Redox

For any redox system $E_{Cell} = E_{oxd^n} + E_{red^n}$.

Again for a rex^n $M^{+n} + ne \rightleftharpoons M$, the single electrode potential $E_{red} = E^{\circ}_{M^{+n}/M} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_M}{C_{M^{+n}}}$. from Nernst Equation.

$$= E^{\circ}_{M^{+n}/M} - \frac{0.059}{n} \text{Log} \frac{1}{C_{M^{+n}}} \quad [\because \text{conc}^n \text{ of a solid or a ppt is taken as } 1]$$

$$= E^{\circ}_{M^{+n}/M} + \frac{0.059}{n} \text{Log } C_{M^{+n}}$$

Here $E^{\circ}_{M^{+n}/M}$ is the std. Reduction Potential.

Remember $E_{red} = -E_{oxd}$ & $E^{\circ}_{red^n}\left(E^{\circ}_{M^{+n}/M}\right) = -E^{\circ}_{oxd}\left(E^{\circ}_{M/M^{+n}}\right)$

Now consider the two cells. Rex^n $Zn + CuSO_4 \rightleftharpoons ZnSO_4 + Cu$

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

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

$$Zn \,|\, Zn^{+2}\,(C_{Zn^{+2}}) \,\|\, Cu^{+2}\,(C_{Cu^{+2}}) \,|\, Cu$$

Here EMF of the cell = $E_{oxd} + E_{red^n}$

$$= \left[E^{\circ}_{Zn/Zn^{+2}} - \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{C_{Zn^{+2}}}{C_{Zn}}\right] + \left[E^{\circ}_{Cu^{+2}/Cu} - \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{C_{Cu}}{C_{Cu^{+2}}}\right]$$

Std. Red Pot. value of Zn $\Rightarrow -0.0763$ v

$E^{\circ}_{Zn/Zn^{+2}} = +0.763$ v

$$= \left(-E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} - \frac{0.059}{2} \text{Log } C_{Zn^{+2}}\right) + \left(E^{\circ}_{Cu^{+2}/Cu} + \frac{0.059}{2} \text{Log } C_{Cu^{+2}}\right)$$

$$= \left[-(-0.763) - \frac{0.059}{2} \text{Log } 0.1\right] + \left[0.337 + \frac{0.059}{2} \text{Log } 0.1\right]$$

[consider 0.1 M sol^n of both Zn^{+2} & Cu^{+2}]

$$= \left[0.763 - \frac{0.059}{2}(-1)\right] + \left[0.337 + \frac{0.059}{2}(-1)\right]$$

$= +1.100$ v $\Rightarrow$ + ive value of emf $\Rightarrow$ Rex^n takes place

* Work out : $\underset{0.01M}{FeCl_3} + \overset{+2}{\underset{0.02M}{SnCl_2}} = \underset{0.008M}{FeCl_2} + \overset{+4}{\underset{0.025M}{SnCl_4}}$ — এই বিক্রিয়ার emf বের করো।

$Sn^{+2} - 2e \rightleftharpoons Sn^{+4}$

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

$$E_{cell} = E_{oxd} + E_{red} = E^{\circ}_{Sn^{+2}/Sn^{+4}} - \frac{0.059}{2}$$

$$= \left[E^{\circ}_{Sn^{+2}/Sn^{+4}} - \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{[Sn^{+4}]}{[Sn^{+2}]}\right] + \left[E^{\circ}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} - \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{C_{Fe^{+2}}}{C_{Fe^{+3}}}\right]$$

$$= \left[-E^{\circ}_{Sn^{+4}/Sn^{+2}} - \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{0.025}{0.02}\right] + \left[E^{\circ}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} - \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{0.008}{0.01}\right]$$

Influence of precipitation on Redox potential.

