

ANALIZA OBJĘTOŚCIOWA-MIARECZKOWA REDOKSYMETRIA

Manganometria

Jodometria

Chromianometria

Cerometria

Bromianometria

Tytanometria

ANALIZA OBJĘTOŚCIOWA-MIARECZKOWA REDOKSYMETRIA

➤ **Ilościowy** charakter reakcji redoks pozwala na wykorzystanie ich w analizie

➤ Miarą reaktywności jest **różnica potencjałów** między kontaktującymi się układami:

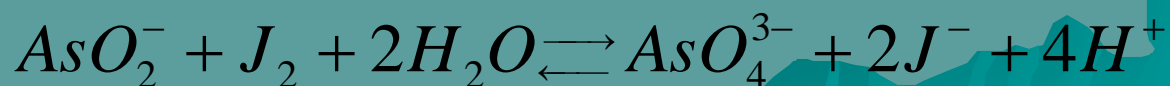
$$\Delta G = -nF \cdot \Delta E$$

➤ wartość ΔG określa przebieg reakcji nie tylko w ogniwie, ale również, gdy oba układy **kontaktują się bezpośrednio**, na przykład w trakcie miareczkowania

➤ Potencjały zmieniają się w trakcie reakcji zmierzając do stanu równowagi, w którym potencjał utleniacza zrównuje się potencjałem reduktora

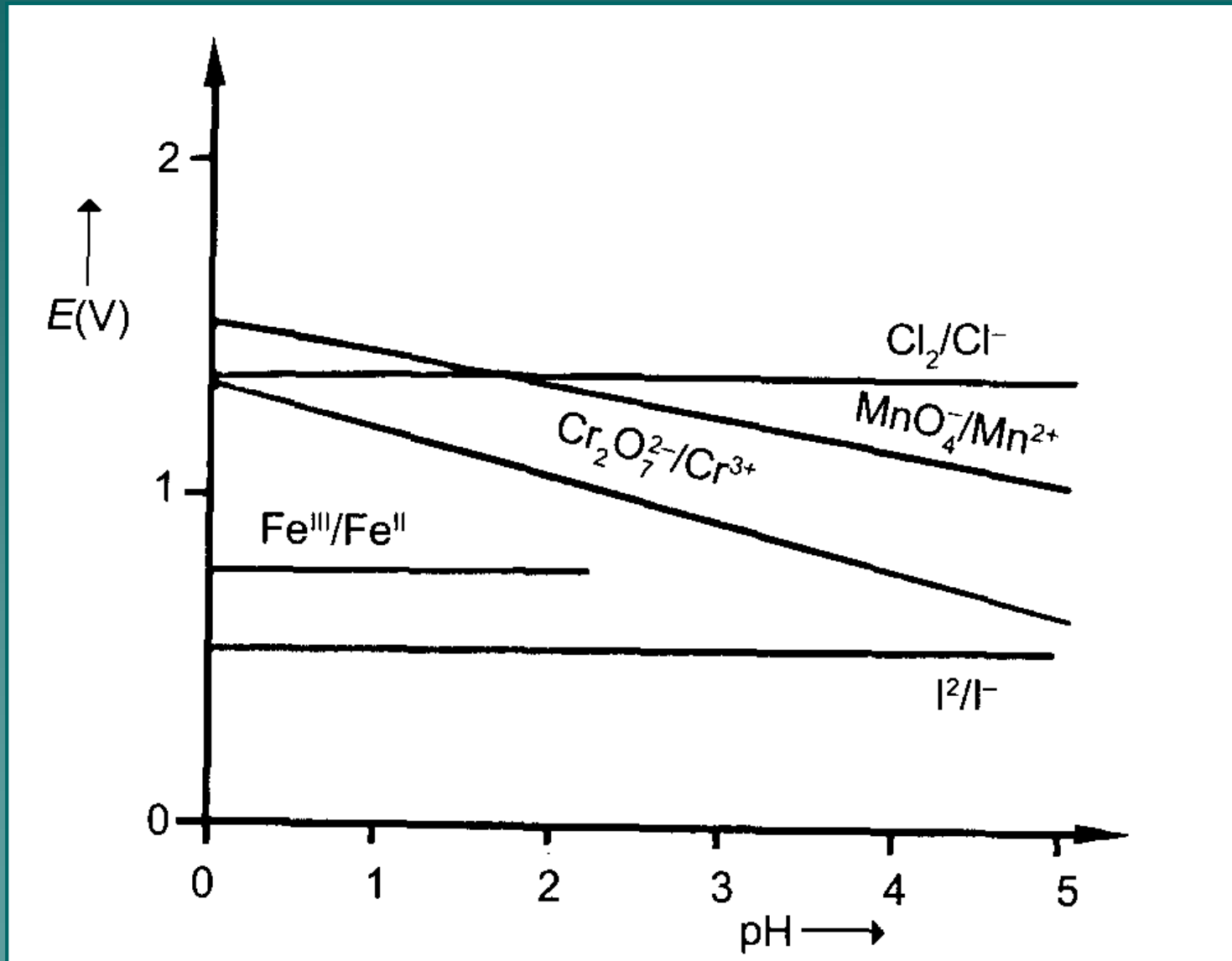
➤ można **wpływać na wartość potencjału** w trakcie miareczkowania wiążąc produkty w trwałe kompleksy lub sole trudno rozpuszczalne.

➤ proces redukcji utleniaczy może zależeć od wielu czynników np. od kwasowości środowiska i zmieniać kierunkowość procesów redoks, np.:



Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Wpływ pH na wartość potencjału utleniaczy.



SZYBKOŚĆ REAKCJI REDOKS

- Reakcje redoks są **znacznie wolniejsze** w porównaniu do reakcji jonowych; na ogół reakcja przebiega w **kilku etapach**,
- wiele reakcji redoks przebiega z wystarczającą szybkością dopiero po **ogrzaniu** np. manganometryczne oznaczanie kwasu szczawowego, czy też tytanometryczne oznaczanie jonów Fe^{3+} prowadzi się w temperaturze 60-70°C, a jony Ce^{4+} utleniają chlorki do wolnego chloru dopiero w temperaturze wrzenia.
- Wiele reakcji przyspiesza obecność śladowych **ilości niektórych jonów**. Można traktować je jako katalizatory. Przykład: autokatalityczne działanie jonów Mn^{2+} i MnO_2 w oznaczeniach manganometrycznych.
- Przykładem **indukcji chemicznej** jest równoległe utlenianie przez jony manganianu (VII) chlorków i jonów Fe^{2+} lub chlorków i jonów szczawianowych, mimo, że w podobnych warunkach, ale bez tych jonów reakcja nie przebiega - zwiększenie stężenia jonów wodorowych zazwyczaj przyspiesza bieg procesów redukcji. Przykład: manganian (VII), dichromian (VI), arsenian (V)
- **światło** przyspiesza rozkład wielu utleniaczy, dlatego roztwory manganianu (VII) potasu, jodu, chlorku tytanu (III) przechowuje się w ciemnych butelkach.

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

KRZYWE MIARECZKOWANIA REDOSKYMETRYCZNEGO

W punkcie równoważnikowym PR

$$\underbrace{\lg \frac{[utl._1]PR}{[red._1]PR}} = \lg \frac{[red._2]}{[utl._2]} = \underbrace{-\lg \frac{[utl._2]}{[red._2]}}$$

Występuje stan równowagi dynamicznej następuje i zrównanie potencjałów redoks obu układów:

$$E_{PR} = E_1 = E_2$$

$$E_{red.} = E_1 = E_1^o + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[utl._1]}{[red._1]};$$

$$E_{utl.} = E_2 = E_2^o + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[utl._2]}{[red._2]}$$

$$\frac{(E_1 - E_1^o)n_1}{0,059} = \lg \frac{[utl._1]}{[red._1]}$$

$$\frac{(E_2 - E_2^o)n_2}{0,059} = \lg \frac{[utl._2]}{[red._2]}$$

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

KRZYWE MIARECZKOWANIA REDOSKYMETRYCZNEGO

W punkcie równoważnikowym PR

$$\lg \frac{[utl._1]}{[red._1]} = -\lg \frac{[utl._2]}{[red._2]}$$

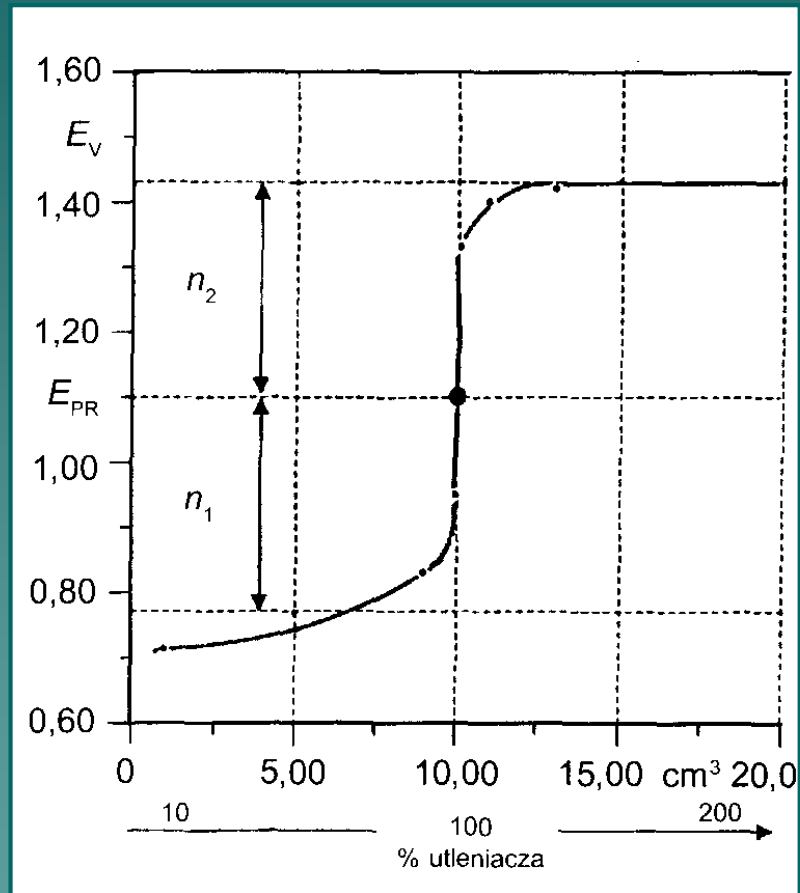
$$(E_1 - E_1^o)n_1 = -(E_2 - E_2^o)n_2$$

$$E_1 \cdot n_1 - E_1^o \cdot n_1 = -E_2 \cdot n_2 + E_2^o \cdot n_2$$

$$E_{PR} = \frac{E_1^o \cdot n_1 + E_2^o \cdot n_2}{n_1 + n_2}$$

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

KRZYWE MIARECZKOWANIA REDOSKYMETRYCZNEGO



miareczkowanie jonów Fe^{2+}
roztworem jonów Ce^{4+}

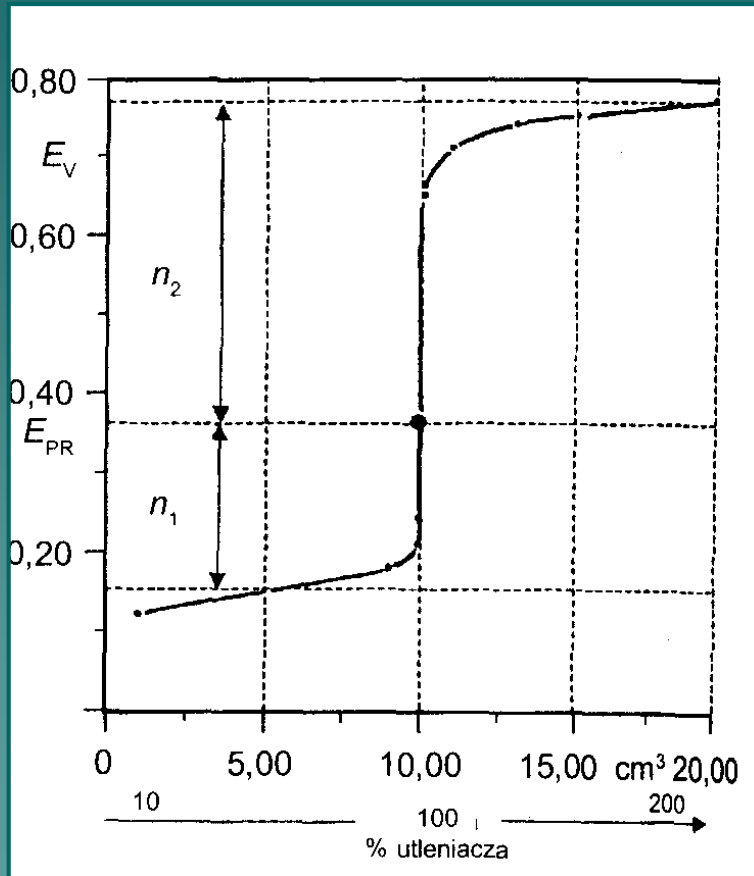
Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

KRZYWE MIARECZKOWANIA REDOSKYMETRYCZNEGO

Objętość dodanego utleniacza (Ce ⁴⁺)	Objętość nieutlenionej formy red. (Fe ²⁺)	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$	E(V)	Obliczono ze wzoru
1 cm ³	9 cm ³	1/9	—	+0,714	$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} =$ $= +0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
5 cm ³	5 cm ³	5/5	—	+0,77	
9 cm ³	1 cm ³	9/1	—	+0,826	
9,9 cm ³	0,1 cm ³	9,9/0,1	—	+0,887	
9,99 cm ³	0,01 cm ³	9,99/0,01	—	+0,946	
10 cm ³	Punkt równoważnikowy			+1,11	$E = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ}}{2} =$ $= \frac{0,77 + 1,45}{2} = +1,11 \text{ V}$
10,1 cm ³	—	—	0,1/10	+1,332	$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} =$ $= +1,45 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$
11,0 cm ³	—	—	1/10	+1,391	
13,0 cm ³	—	—	3/10	+1,42	
15,0 cm ³	—	—	5/10	+1,43	

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

KRZYWE MIARECZKOWANIA REDOSKYMETRYCZNEGO



miareczkowanie jonów Sn^{2+}
roztworami jonów Fe^{3+}

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

KRZYWE MIARECZKOWANIA REDOSKYMETRYCZNEGO

Objętość dodanego utleniacza (Fe^{3+})	Objętość nieutlenionej formy red. (Sn^{2+})	$\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	E(V)	Obliczono ze wzoru
1 cm^3	9 cm^3	1/9	—	+0,122	$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} =$ $= +0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$
5 cm^3	5 cm^3	5/5	—	+0,150	
9 cm^3	1 cm^3	9/1	—	+0,178	
9,9 cm^3	0,1 cm^3	9,9/0,1	—	+0,209	
9,99 cm^3	0,01 cm^3	9,99/0,01	—	+0,239	
10 cm^3	Punkt równoważnikowy			+0,357	$E = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} \cdot 1 + E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} \cdot 2}{2+1} =$ $= \frac{+0,77 + 0,15 \cdot 2}{3} = +0,357 \text{ V}$
10,1 cm^3	—	—	0,1/10	+0,652	$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} =$ $= +0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
11,0 cm^3	—	—	1/10	+0,711	
13,0 cm^3	—	—	3/10	+0,740	
15,0 cm^3	—	—	5/10	+0,752	

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

WSKAŹNIKI W REDOKSYMETRII

Miareczkowanie redoks można prowadzić śledząc zmiany potencjału w toku miareczkowania potencjometrycznego lub wizualnie stosując barwne wskaźniki.

