

Kvantitatív analitika szeminárium, II. gyógyszerész

9. óra (2010.11.09.)

Elméleti rész

A. A redoxpotenciál (elektropotenciál) értéke

Az elektropotenciál Nerst-egyenlete: $\varepsilon = \varepsilon^\circ + R \cdot T / z \cdot F \ln a_{\text{ox}} / a_{\text{red}}$,

ahol ε = elektropotenciál
 ε° = standard elektropotenciál
R = egyetemes gázállandó (Regnault-állandó), értéke: 8,314 J/mol·K
T = hőmérséklet (K)
z = elektronszám-változás
F = Faraday-állandó (96500 C)
a = aktivitás

ha T = 25° C, akkor egyszerűsíthető: $\varepsilon = \varepsilon^\circ + 0,059/z \lg a_{\text{ox}} / a_{\text{red}}$ aktivitás helyett koncentráció is használható

- elsőfajú elektrod: fém merül saját ionjait tartalmazó só vizes oldatába (pl. Cu merül CuSO₄ oldatba)

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ_{\text{M}^{2+}/\text{M}} + 0,059/z \lg [\text{M}^{2+}]$$

- redoxielektrod: inert fém merül olyan oldatba, amelyben ugyanannak a fémnek különböző oxidációs állapotú ionjai vannak jelen

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ_{\text{ox/red}} + 0,059/z \lg [\text{ox}]/[\text{red}]$$

B. Redoxireakciók

Mindig a nagyobb redoxipotenciálú rendszer oxidálja a kisebb redoxipotenciálú rendszert. A félreakciókat a redukció irányába szoktuk felírni.

pl. Fe³⁺/Fe²⁺, Sn⁴⁺/Sn²⁺

egyik félreakció: Fe³⁺ + e⁻ = Fe²⁺ másik félreakció: Sn⁴⁺ + 2 e⁻ = Sn²⁺

teljes redoxireakció: 2 Fe³⁺ + Sn²⁺ = 2 Fe²⁺ + Sn⁴⁺

A standard redoxipotenciál értékek alapján eldönthető, hogy a folyamatban mi oxidál (redukálódik) és mi redukál (oxidálódik).

A pH hatása

Ha a félreakcióban szerepelnek a H⁺-ionok is, akkor a Nerst-egyenlet módosul:

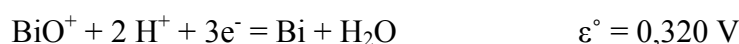
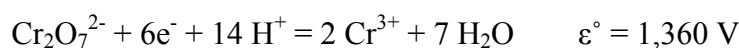
$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + 0,059/z \lg [\text{ox}]^{\text{z}_{\text{ox}}} [\text{H}^+]^n / [\text{red}]^{\text{z}_{\text{red}}}$$

ebből a formálpotenciál: $\varepsilon' = \varepsilon^\circ + 0,059/z \lg [\text{H}^+]^n$, azaz

$$\varepsilon = \varepsilon' + 0,059/z \lg [\text{ox}]^{\text{z}_{\text{ox}}} / [\text{red}]^{\text{z}_{\text{red}}}$$

Órai feladatok

- a. Mennyi az elektródpotenciál abban a rendszerben, amelyben rézlemez merül 0,1 M CuSO_4 -oldatba? ($\varepsilon^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ V}$)
b. Mennyi a redoxipotenciál abban az oldatban, amelyben az Sn(IV) koncentráció 0,05 mol/dm³, az Sn(II) pedig 0,80 mol/dm³? ($\varepsilon^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,154 \text{ V}$)
c. Mennyi az elektródpotenciál abban az oldatban, amelyben a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ koncentrációja 0,080 M, a Cr^{3+} -koncentráció pedig 0,020 M? ($\varepsilon^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,360 \text{ V}$)
- Állapítsuk meg az standard elektródpotenciál-értékek alapján, hogy az alábbi folyamatok esetén melyik rendszer oxidál, és melyik redukál!



- Hogyan változik a Cu^{2+} -Bi rendszerben a redoxipotenciál, ha

- $[\text{Cu}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$

- $\text{pH} = 4,000$

- Hogyan változik a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ rendszer potenciálja, ha a pH-t 1,00-ról 4,00-ra növeljük, és a rendszerben $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,080 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,020 \text{ mol/dm}^3$ és $\varepsilon^\circ = 1,36 \text{ V}$?

Házi feladatok

- Mekkora a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ rendszer formálpotenciálja 6-os pH-nál?
- Mennyi a redoxipotenciál abban az oldatban, amelyben a Fe(III) koncentráció 0,04 mol/dm³, az Fe(II) pedig 0,50 mol/dm³? ($\varepsilon^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V}$)
- Hogyan változik a $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ rendszer potenciálja, ha a pH-t 1,00-ról 5,00-ra növeljük, és a rendszerben $[\text{MnO}_4^-] = 0,080 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0,020 \text{ mol/dm}^3$ és $\varepsilon^\circ = 1,52 \text{ V}$?