রেডক্স পোটেনশিয়ালের উপর অধঃক্ষেপের প্রভাব :

$Cu^{+2} + I^- \rightleftharpoons Cu^+ + \frac{1}{2}I_2$ — এই বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে

$Cu^{+2} + e \rightleftharpoons Cu^+$; $I^- - e = \frac{1}{2}I_2$.

$$E_{cell} = E_{oxd^n} + E_{red^n}$$

$$= \left[E^\circ_{I^-/\frac{1}{2}I_2} - \frac{0.059}{1}\log\frac{C_{I_2}^{1/2}}{C_{I^-}}\right] + \left[E^\circ_{Cu^{+2}/Cu} - \frac{0.059}{1}\log\frac{C_{Cu^+}}{C_{Cu^{+2}}}\right]$$

$$= \left[(-0.53) - \frac{0.059}{1}\log\frac{1}{C_{I^-}}\right] + \left[0.16 - \frac{0.059}{1}\log\frac{C_{Cu^+}}{C_{Cu^{+2}}}\right]$$

$$= (-0.53 + 0.059\log C_{I^-}) + (0.16 - 0.059\log\frac{C_{Cu^+}}{C_{Cu^{+2}}})$$

সাধারণ অবস্থায় এই বিক্রিয়ার emf -ive হওয়ার কথা। কিন্তু কক্ষে যদি বিক্রিয়ায় Cu^{+1} ion I^- -ion-এর সাথে বিক্রিয়ায় Cu_2I_2 অধঃক্ষেপ দেয়। তাহলে E_{red^n} value অনেকটা বেড়ে যায়।

$$Cu^+ + I^- \rightleftharpoons Cu_2I_2\downarrow$$

$$E_{red} = 0.16 - 0.059\log\frac{C_{Cu_2I_2}}{C_{Cu^{+2}}} \quad [\because C_{Cu_2I_2} = 1, \text{ অধঃক্ষেপ হওয়ায় ধ্রুব}]$$

$$= 0.16 - 0.059\log\frac{1}{C_{Cu^{+2}}}$$

$$= 0.16 + 0.059\log C_{Cu^{+2}}.$$

Cu_2I_2 অধঃক্ষেপ পড়ার ফলে E_{cell}-এর মান +ive হয়, ফলে বিক্রিয়া সংঘটিত হয়।

Influence of pH on Redox Potential.

$KMnO_4 + H_2SO_4 + Fe^{+2} \rightleftharpoons MnSO_4 + K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$

এই বিক্রিয়ায় red^n হয় নিম্নরূপে

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

$C_{H_2O} = 1$

$$\text{অর্থাৎ } E_{red^n} = E^\circ_{MnO_4/Mn^{+2}} - \frac{0.059}{5}\log\frac{C_{Mn^{+2}}\cdot C_{H_2O}}{C_{MnO_4^-}\times C^8_{H^+}}$$

$$= E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{+2}} - \frac{0.059}{5}\left[\log\frac{C_{Mn^{+2}}}{C_{MnO_4^-}} + 8\log\frac{1}{C_{H^+}}\right]$$

$$= E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{+2}} - \frac{0.059}{5}\log\frac{C_{Mn^{+2}}}{C_{MnO_4^-}} - \frac{0.059}{5}\times 8\,pH.$$

$$= E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{+2}} - \frac{0.059}{5}\log\frac{C_{Mn^{+2}}}{C_{MnO_4^-}} \quad [\because pH = -\log C_{H^+}]$$

সুতরাং এই বিক্রিয়া pH-এর উপর নির্ভরশীল। pH যত কম হবে, অর্থাৎ acidity যত বাড়বে E_{red}-এর মান বাড়বে।

Electrode potential & Formal potential.