MIARECZKOWANIE BEZ DODATKOWYCH WSKAŹNIKÓW

Niektóre utleniacze stosowane w miareczkowaniu redoks mają intensywną barwę własną, wówczas uchwycenie punktu końcowego miareczkowania nie wymaga stosowania dodatkowych wskaźników.

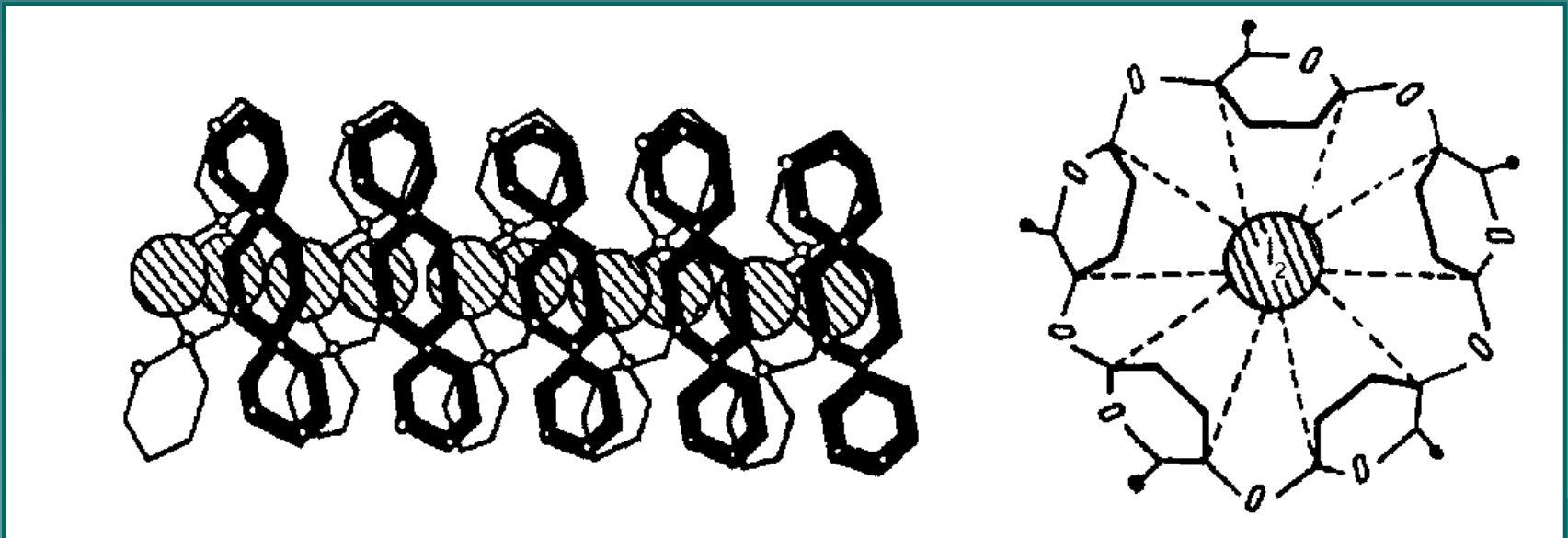
Przykład:

- Tiocyjanian (rodanek) potasu (KSCN), który pozwala uchwycić koniec miareczkowania tworząc czerwony kompleks z jonami Fe^{3+}
- Nadmanganian potasu
- Wskaźnikiem końca miareczkowania w jodometrii może być sam jod, który w wodnym roztworze jodku ma zależnie od stężenia żółte lub brązowe zabarwienie. Znacznie lepiej niż w wodzie rozpuszcza się jod w chloroformie lub czterochlorku węgla, tworząc amarantowofioletowe roztwory.

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

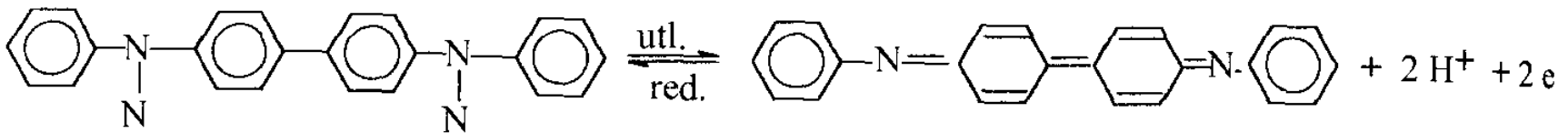
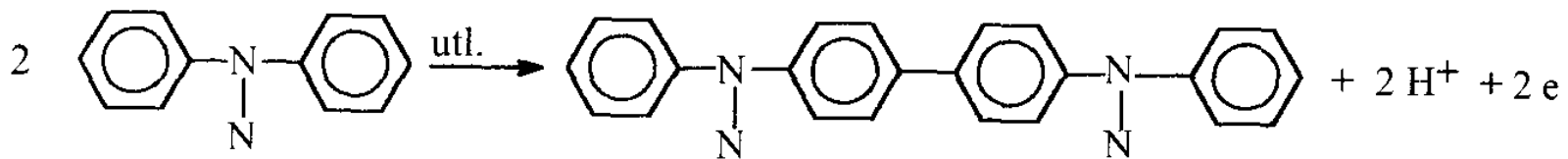
WSKAŹNIKI OKSYDACYJNO – REDUKCYJNE

Na ogół jednak w oznaczeniach jodometrycznych, zwłaszcza przy miareczkowaniu roztworów rozcieńczonych, stosuje się specyficzny wskaźnik, jakim jest kleik skrobiowy. Zabarwienie skrobi pod wpływem jodu na kolor niebieski polega na adsorpcji cząsteczek jodu na cząsteczkach tego polisacharydu. Adsorpcja ma charakter kanałowy.



Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Często stosowanym wskaźnikiem redoks jest difenyloamina. Wobec silnych utleniaczy utlenia się do difenylobenzydyny, która może dalej ulegać utlenieniu do związku do barwy fioletowej.



Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Wskaźniki redoks są odwracalnymi układami sprzężonymi, w których obie formy, zredukowana i utleniona, mają inną barwę. Każdy z takich układów ma określony potencjał standardowy E^o , który rozgranicza istnienie obu barwnych form. Poniżej wartości tego potencjału przeważa forma zredukowana, powyżej – utleniona.

$$E_{wsk.} = E_{wsk.}^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[utl.]_{ind.}}{[red.]_{ind.}}$$

Zmianę barwy można zauważyć wówczas, gdy ok. 10% wskaźnika zmieniło barwę, czyli

$$\frac{[utl.]_{ind.}}{[red.]_{ind.}} = \frac{10}{1} \text{ lub } \frac{[utl.]_{ind.}}{[red.]_{ind.}} = \frac{1}{10}$$

$$E_{ind.} = E^o \pm \frac{0,059}{n}$$

Wskaźnik redoks powinien być tak dobrany, aby graniczne wartości, między którymi znajduje się potencjał wskaźnika, pozwalały wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania z dokładnością $\pm 0,1\%$.

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Przykład doboru wskaźnika:

Cerometryczne oznaczanie jonów Fe^{2+}

Obliczenie granic potencjału (0,1 % przed i za PK):

$$E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}} = +1,44 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1}{99,9} = +1,26\text{V}$$

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = +0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{99,9}{0,1} = +0,95\text{V}$$

$$E_{\text{PK}} = \frac{1,44 + 0,77}{1 + 1} = +1,1\text{V}$$

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Wybrany wskaźnik redoks powinien wyraźnie zmieniać barwę w przedziale

+0,95 V ÷ + 1,26 V

Przykładowo

$\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^{2+}$
barwa czerwona



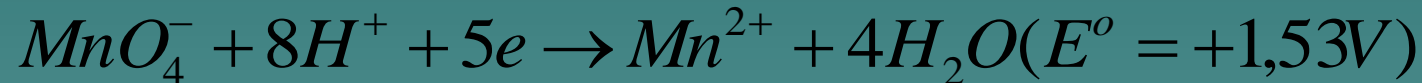
$\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^{3+}$
barwa
bladoniebieska

Wskaźniki	Barwa		E° przy pH = 0 (V)
	postać utleniona	postać zredukowana	
Safranina T	czerwona	bezbarwna	+0,24
Czerwień obojętna	czerwona	bezbarwna	+0,24
Monosulfonian indyga	niebieska	bezbarwna	+0,26
Fenosafranina	czerwona	bezbarwna	+0,28
Tetrasulfonian indyga	niebieska	bezbarwna	+0,36
Błękit metylowy	zielononiebieska	bezbarwna	+0,36
Błękit Nilu	niebieska	bezbarwna	+0,41
Benzydyna	niebieska	bezbarwna	+0,92
Błękit wariaminowy B	niebieska	bezbarwna	+0,69
Difenyلامina	fioletowa	bezbarwna	+0,76
Difenyłbenzydyna	fioletowa	bezbarwna	+0,77
Kwas difenyloaminosulfonowy	czerwonofioletowa	bezbarwna	+0,85
Erioglaucyna A	czerwona	zielona	+1,00
<i>p</i> -Etoksykryzoidyna	jasnożółta	czerwona	+1,00
Setoglaucyna	jasnoczerwona	żółtozielona	+1,06
<i>p</i> -Nitrodifenyloamina	fioletowa	bezbarwna	+1,06
Ferroina	jasnoniebieska	czerwona	+1,06 (+1,11)
5-Nitroferroina	jasnoniebieska	fioletowoczerwona	+1,25 (+1,31)
Kompleks dipirydyłu z rutenem	żółta	bezbarwna	+1,33

MANGANOMETRIA

Roztworem miareczkującym jest roztwór manganianu (VII) potasu KMnO_4 . Redukcja jonów (VII) jest uzależniona od środowiska reakcji, tym samym pH w znaczący sposób wpływa na wartość potencjału redoks układu.

W roztworze kwasowym manganian (VII) redukuje się do manganu (II) wg równania:



i następuje odbarwienie roztworu.

W środowisku obojętnym, słabo kwasowym lub słabo zasadowym zachodzi redukcja do manganu (IV) i wytrąca się brunatny osad MnO_2 :



Natomiast w środowisku mocno zasadowym może zajść redukcja do manganianu (VI) i roztwór przybiera barwę zieloną.



Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

- W metodach manganometrycznych związki redukujące oznacza się **miareczkowaniem bezpośrednim**
- roztwór manganianu (VII) potasu jest nie tylko **titrantem, lecz również wskaźnikiem**.

Już jedna kropla roztworu KMnO_4 po przekroczeniu PK powoduje różowe zabarwienie roztworu.

Najodpowiedniejszym kwasem dla uzyskania kwasowego środowiska w oznaczeniach manganometrycznych jest rozcieńczony H_2SO_4 , chociaż w niektórych oznaczeniach można stosować HCl .



Roztwór manganianu (VII) potasu

- nie można przygotować przez rozpuszczenie w wodzie określonej odważki tej soli z powodu zanieczyszczenia MnO_2 . (związek ten jest trudno rozpuszczalny)
- MnO_2 tworzy się spontanicznie w roztworze manganianu (VII) potasu



- MnO_2 jest także utleniaczem – wprowadza błędy oznaczeń
- MnO_2 należy usunąć z roztworów $KMnO_4$ przez odsączenie
- zanieczyszczenia organiczne, jakie mogą znajdować się w wodzie destylowanej, działają redukująco na manganian (VII) potasu, pozostawia się przed miareczkowaniem na około dwa tygodnie, aby procesy dobiegły do końca, bądź też roztwór rozgrzewa się do temperatury wrzenia.

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Mianowanie roztworu manganianu (VII) potasu

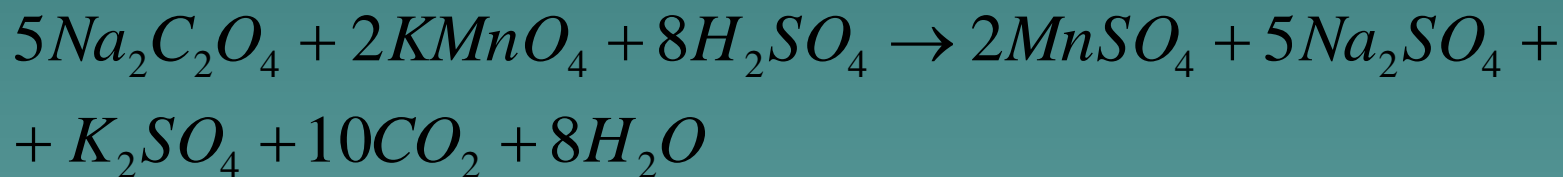
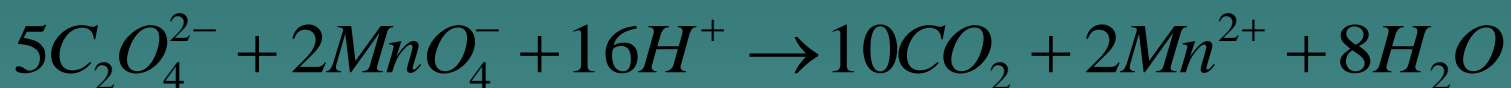
Nastawienie miana na szczawian sodu lub kwas szczawiowy.

$$E^{\circ}_{H_2C_2O_4 / CO_2} = -0,54V$$

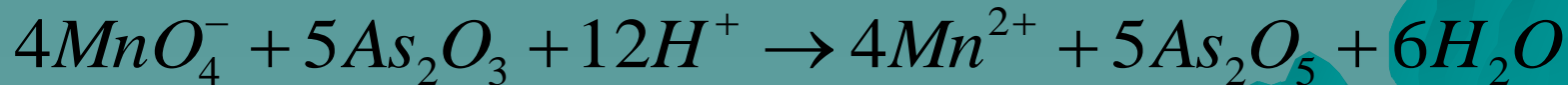
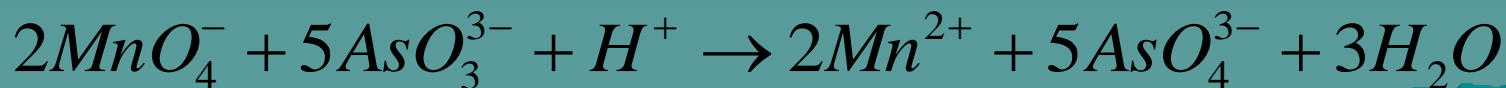
$$E^{\circ}_{MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+}} = +1,52V$$

$$E^{\circ}_{MnO_4^-, H^+ / MnO_2} = +1,69V$$

$$E^{\circ}_{MnO_2, H^+ / Mn^{2+}} = +1,23V$$



Nastawianie miana na tritlenek diarsenu (As_2O_3).



