution that is 0.04N with respect to the following reaction:



$$M = 0.04 / 2 = 0.02 \text{ M}$$

**Problem:** calculate the molarity of the  $KIO_3$  solution that is 0.04N with respect to the following reaction:



$$M = 0.04 / 4 = 0.01 \text{ M}$$