যখন একটা ধাতুকে তার কোন দ্রবণে নিমজ্জিত করা হয়, তখন সেখানে একটা তড়িৎ বিভব তৈরী হয়, কারণ সেখানে হতে থাকবে - বিক্রিয়াটি হল

$M^{+n} + ne \rightleftharpoons M$ এই বিক্রিয়ায় Nernst Equation হল

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{oxidant}}{a_{reductant}}$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{+n}}}{a_M}$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{+n}}}{1}$$

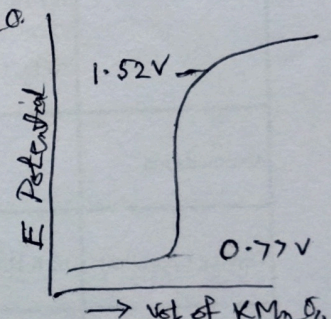
এখানে a = activity.
অতিরিক্ত লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে activity = concentration
অর্থাৎ $a_{M^{+n}} = c_{M^{+n}}$.
এবং pure metal-এর ক্ষেত্রে $a_M = 1$

কিন্তু বাস্তবে দ্রবণ অনেক বেশী ঘন হয়, বা দ্রবণে অন্য electrolyte থাকতে পারে বা কোন complex যৌগ গঠন হতে পারে। এক্ষেত্রে ~~Electrode~~ conc?. এর স্থান activity থেকে আলাদা হওয়ায় Electrode potential এর মানের থেকে পার্থক্য হতে পারে। তাই Electrode potential এর পরিবর্তে Formal Potential ব্যবহার হয়, যেখানে 1 Formal solution অর্থাৎ 1 Formula wt/1lit. দ্রবণ ব্যবহৃত হয়। তাই Nernst Equation টির পরিবর্তিত রূপ হল

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[oxidant]}{[reductant]}$$ যেখানে E_0' = Formal Potential

Titration & Redox Potential.

নিম্নলিখিত বিক্রিয়ায় $KMnO_4 + H_2SO_4 + FeSO_4 \Rightarrow K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + H_2O$
একটি বিকারে নির্দিষ্ট পরিমাণ (25 ml) $FeSO_4$ দ্রবণ নিয়ে তাহাতে একটি Pt রড ডোবানো হল। ইহার একটি Electrode এর মধ্যে আবদ্ধ রহিল। দুই Electrode-টি একটি Calomel Electrode-এর সঙ্গে galvanometer এর মাধ্যমে যোগ করা হল। এই cell টির emf মাপা হতে থাকল এবং উহার থেকে বুরেটের মাধ্যমে $KMnO_4$ দ্রবণ যোগ করা হতে থাকল। এক সময় দেখা emf হঠাৎ করে অনেকটা পরিবর্তন হবে এবং পরে খুব ধীর ভাবে বাড়তে থাকবে। এই ভাবে End point পাওয়া যাবে।



Redox Indicator.

$Ind_{ox} + ne \rightleftharpoons Ind_{red}$

Redox indicator এমন substance যা oxidised এবং reduced উভয় অবস্থাতেই থাকতে পারে। এক্ষেত্রে উভয়ের reversible বিক্রিয়ায় Nernst eqn: apply করলে

$$E = E^\circ_{Ind} + \frac{0.059}{n} \text{Log} \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$$

কোন বিক্রিয়ায় তিনের কোন্ নির্দেশক ব্যবহার হবে সেটা নির্ভর করবে E°_{Ind} এর উপর। E°_{Ind} এর মান বিশ্লেষক দ্রব্য ও জারক দ্রব্যের মাঝখানে অবশ্যই থাকতে হবে।

যেমন $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

-এই বিক্রিয়ায় emf -এর মান 0.77 V থেকে 1.52 V -এ পরিবর্তিত হয়।

কাজেই এক্ষেত্রে নির্দেশক হিসাবে Ba-diphenyl sulphonate ($E^\circ_{Ind} = 0.85$ V), বা Phenylanthranilic acid ($E^\circ_{Ind} = 1.08$ V) বা Ferroin ($E^\circ_{Ind} = 1.44$ V) ব্যবহৃত হতে পারে। কিন্তু methylene blue ($E^\circ_{Ind} = 0.53$ V) বা Diphenylamine ($E^\circ_{Ind} = 0.76$) ব্যবহার করা যাবে না।