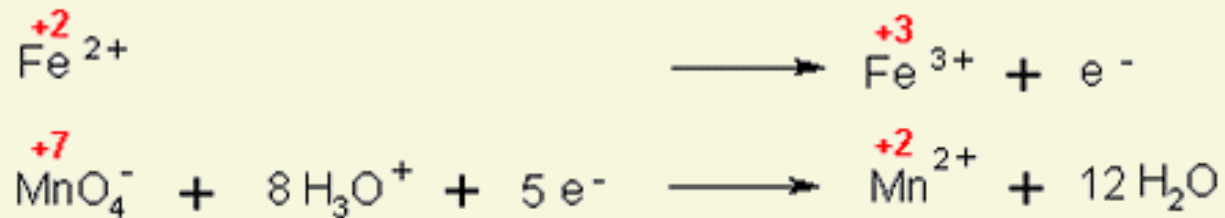
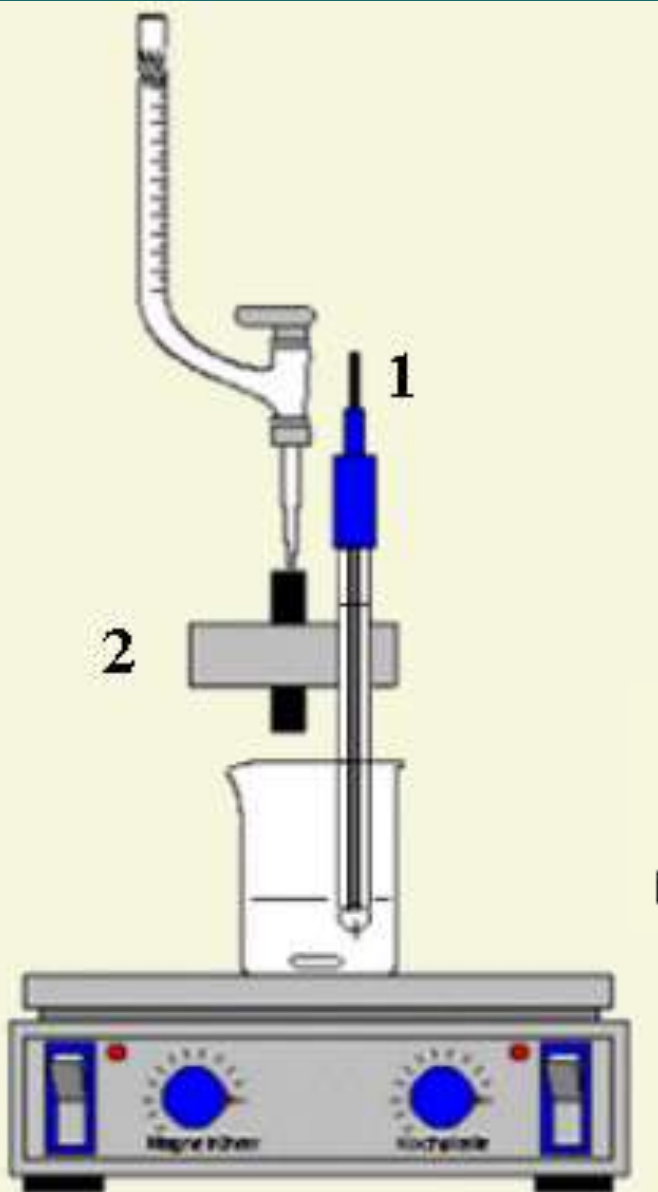
Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Przykładowe zestaw do pomiarów redoksymetrycznych.

1. Elektroda (katoda – czujnik redoks)
2. Miernik kropel

Przykład:

Miareczkowanie chlorku żelaza (II) 0.02M roztworem KMnO_4 .



PRZYKŁADY OZNACZEŃ MANGANOMETRYCZNYCH

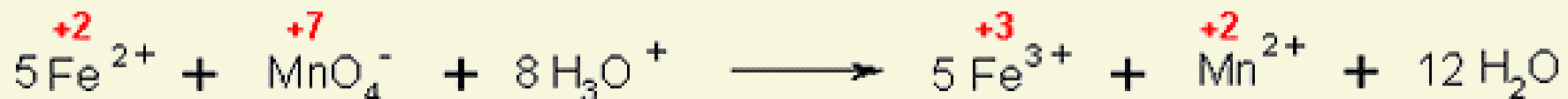
Oznaczanie żelaza (II)



Ponieważ sole żelaza (III), jakie tworzą się w wyniku reakcji, mają intensywnie żółtą barwę, należy je związać w bezbarwny kompleks kwasem fosforowym (V). Pozwala to lepiej zaobserwować koniec miareczkowania ponadto zwiększa zdolność redukcyjną jonów Fe^{2+} przez obniżenie potencjału redoks układu Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Jeśli jednak roztwór soli żelaza (III) zawiera jony chlorkowe, istnieje niebezpieczeństwo, że w wyniku pewnych reakcji pośrednich chlorki mogą utleniać się do wolnego chloru, a nawet chloranów (I).

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne



Obliczenie stężenia jonów żelaza (II) Fe^{2+}

$$c = n / V \rightarrow$$

$$n(\text{KMnO}_4) = c \cdot V$$

$$= 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 20.4 \text{ mL} =$$

$$= 0.408 \text{ mmol}$$

$$5 \cdot n(\text{KMnO}_4) \equiv n(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow$$

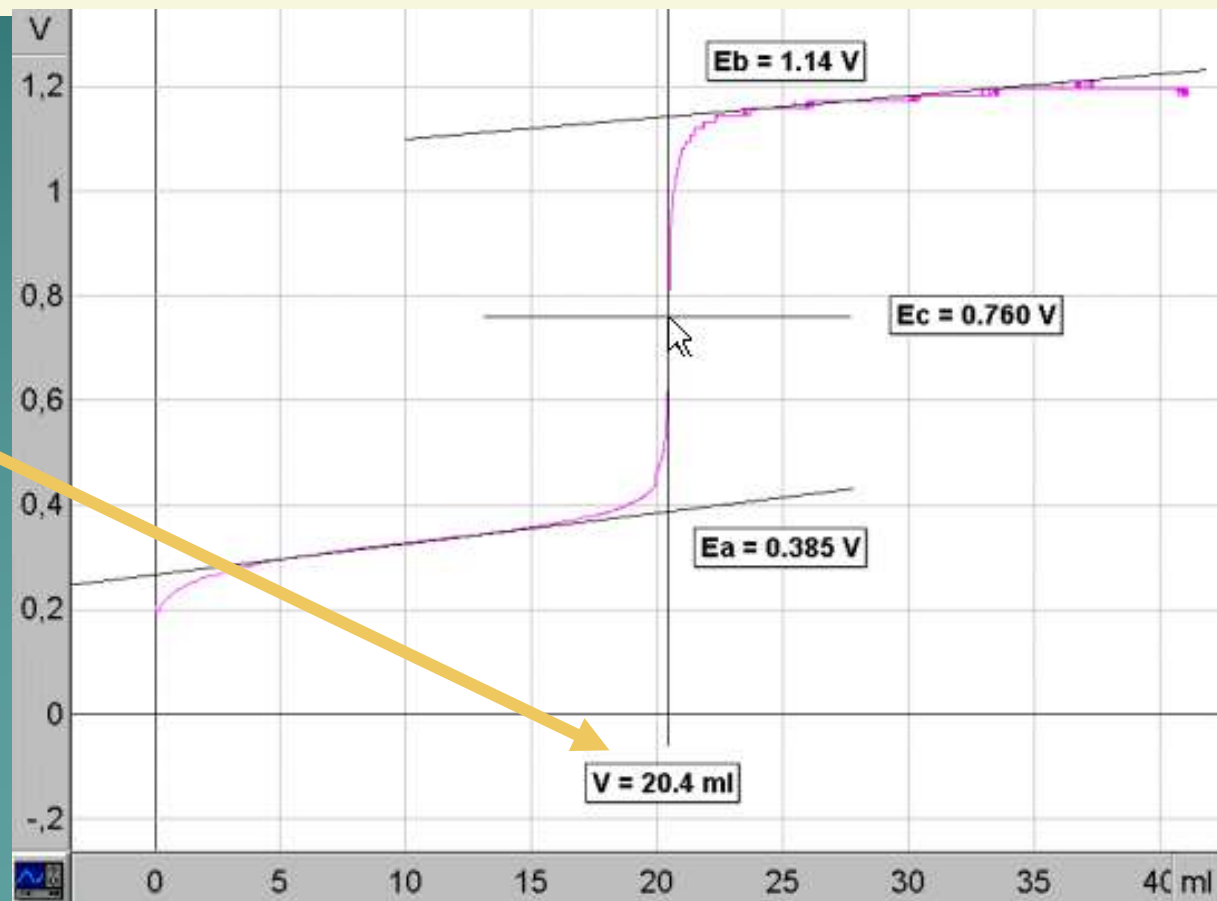
$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot 0.408 \text{ mmol} =$$

$$= 0.00204 \text{ mol}$$

$$c = n / V \rightarrow$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 0.00204 \text{ mol} / 0.1 \text{ L}$$

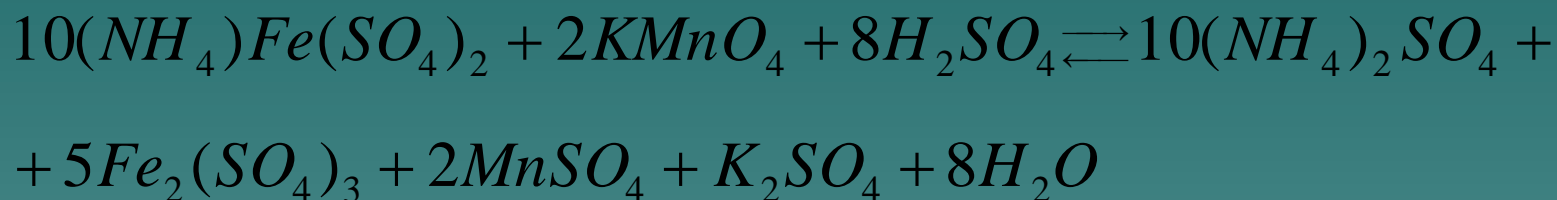
$$= 0.0204 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Oznaczanie żelaza w soli Mohra

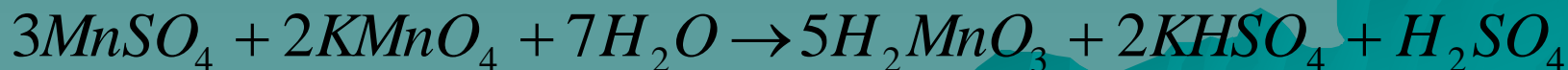
Sól Mohra $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ stosunkowo trudno ulega utlenieniu tlenem z powietrza. Żelazo znajduje się w soli Mohra w postaci dwuwartościowej, nie ma więc potrzeby przeprowadzać jego redukcji.



Oznaczanie manganu (II) obok żelaza (III) metodą Volharda i Wolffa

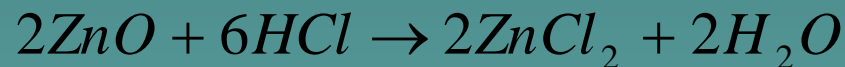
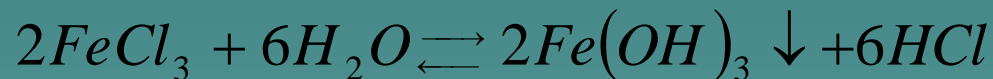
W środowisku obojętnym lub słabo kwasowym sole manganu (II) w obecności manganianu (VII) ulegają reakcji synproporcjonowania do związków manganu (IV):

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2} = +1,69\text{V}; \quad E_{\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}} = +1,23\text{V}$$

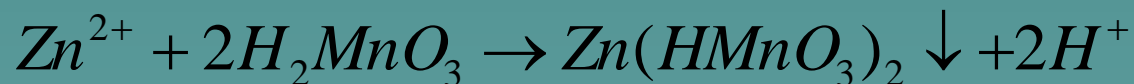


Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

- W rzeczywistości w tych warunkach powstaje mieszanina manganianów (IV) manganu (II) $Mn(HMnO_3)_2 \cdot MnO_3$ o zmiennym składzie, w wyniku czego część jonów Mn^{2+} zostaje nie utleniona.
- **Volhard** wykazał, że jeśli oznaczenie prowadzi się w obecności soli wapnia, baru, magnezu, a zwłaszcza **cynku**, wytrącają się manganiany (IV) tych metali (np. $Zn(HMnO_3)_2$), a cały mangan znajduje się w osadzie w postaci czterowartościowych związków.
- Metoda Volharda pozwala na oznaczenie manganu (II) w obecności żelaza (III). Po wprowadzeniu do roztworu zawiesiny ZnO jony Fe^{3+} wytrącają się w postaci wodorotlenku:



- sole cynku wiążą się następująco

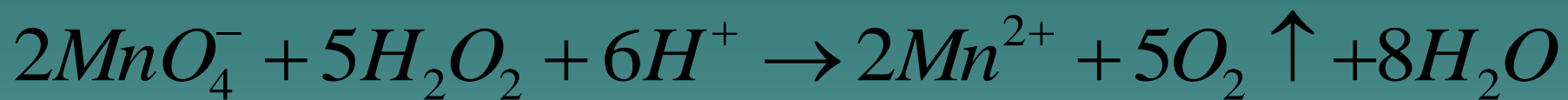


$$x = \frac{v \cdot c \cdot 3 \cdot 54,938}{2 \cdot 1000} g$$

Oznaczanie ditlenku diwodoru (nadtlenku wodoru)

Ditlenek diwodoru zachowuje się wobec manganianu (VII) jako reduktor.

$$E^{\circ}_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = +1,52V; \quad E^{\circ}_{O_2 / H_2O_2, H^+} = +0,68V$$



$$x = \frac{v \cdot c \cdot 5 \cdot 34,015 \cdot W}{2 \cdot 1000} \text{ g}$$

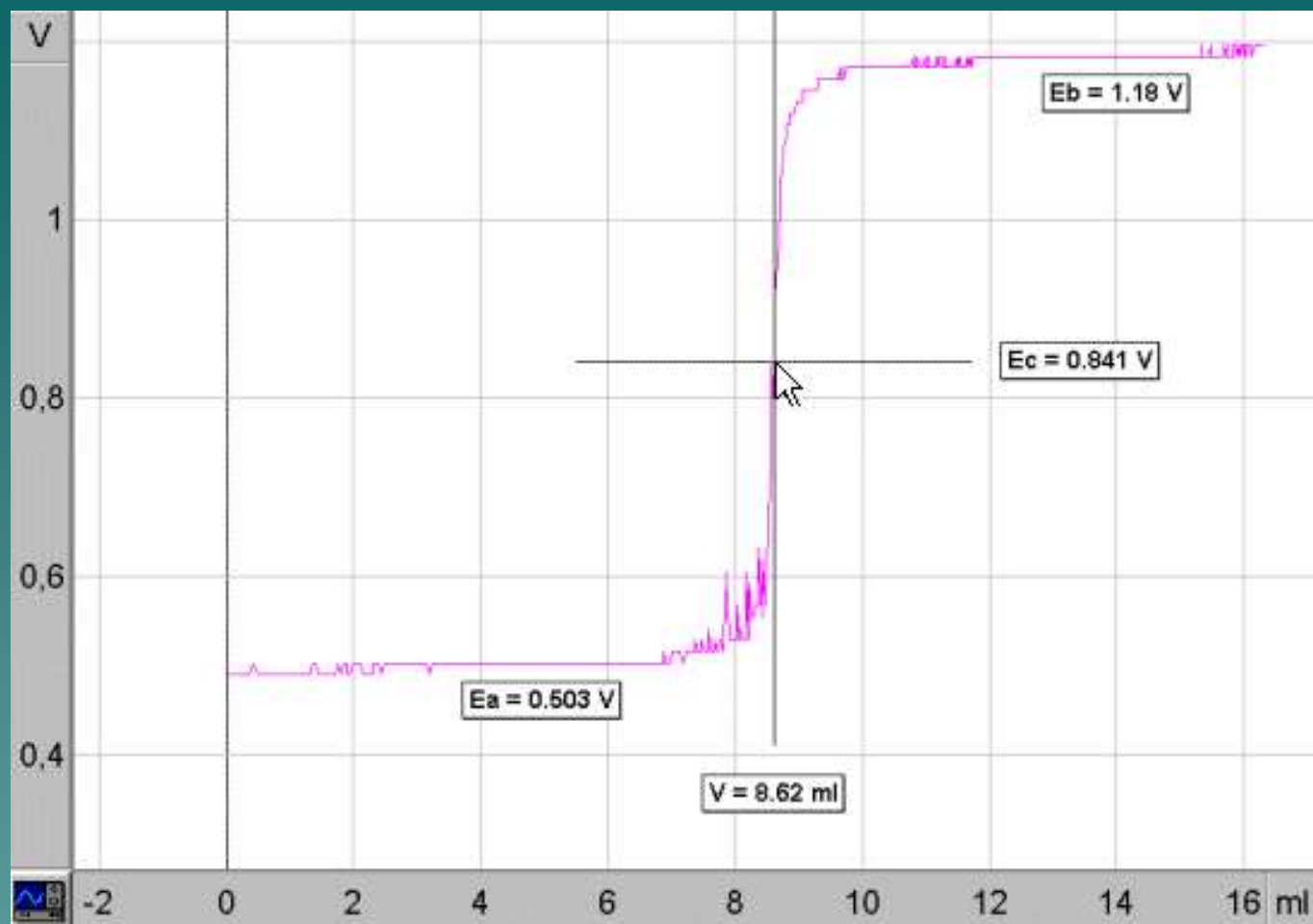
v – objętość $KMnO_4$ (ml),
c – stężenie $KMnO_4$ (mol l^{-1}),
34,015g – masa molowa H_2O_2 ,
W – współmierność kolby z pipetą.

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Przykład:
Miareczkowanie
ditlenku wodoru za
pomocą 0.02M
roztworem KMnO_4 .



Pokaz



Obliczenie stężenia H_2O_2

$$c = n / V \rightarrow n (\text{KMnO}_4) = c \cdot V = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 8.62 \text{ mL} = 0.1724 \text{ mmol}$$

Z bilansu elektronowego wynika:

$$5 \cdot n (\text{KMnO}_4) \equiv 2 \cdot n (\text{H}_2\text{O}_2) \rightarrow n (\text{H}_2\text{O}_2) = (5 \cdot 0.1724 \text{ mmol}) : 2 = 0.000431 \text{ mol}$$

$$c = n / V \rightarrow c (\text{H}_2\text{O}_2) = 0.000431 \text{ mol} / 0.1 \text{ L} = 0.00431 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

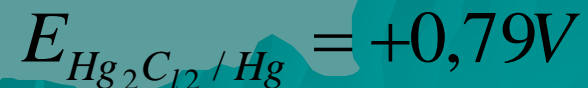
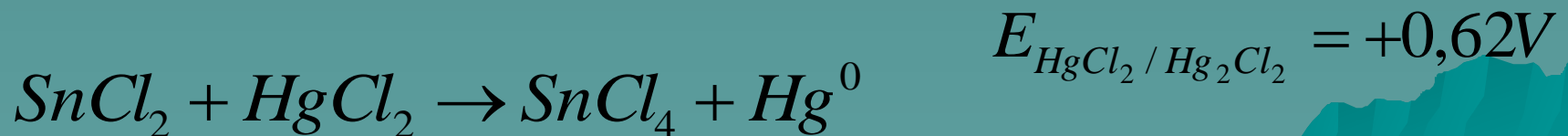
Mieszanina Zimmermana i Reihardta

chroni przed niepożądanymi reakcjami, jednak przy zbyt dużych stężeniach chlorków może dojść do utlenienia chlorków manganianem (VII). Skład:

**siarczan (VI) manganu (II),
kwas siarkowy (VI)
kwas fosforowy (V)**

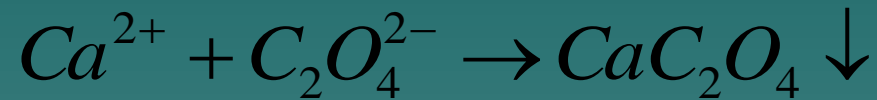
Jeśli żelazo, nawet tylko częściowo, jest w postaci jonów Fe^{3+} , przed oznaczeniem należy je zredukować do żelaza dwuwartościowego.

Najczęściej jako reduktor stosuje się chlorek cyny (II), chociaż też można stosować siarkowodór, kwas siarkowy (IV) lub metale – Zn, Cd, Al.

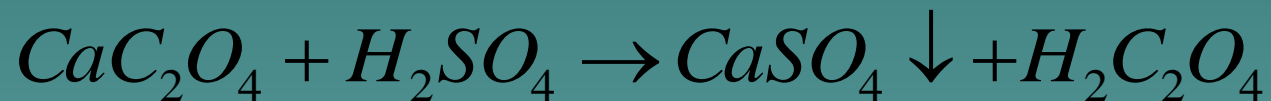


Oznaczanie jonów wapnia

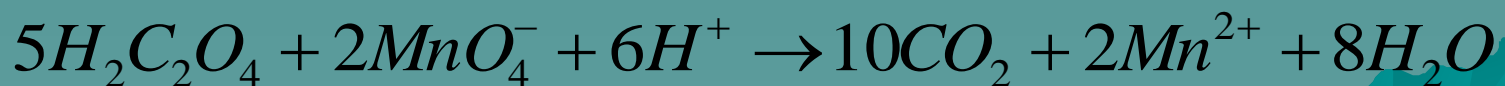
Jony wapnia wytrąca się w postaci szczawianu wapnia:



Osad odsącza się, przemywa, po czym rozpuszcza w kwasie siarkowym (VI):



Wydzielony kwas szczawiowy, który jest równoważny ilości jonów wapnia, miareczkuje się następnie mianowanym roztworem $KMnO_4$:

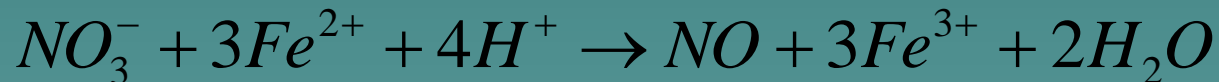


Oznaczanie azotanów (III)

$$E_{NO_3^- / NO_2^-, H^+} = +0,94V; \quad E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = +1,52V$$

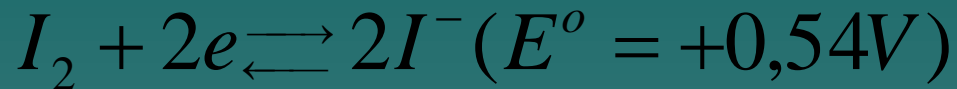


Oznaczanie azotanów (V) – oznaczanie pośrednie



nadmiar wprowadzonego reduktora Fe^{2+} oznacza się miareczkując nadmanganianem

JODOMETRIA

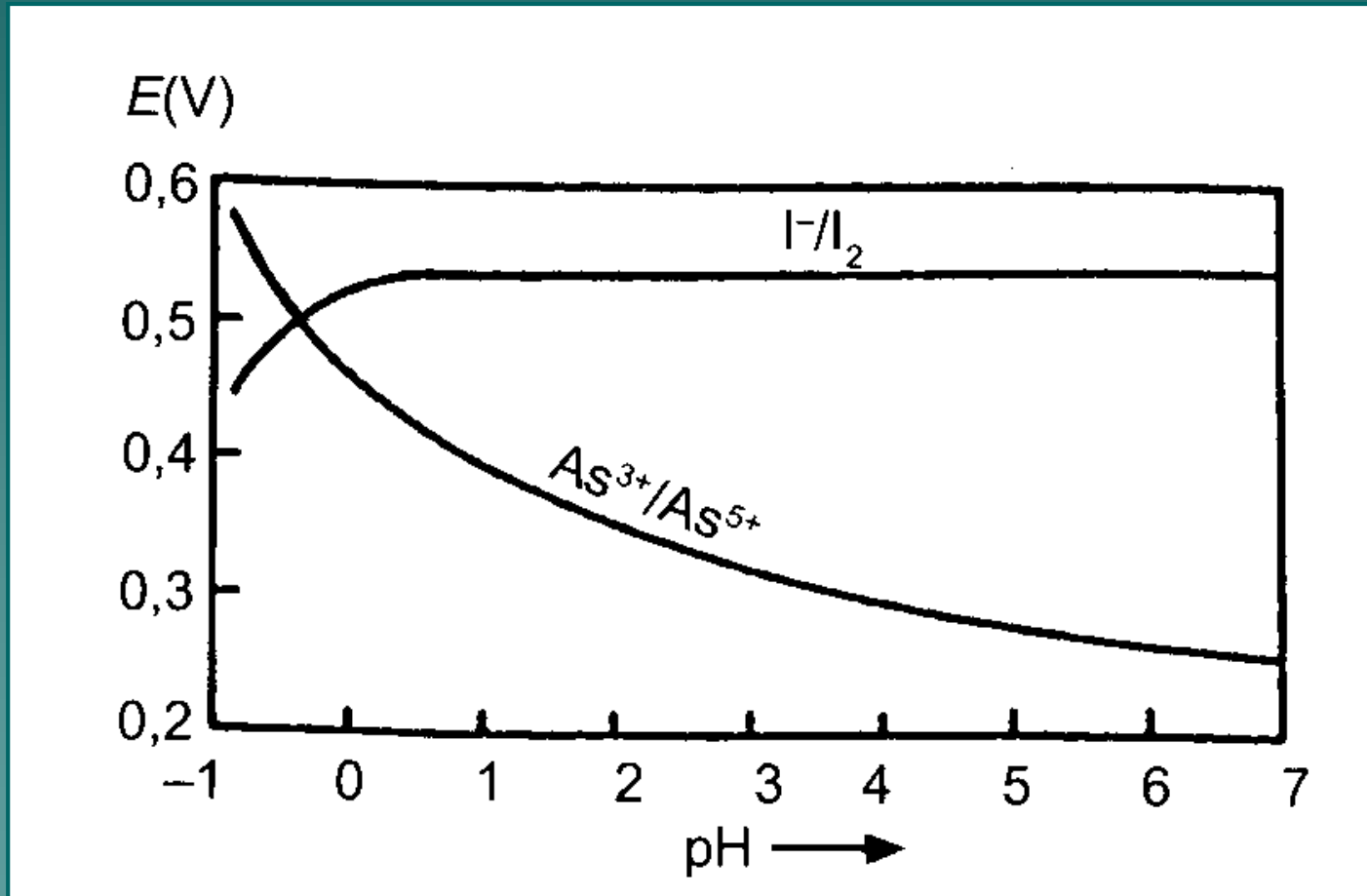


- Kierunek reakcji zależy od odczynu roztworu i od wartości potencjału drugiego układu.
- Potencjał układu $I_2/2I^-$ w roztworach kwasowych nie zmienia się, natomiast potencjał wielu utleniaczy reagujących z jodkami (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^-) w dużym stopniu uzależniony jest od pH, co ma także wpływ na oznaczenia jodometryczne.
- Im niższe pH, tym wyższy potencjał mają utleniacze i tym łatwiej utleniają one jodki do jodu.
- W zależności od wartości pH reakcja redoks może zmienić swój kierunek reakcji.

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

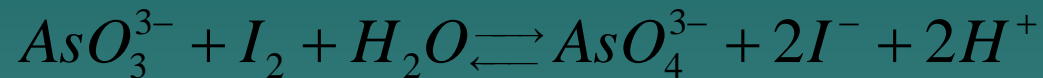
Przykład:

Wpływ pH na różnicę potencjału układów I_0/I^- i AsO_4^-/AsO_3^-



Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

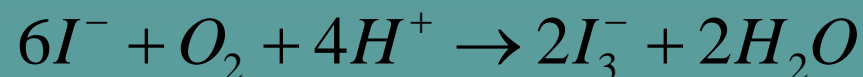
W słabo kwasowym i obojętnym roztworze (pH 4-8) jod utlenia związki arsenu (III) do arsenu (V), w roztworach silnie kwasowych potencjał układu As^{5+}/As^{3+} wzrasta na tyle, że arsenian (V) utlenia jony jodkowe:



Powyżej pH 8 jod ulega dysproporcjonowaniu do jodków i jodanów (I), te zaś łatwo przechodzą w jodany (V) i jodki:



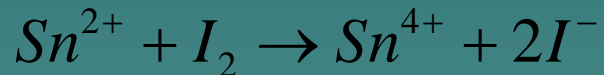
Roztwory jodu muszą być przechowywane w ciemności i szczelnie zamknięte. Światło przyspiesza utlenianie:



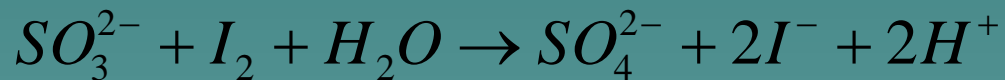
OZNACZENIA JODOMETRYCZNE

GRUPA I

Substancje o potencjale niższym od potencjału utleniania układu I_2/I^- są przez jod utleniane, a zatem miareczkuje się je mianowanym roztworem jodu, np.:



$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0,15V$$



$$E_{SO_4^-/SO_3^{2-}} = +0,20V$$

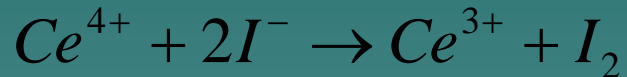


$$E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = +0,15V$$

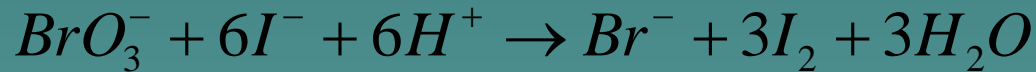
OZNACZENIA JODOMETRYCZNE

GRUPA II

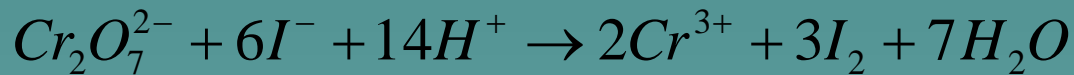
Substancje o potencjale wyższym od potencjału I_2/I^- utleniają jodki do wolnego jodu, który następnie odmiareczkuje się tiosiarczanem (VI).



$$E_{Ce^{4+}/Ce^{2+}} = +1,44V$$



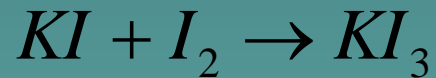
$$E_{BrO_3^-/Br^-} = +1,52V$$



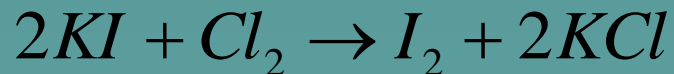
$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = +1,33V$$

Przygotowanie roztworu jodu

- Jod bardzo słabo rozpuszcza się w wodzie
- Jest bardzo lotny i ulatnia się z roztworów wodnych
- Roztwór jodu przygotowuje się przez rozpuszczenie krystalicznego jodu w roztworze jodku potasu
- im większe stężenie jodku, tym mniejsza jest lotność jodu tworzącego z jonami jodkowymi połączenie kompleksowe I_3^- :



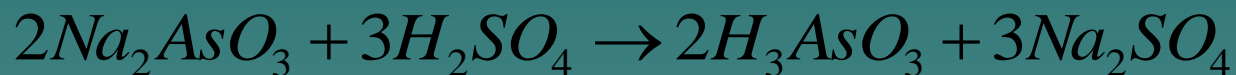
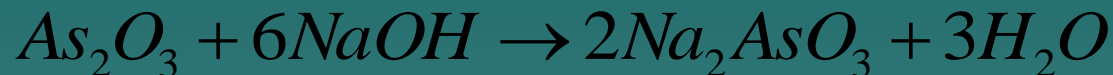
ważne jest oczyszczenie jodu od domieszek chloru i bromu:



Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Mianowanie roztworu jodu

Nastawianie miana na tritlenek diarsenu: **najdokładniejsza metoda**

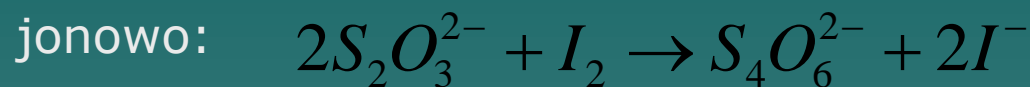
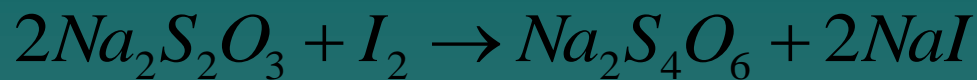


$$C_x = \frac{m \cdot 2 \cdot 1000}{M \cdot v}$$

- m – masa odważki As_2O_3 ,
- M – masa molowa As_2O_3 ,
- v – objętość zużytego jodu.

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

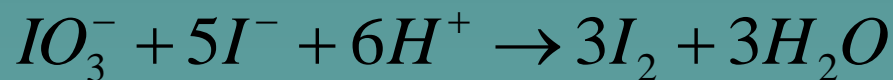
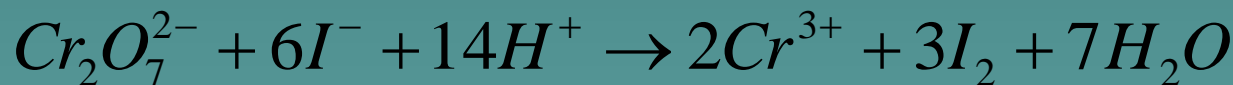
Nastawienie miana jodu na mianowany roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



$$C_{\text{I}_2} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2 \cdot V_{\text{I}_2}}$$

Mianowanie roztworu
tiosiarczanu (VI) sodu

Nastawianie na dichromian (VI) potasu.

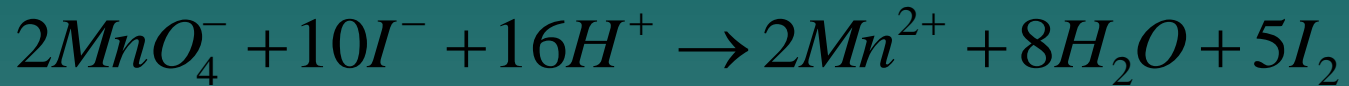


$$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{6 \cdot v_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{v_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}$$



Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Nastawianie na mianowany roztwór manganianu (VII) potasu.



$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{10 \cdot v_{KMnO_4} \cdot c_{KMnO_4}}{2 \cdot v_{Na_2S_2O_3}}$$

Nastawianie na odważkę jodu lub na mianowany roztwór jodu.

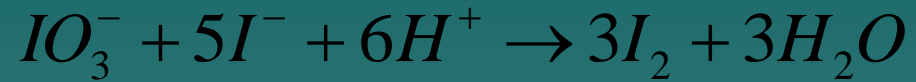


$$c_{S_2O_3^{2-}} = \frac{2 \cdot v_{I_2} \cdot c_{I_2}}{v_{S_2O_3^{2-}}} \text{moll}^{-1}$$

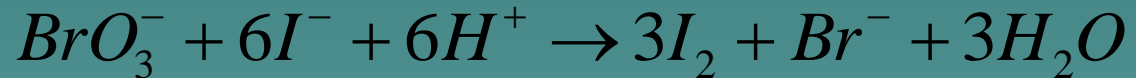
Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Inne substancje do nastawiania miana jodu

Jodan (V) potasu KIO_3

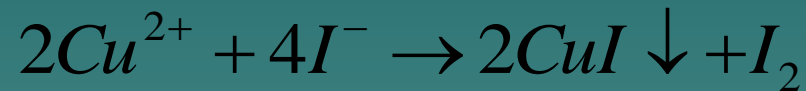


Bromian (V) potasu $KBrO_3$



PRZYKŁADY OZNACZEŃ JODOMETRYCZNYCH

OZNACZANIE MIEDZI (II)



- pH ≈ 4
- Aby reakcja przebiegała w prawo, potrzebny jest duży nadmiar jonów jodkowych.
- Roztwór nie powinien być zbyt kwasowy, gdyż wówczas mogłoby zachodzić utlenianie jodków przez tlen z powietrza.
- Potencjał standardowe $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ jest niski (+0.17V) jednak fakt tworzenia osadu CuI znacznie zwiększa ten potencjał gdyż stężenie jonów Cu^{+} jest bardzo małe

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

$$[Cu^+] = \frac{K_s}{[I^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu^{1+}} = +0,17 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[10^{-1}]}{[10^{-11}]} =$$

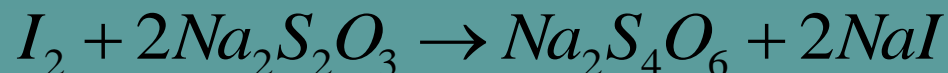
$$= +0,17 + 0,059 \lg 10^{10} =$$

$$= +0,17 + 0,059(10) = +0,76V$$

- Ostry koniec miareczkowania można uzyskać dodając do roztworu miareczkowanego tiocyjanianu potasu (KSCN).



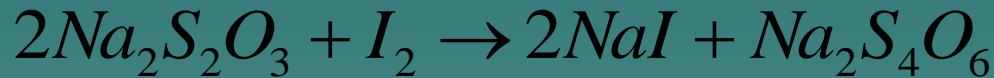
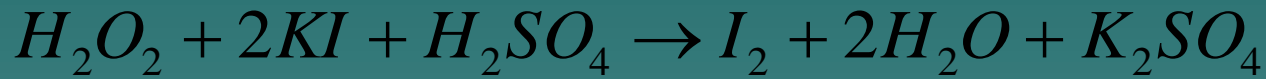
- Wydzielony jod odmiareczkuje się tiosiarczanem (VI) sodu:



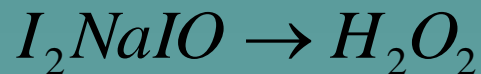
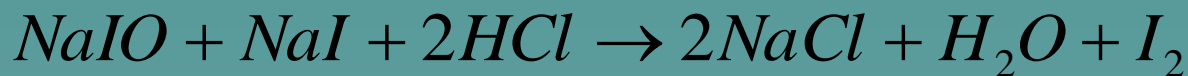
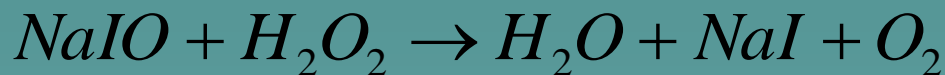
OZNACZANIE DITLENKU DIWODORU

W zależności od środowiska reakcji, istnieją dwie możliwości:

Nadtlenek wodoru w środowisku kwaśnym utlenia jony jodkowe do wolnego jodu. Wydzielony jod odmiareczkuje się tiosiarczanem (VI) sodu.



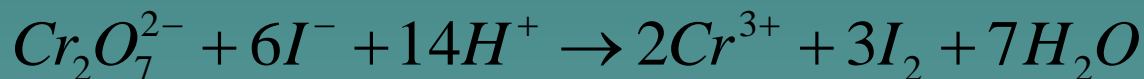
W środowisku zasadowym, wtedy reakcja będzie znacznie szybciej i nie wymaga dodatku katalizatora. Ditlenek diwodoru jest wtedy reduktorem jodu, a właściwie jodanu (I), który tworzy się w środowisku zasadowym.



OZNACZANIE TRITLENKU DIARSENU (ARSZENIKU)



OZNACZANIE DICHROMAINU (VI) POTASU

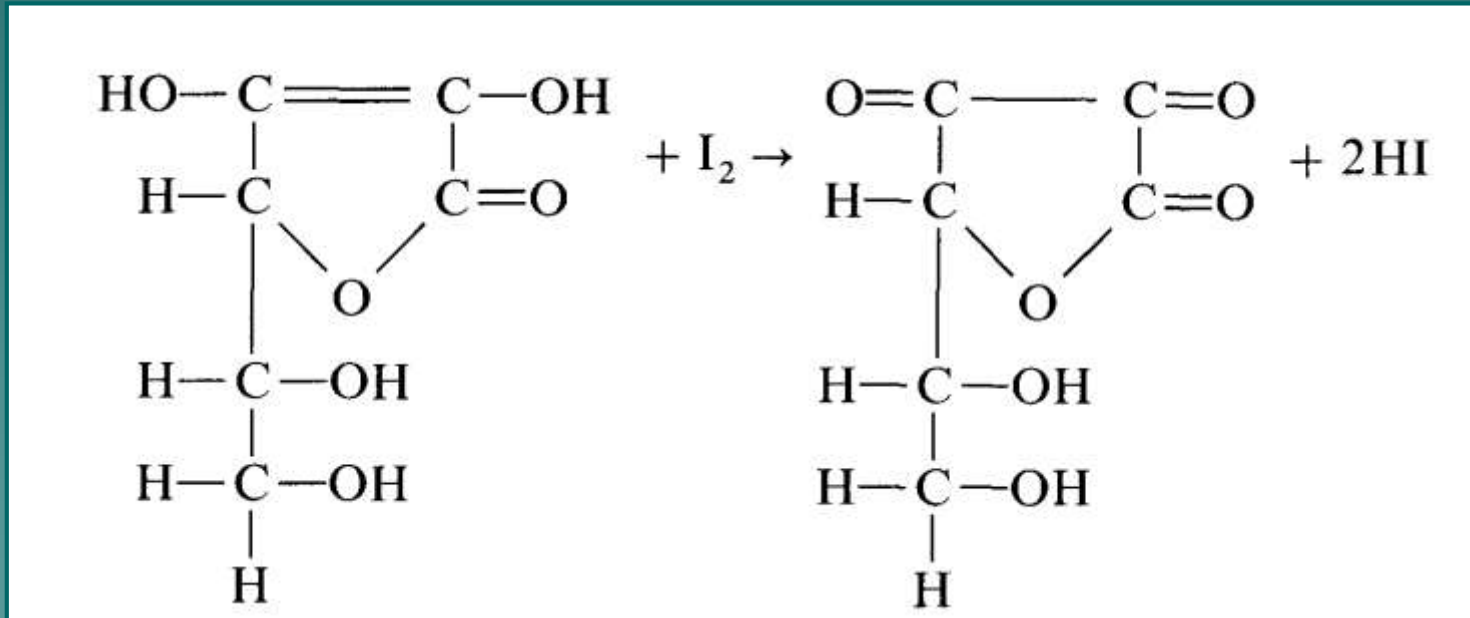


Oznaczanie wykonuje się w sposób identyczny jak nastawianie miana tiosiarczanu (VI) sodu na dichromian (VI) potasu.



OZNACZANIE KWASU ASKORBINOWEGO

Kwas askorbinowy ma właściwości redukujące i utlenia się pod wpływem jodu do kwasu dehydroaskorbinowego.



kwas askorbinowy
(postać zredukowana)

kwas dehydroaskorbinowy
(postać utleniona)

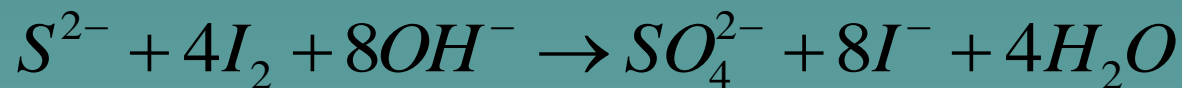
INNE OZNACZENIA JODOMETRYCZNE

OZNACZANIE SIARKOWODORU

Jod w roztworze kwasowym utlenia siarkowodór do siarki:

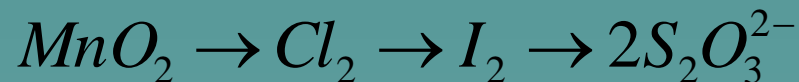
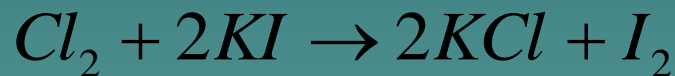


W roztworze zasadowym jod częściowo utlenia siarczki do siarczanów (VI)

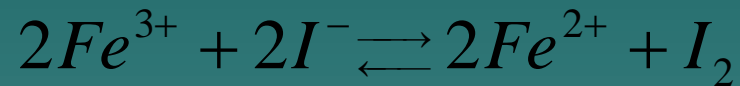


OZNACZANIE WYŻSZYCH TLENKÓW, np. MnO_2

MnO_2 utlenia kwas solny do wolnego chloru, który reaguje z jodkiem potasu, a wydzielony jod miareczkuje się tiosiarczanem (VI):



OZNACZANIE ŻELAZA TRÓJWARTOŚCIOWEGO

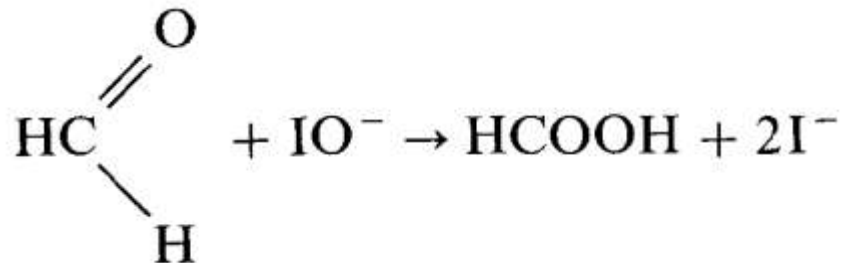
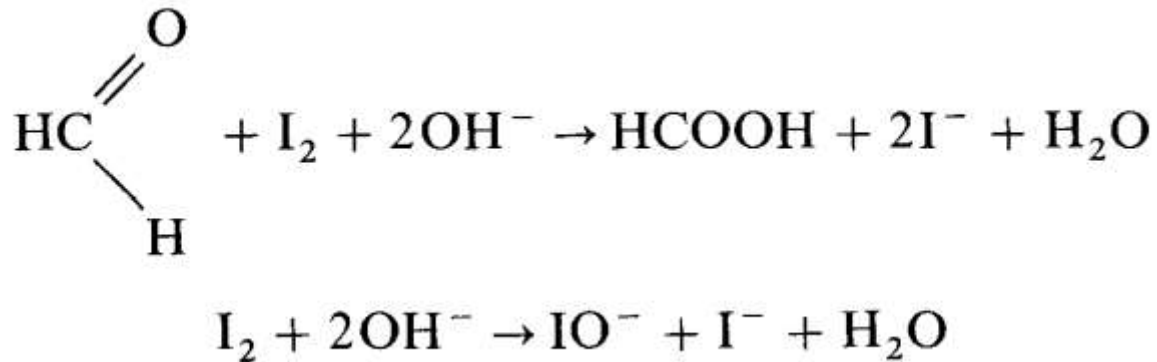


Jony żelaza Fe^{3+} powinny być w postaci soli mocnego kwasu, a zakwaszenie roztworu takie, aby sól żelaza (III) nie ulegała hydrolizie, roztwór powinien zawierać nadmiar jodku potasu.

Reakcja jest odwracalna, ale jeśli miareczkowanie prowadzi się w roztworze rozcieńczonym, zakwaszonym, przy dużym nadmiarze jodków, zachodzi w prawo.

OZNACZANIE ALDEHYDU MRÓWKOWEGO

W środowisku zasadowym jod utlenia ilościowo aldehyd mrówkowy do kwasu mrówkowego. Właściwym związkiem utleniającym jest jodan (I).



Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

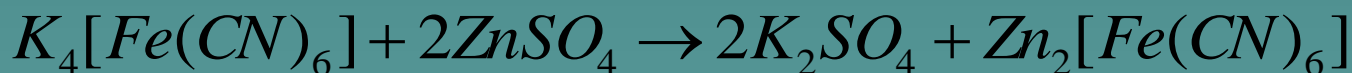
OZNACZANIE HEKSACYJANOŻELAZIANU (III) POTASU $K_3[Fe(CN)_6]$

Heksacyjanożelazian (III) mimo niższego potencjału niż potencjał I_2/I^- może być użyty jako utleniacz wobec jonów jodkowych w obecności soli cynku. Wiążą one powstające jony $Fe(CN)_6^{3-}$ w trudno rozpuszczalny $Zn_2[Fe(CN)_6]$, przez co maleje gwałtownie stężenie formy zredukowanej, prowadząc do wzrostu potencjału $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$.

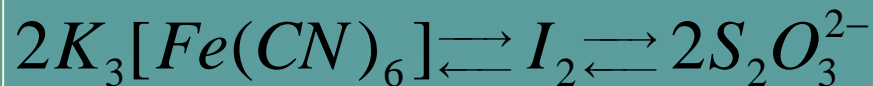
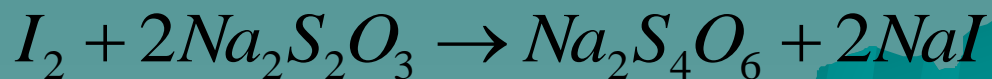
$$K_{Zn_2[Fe(CN)_6]} = 10^{-6} \quad [Zn^{2+}] = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} = \frac{10^{-16}}{(10^{-1})^2} = 10^{-14} \quad E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} = +0,36 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1}{10^{-14}}$$

$$E = +0,36 + 0,059 \lg 10^{13} = +0,36 + 0,767 = +1,027$$



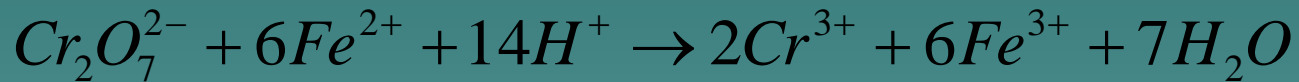
Wydzielony jod odmiareczkuje się tiosiarczanem (VI) wobec kleiku skrobiowego jako wskaźnika:



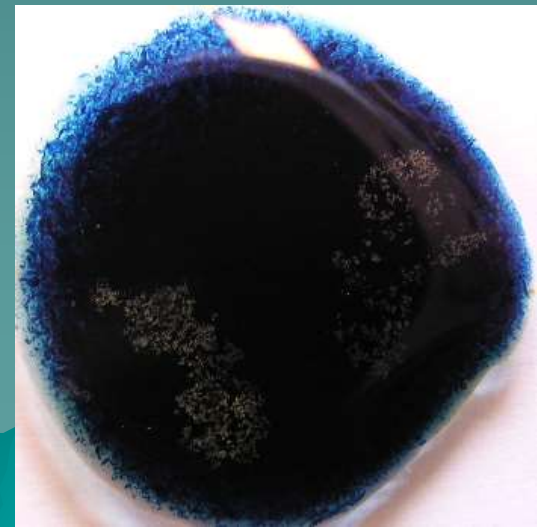
CHROMIANOMETRIA

- Roztwór dichromianu (VI) potasu należy do bardzo stabilnych
- miano jego nie zmienia się przy przechowywaniu
- Potencjał utleniający jest niższy od potencjału manganianu (VII) lub siarczanu (VI) ceru (IV)
- pozwala to na wykonywanie oznaczenia w roztworach kwasowych zawierających chlorki bez obawy utlenienia ich do wolnego chloru.

Oznaczenie chromianometryczne żelaza (II)

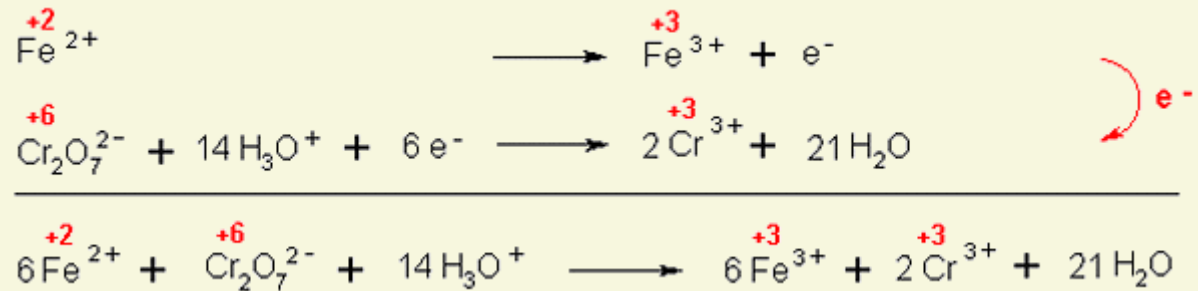


- Zaletą metody jest to, że miareczkowanie można prowadzić w obecności chlorków i kwasu fosforowego (V).
- Kwas fosforowy (V) zmniejsza potencjał oksydacyjny układu Fe^{3+}/Fe^{2+} , tworząc Fe^{3+} jony kompleksowe, w ten sposób utrudnia się przedwczesne utlenienie wskaźnika, jakim jest difenyloamina.
- Można również zastosować wskaźnik zewnętrzny w chromianometrii może być to $K_3[Fe(CN)_6]$, który tworzy z jonami Fe^{2+} związek barwy niebieskiej, tzn. błękit Turnbulla, natomiast z jonami Fe^{3+} nie daje zabarwienia.



Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Miareczkowanie jonów żelaza (II) 0.1M roztworem chromianu potasu



Obliczenie stężenia Fe^{2+}

$$c = n / V$$

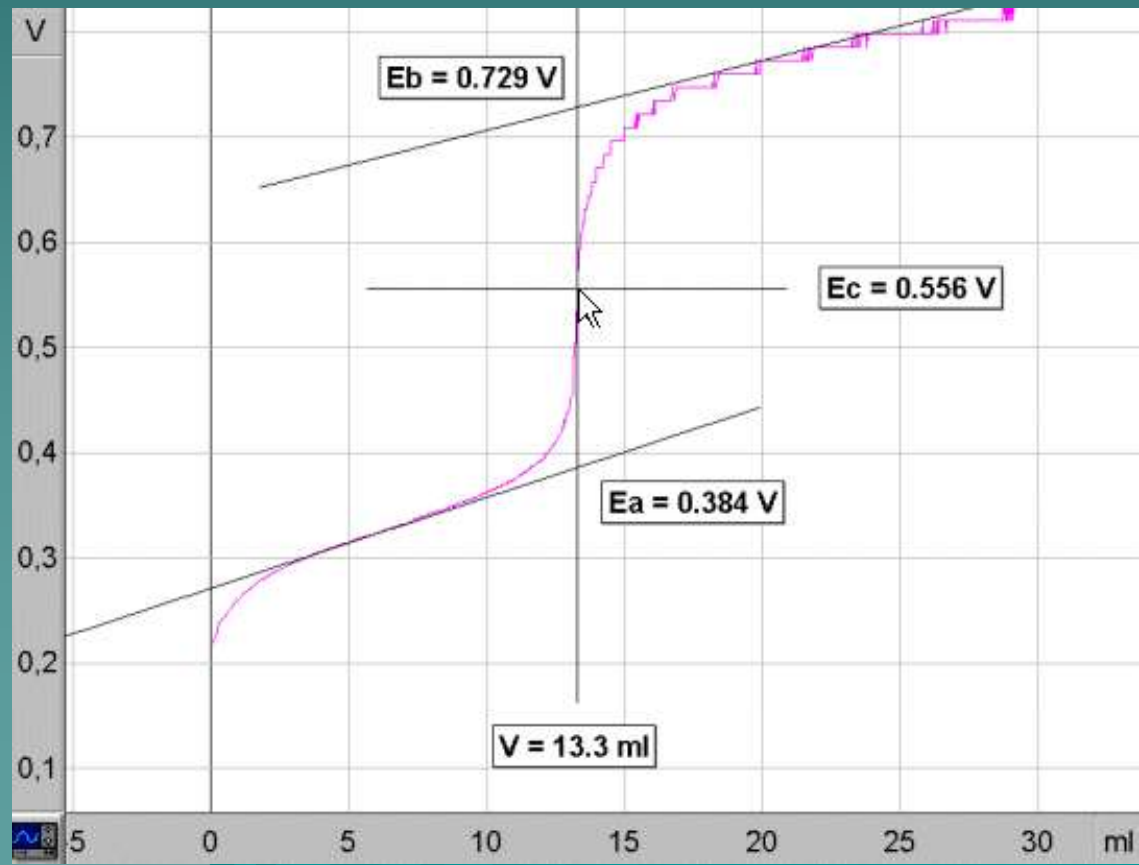
$$\begin{aligned} \rightarrow n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= \\ &= c \cdot V = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 13.3 \text{ mL} \\ &= 1.33 \text{ mmol} \end{aligned}$$

Ze stechiometrii wynika:

$$6 \cdot n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \equiv n(\text{Fe}^{2+})$$

$$\begin{aligned} \rightarrow n(\text{Fe}^{2+}) &= \\ &= 6 \cdot 1.33 \text{ mmol} = 0.00798 \text{ mol} \end{aligned}$$

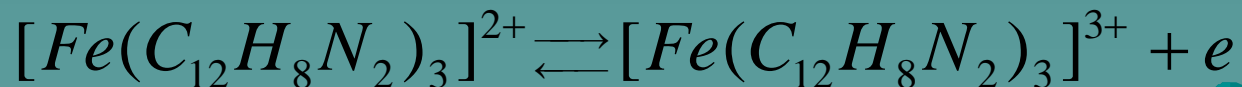
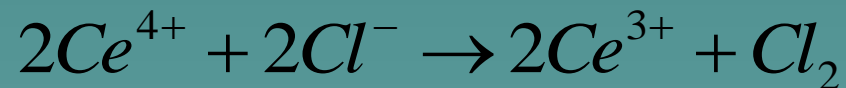
$$\begin{aligned} c = n / V \rightarrow c(\text{Fe}^{2+}) &= \\ &= 0.00798 \text{ mol} / 0.1 \text{ L} \\ &= 0.0798 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$



CEROMETRIA

Siarczan (VI) ceru (IV) należy do najsilniejszych utleniaczy. Stwierdzono, że potencjał utleniający układu Ce^{4+}/Ce^{3+} zależy nie tylko od kwasowości roztworu, ale także od obecnych w roztworze anionów.

W obecności silnie kompleksotwórczych substancji, np. jonów F^- , potencjał obniża się znacznie i jest nawet za mały do utlenienia jodków. Siarczan (VI) ceru (IV) stosuje się w roztworach silnie kwasowych, ponieważ w słabo kwasowych obojętnych hydroлізуje do trudno rozpuszczalnego $Ce(OH)_4$.

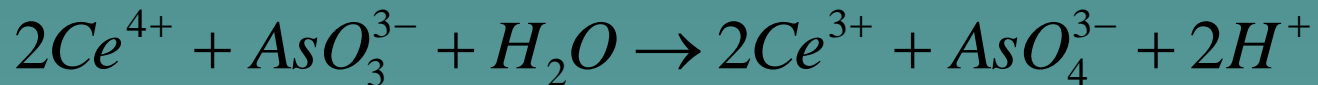


Mianowanie roztworu siarczanu (VI) ceru (IV)

Roztwory siarczanu (VI) ceru (IV) przygotowuje się przez rozpuszczenie w rozcieńczonym kwasie siarkowym (VI) bezwodnego $Ce(SO_4)_2$ lub łatwiej rozpuszczalnego $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot H_2O$.

Nastawienie miana $Ce(SO_4)_2$ na As_2O_3

Przebieg utleniania arsenu (III) przez cer (IV) przedstawia reakcja:

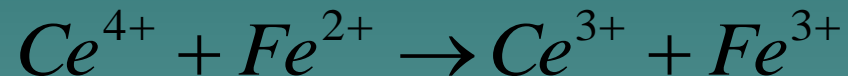


Reakcja zachodzi dość powoli, w celu jej przyspieszenia dodaje się katalizatora – kwasu osmowego lub chlorku jodu.

PRZYKŁADY OZNACZEŃ CEROMETRYCZNYCH

Oznaczanie żelaza (III)

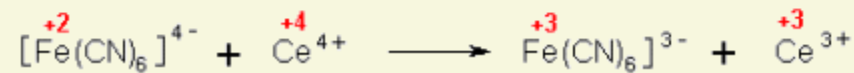
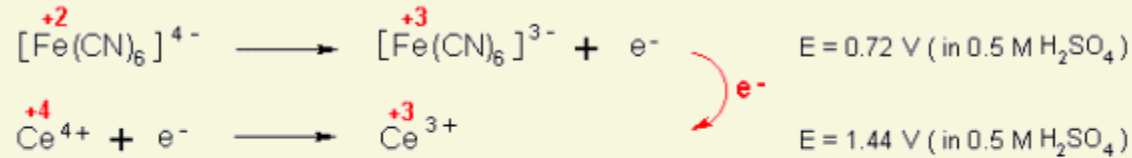
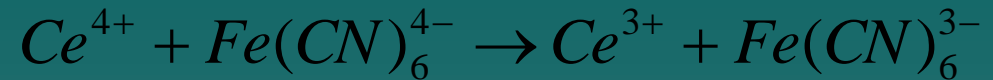
Przed oznaczeniem sól żelaza (III) redukuje się do żelaza (II) przy użyciu SnCl_2 w HCl . Siarczan (VI) ceru (IV) w obecności Fe (II) nie utlenia HCl , dlatego oznaczenie można prowadzić w obecności chlorków:



Miareczkowanie prowadzi się w obecności ferroiny.

Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

Oznaczanie heksacyjanożelazianów (II) (żelazocyjanków)



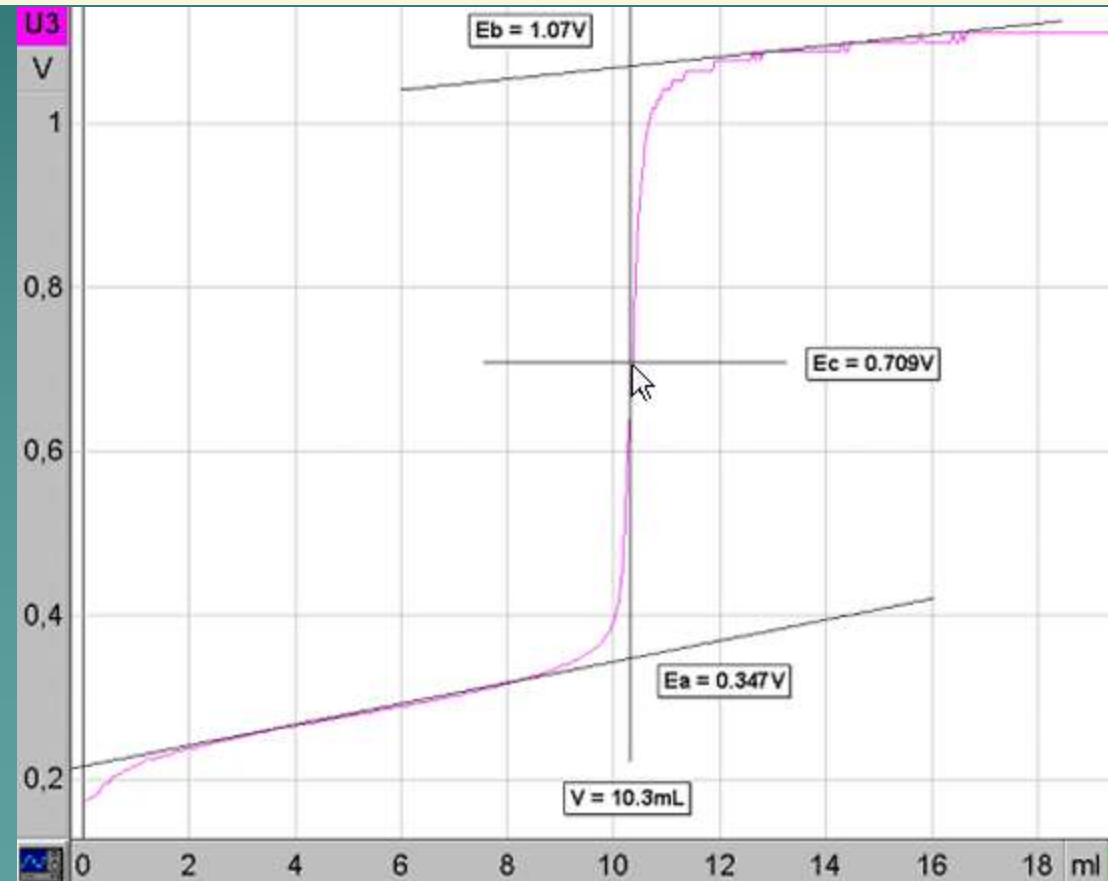
Obliczenie stężenia jonów heksacyjanożelazianów (II)

$$\begin{aligned} c &= n / V \\ \rightarrow n &= c \cdot V = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 10.3 \text{ mL} = \\ &= 1.03 \text{ mmol} \end{aligned}$$

Stecjiometria narzuca:

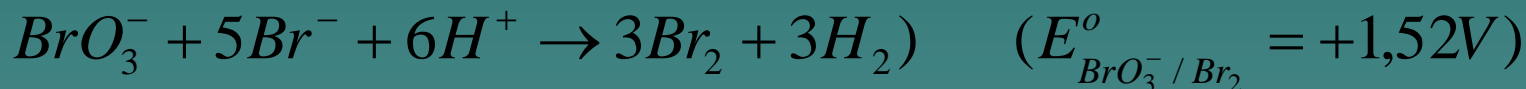
$$\begin{aligned} n(\text{ceru}) &= n(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) \\ \rightarrow n(\text{Fe}^{2+}) &= 1 \cdot 1.03 \text{ mmol} = \\ &= 0.00103 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c &= n / V \\ \rightarrow c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) &= 0.00103 \text{ mol} / 0.01 \text{ L} = \\ &= 0.103 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

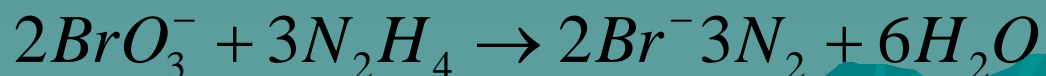
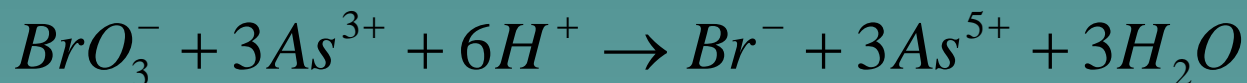


BROMIANOMETRIA

Bromian (V) potasu w środowisku kwasowym jest silnym utleniaczem i w obecności reduktorów ulega redukcji do bromków:



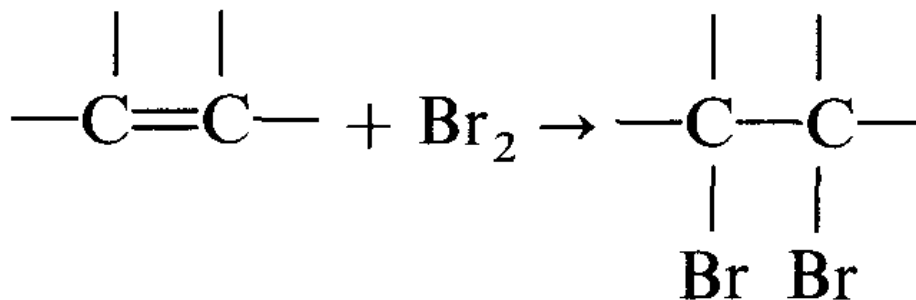
Substancje o charakterze redukującym, np. As(III), Sb(III), Sn(II), hydrazynę, hydroksylaminę, kwas askorbinowy – przez bezpośrednie miareczkowanie bromianem (V):



Analiza ilościowa miareczkowanie redoksymetryczne

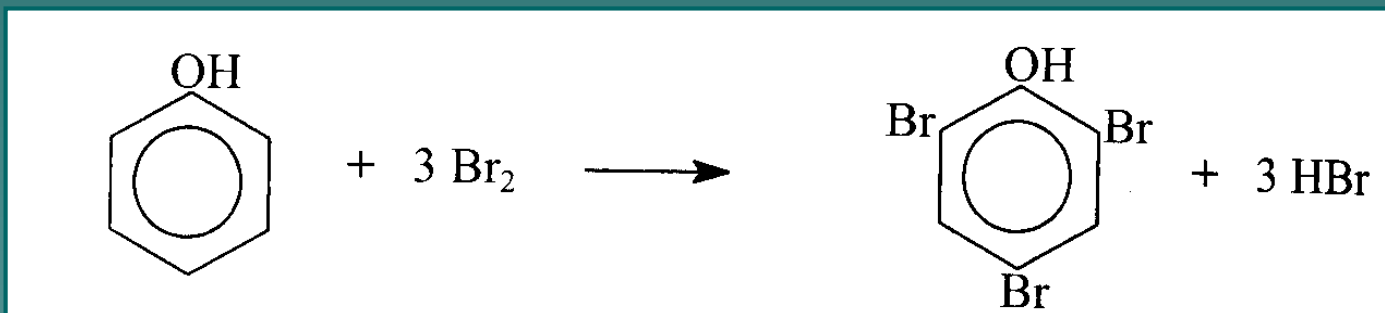
Organiczne związki aromatyczne, które ulegają reakcji podstawiania bromem. Pośrednio można oznaczać jony metali po wytrąceniu ich w postaci trudno rozpuszczalnych połączeń 8 – hydroksychinoliną.

Związki organiczne nienasycone, na podstawie reakcji addycji bromu.

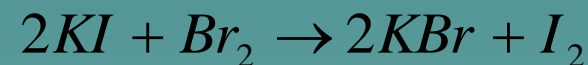


Oznaczanie fenolu

Do zakwaszonego roztworu fenolu dodaje się KBr i określonej ilości bromianu (V) potasu. Wywiązujący się w reakcji wolny brom powoduje bromowanie fenolu (substytucja elektrofilowa), przy czym na 1 mol fenolu przypadają 3 mole bromu

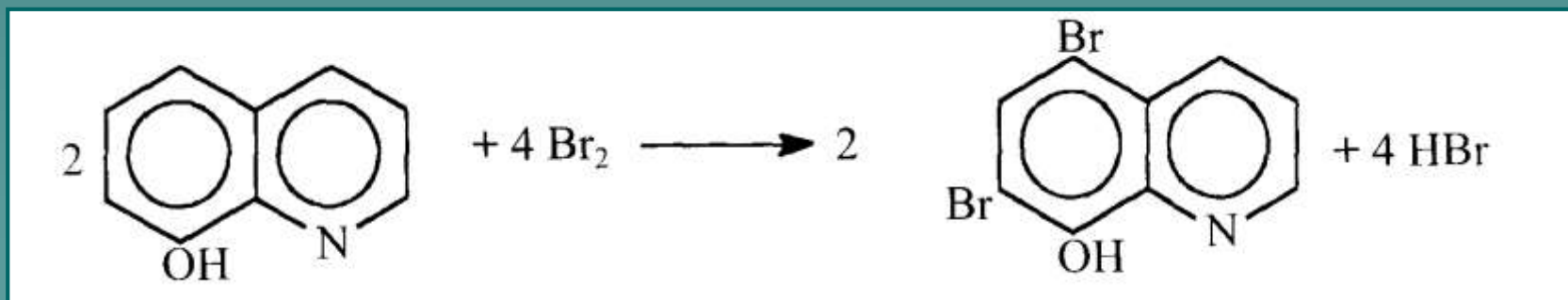
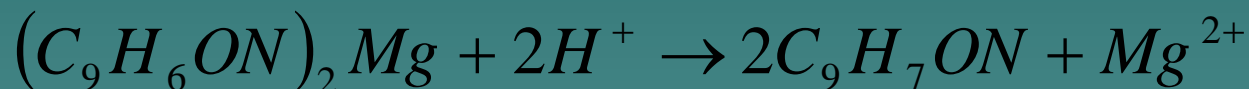


Nie zużyty w reakcji brom można oznaczyć jodometrycznie, dodając jodku potasu, a wydzielony jod odmiareczkując tiosiarczanem (VI) wobec skrobi.



Oznaczanie jonów magnezu

Jony magnezu wytrąca się w postaci oksychinolinianu, następnie rozpuszcza osad w kwasie solnym i uwolnioną 8-hydroksychinolinę miareczkuje się bromianem (V) potasu w obecności bromków i czerwieni metylowej jako wskaźnika:



TYTANOMETRIA

- Sole Ti (III) są silnymi reduktorami.
- Potencjał układu Ti^{4+}/Ti^{3+} zależy od stężenia jonów wodorowych
- Im mniejsze stężenie jonów wodorowych, tym silniejsze jest redukujące działanie jonów Ti^{3+}



Oznaczanie żelaza III

Roztwór soli żelaza III zakwasza się kwasem solnym

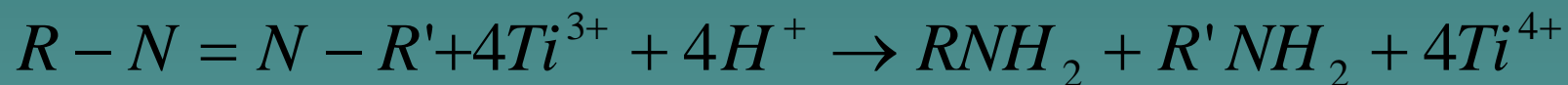
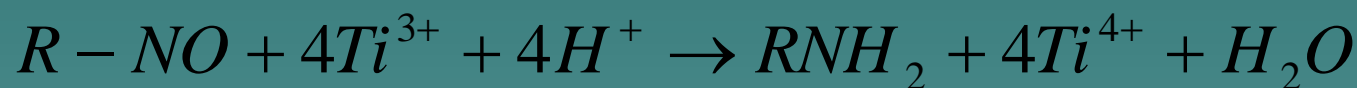
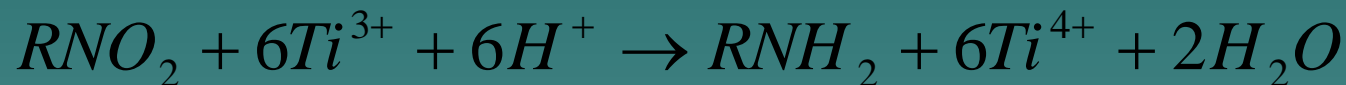
W celu utlenienia ewentualnych domieszek żelaza II dodaje się wody bromowej

Całość gotuje się i miareczkuje mianowanym roztworem soli tytanu (III)

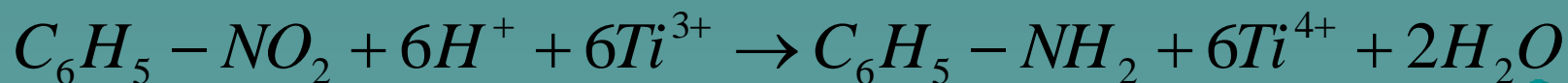


Oznaczanie związków organicznych

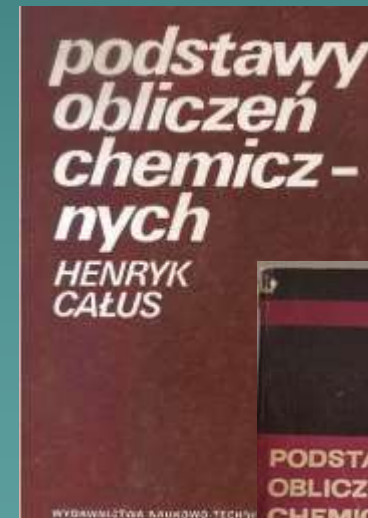
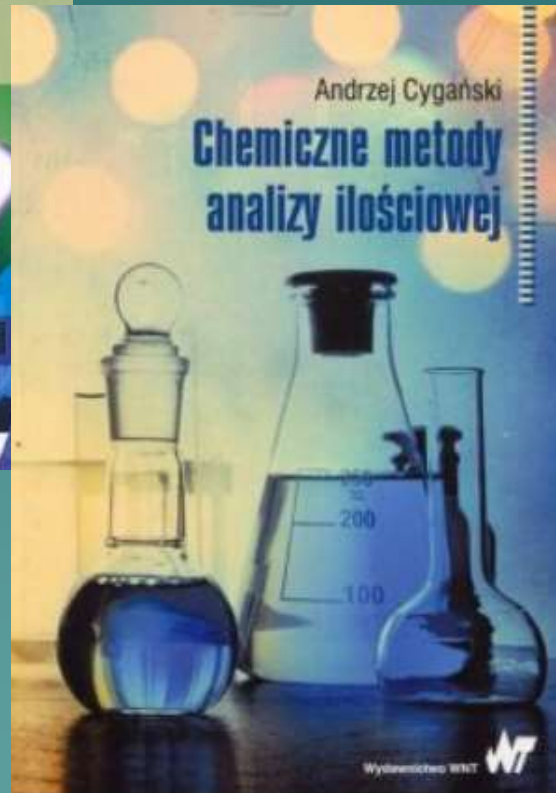
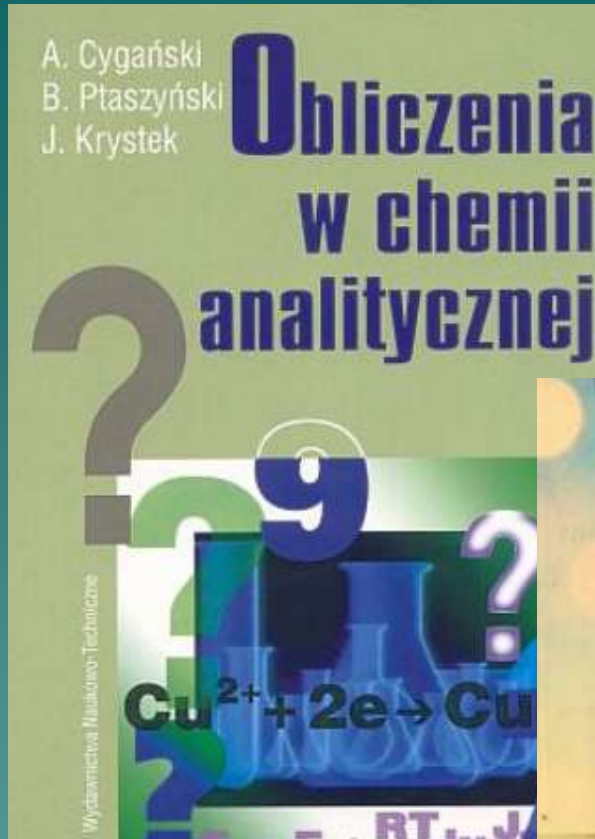
Związki Ti (III) stosuje się głównie w oznaczeniach organicznych związków azotu: związków nitrowych, nitrozowych i azowych, które redukują się do amin:



Oznaczanie nitrobenzenu:



PRZYKŁADY ZADAŃ OBLICZENIOWYCH





PRZYKŁAD 2. Na zmiareczkowanie odważki 0,3000 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zużyto 23,50 ml roztworu KMnO_4 . Jakie jest stężenie molowe roztworu manganianu(VII) potasu c_{KMnO_4} ?

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Podczas miareczkowania zachodzi reakcja



Z reakcji tej wynika, że 2 mole jonów MnO_4^- reagują z 5 molami jonów $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Liczbę moli $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, która przereagowała, oblicza się, dzieląc masę próbki przez masę molową $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, czyli

$$n_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m_p}{M_p} = \frac{0,3}{134} = 0,00224$$

Liczba moli MnO_4^- , która przereagowała z tą liczbą moli $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, wynosi $(c_{\text{KMnO}_4} \cdot 23,5)/1000$.

Stosunek reagujących moli jest równy stosunkowi współczynników stechiometrycznych

$$\frac{c_{\text{KMnO}_4} \cdot 23,5}{1000} \cdot \frac{0,3}{134} = \frac{2}{5}$$

stąd stężenie

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot \frac{0,3 \cdot 1000}{134 \cdot 23,5} = 0,03811 \text{ mol/l}$$



PRZYKŁAD 5. Na zmiareczkowanie 25 ml roztworu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o stężeniu 0,0500 mol/l zużyto 18,90 ml roztworu KMnO_4 . Jakie jest stężenie molowe c_{KMnO_4} ?

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Liczba moli $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, która przereagowała

$$n_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{c_1 \cdot V_1}{1000} = \frac{0,05 \cdot 25}{1000}$$

Liczba moli KMnO_4 zużytych do miareczkowania

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{c_2 \cdot V_2}{1000} = \frac{c_{\text{KMnO}_4} \cdot 18,9}{1000}$$

Z reakcji



wynika, że stosunek reagujących moli KMnO_4 i $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wynosi 2 : 5, czyli

$$\frac{c_{\text{KMnO}_4} \cdot 18,9}{0,05 \cdot 25} = \frac{2}{5}$$

stąd stężenie

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot \frac{0,05 \cdot 25}{18,9} = 0,0264 \text{ mol/l}$$



PRZYKŁAD 1. Obliczyć zawartość tlenku arsenu(III) (arszeniku) w roztworze w kolbie (w gramach), jeżeli na zmiareczkowanie roztworu z 1 pipety zużyto 24,7 ml roztworu jodu o stężeniu $c_{I_2} = 0,05$ mol/l. Współmierność kolby miarowej z pipetą wynosi 9,73.

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Podczas miareczkowania zachodzi reakcja



Liczba moli jodu I_2 , która przereagowała wynosi

$$n_{I_2} = \frac{c_1 \cdot V_1}{1000} = \frac{0,05 \cdot 24,7}{1000}$$

Liczba moli As_2O_3 w miareczkowanej próbce

$$n_{As_2O_3} = \frac{m_{As_2O_3}}{M_{As_2O_3}}$$

Z reakcji wynika, że stosunek liczby moli As_2O_3 i jodu wynosi 1:2

$$\frac{m_{As_2O_3}}{M_{As_2O_3}} \cdot \frac{0,05 \cdot 24,7}{1000} = \frac{1}{2}$$

stąd masa As_2O_3 w miareczkowanej próbce

$$m_{As_2O_3} = \frac{0,05 \cdot 24,7 \cdot 197,84}{1000} \cdot \frac{1}{2}$$

W celu obliczenia zawartości As_2O_3 w roztworze w kolbie należy masę $m_{As_2O_3}$ pomnożyć przez współmierność kolby z pipetą

$$m_{As_2O_3} = \frac{0,05 \cdot 24,7 \cdot 197,84}{1000} \cdot \frac{1}{2} \cdot 9,73 = 1,1890 \text{ g } As_2O_3$$



PRZYKŁAD. Jaka jest zawartość procentowa żelaza w rudzie, jeżeli podczas oznaczenia manganometrycznego na zmiareczkowanie 0,5000 g próbki analitycznej rudy zużyto 20,50 ml $KMnO_4$? Stężenie normalne roztworu $KMnO_4$ wyznaczono, miareczkując odważki arseniku (tritenku diarsenu, tlenu arsenu(III)). Na próbkę 0,2050 g As_2O_3 rozpuszczoną w wodorotlenku sodu i zakwaszoną, zużyto średnio 23,20 ml $KMnO_4$.

ROZWIĄZANIE

Jeżeli zadana oblicza się stężenie normalne, to zawartość procentową żelaza.

1. Podczas rozpuszczania As_2O_3 w roztworze wodorotlenku sodu zachodzi reakcja



Podczas miareczkowania następuje utlenienie arsenu(III) do arsenu(V) zgodnie z równaniem reakcji:



Z przebiegu reakcji wynika, że podczas miareczkowania następuje zmiana stopnia utlenienia arsenu z +III na +V. Ponieważ w cząsteczce As_2O_3 są dwa atomy arsenu, odpowiada to wymianie czterech elektronów. Gramorównoważnik (wał, wal) tlenku arsenu(III)

$$Eq = \frac{M_{As_2O_3}}{4} = \frac{197,84}{4} = 49,46 \text{ g/wal}$$

Liczba gramorównoważników $KMnO_4$, która przereagowała podczas miareczkowania, wynosi $\frac{N \cdot 23,20}{1000}$

Liczby gramorównoważników tlenku arsenu(III) i $KMnO_4$ muszą być sobie równe. Można zatem napisać równanie

$$\frac{N \cdot 23,20}{1000} = \frac{0,2050}{49,46}$$

stąd

$$N = \frac{0,2050 \cdot 1000}{49,46 \cdot 23,20} = 0,1790 \text{ wal/l}$$

2. Równanie reakcji zachodzącej podczas miareczkowania żelaza w próbce rudy



Gramorównoważnik żelaza równa się jego masie atomowej, ponieważ jon żelaza wymienia jeden elektron.

Liczba gramorównoważników (wali) $KMnO_4$ zużytych w miareczkowaniu wynosi $\frac{N \cdot V}{1000} = \frac{0,179 \cdot 20,5}{1000}$

Liczba wali $KMnO_4$ równa się liczbie wali Fe. Jeżeli liczbę wali pomnoży się przez gramorównoważnik substancji oznaczanej, w tym przypadku żelaza, to otrzyma się liczbę gramów żelaza. Po podzieleniu masy żelaza przez masę odważki i pomnożeniu przez 100 otrzymuje się zawartość procentową żelaza. Obliczenie przedstawia schemat

$$\frac{0,179 \cdot 20,5}{1000} \cdot 55,85 = \frac{100}{0,5}$$

liczba wali $KMnO_4$ =

= liczba wali Fe

liczba gramów żelaza

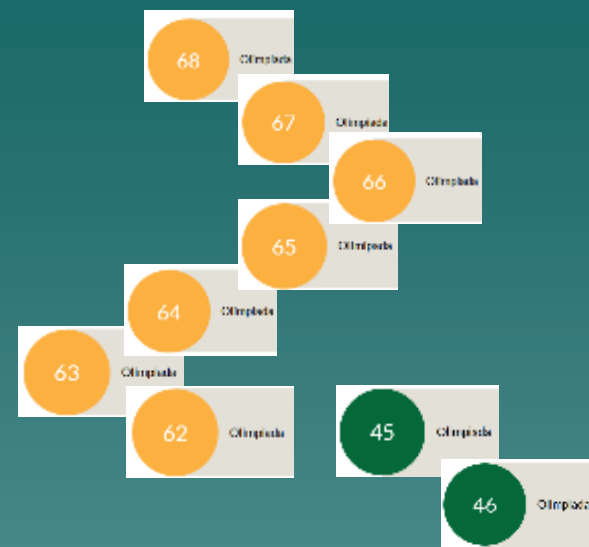
zawartość procentowa żelaza

$$Z_{Fe} = \frac{0,179 \cdot 20,5 \cdot 55,85 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5} = 41,0\%$$

PRZYKŁADY ZADAŃ OBLICZENIOWYCH

https://www.olchem.edu.pl/kategoria_zadan/olimpiady-krajowe/

BONUSIK ...



https://www.olchem.edu.pl/kategoria_zadan/olimpiady-miedzynarodowe/

2020	2019	2018	2017	2016	2015				
Istanbul Turcja	Paryż Francja	Bratysława; Praga Słowacja; Czechy	Nakhon Pathom Tajlandia	Tbilisi Gruzja	Baku Azerbejdżan				
	2014	2013	2012	2011	2010	2009			
	Hanoi Wietnam	Moskwa Rosja	Waszyngton USA	Ankara Turcja	Tokio Japonia	Cambridge Wielka Brytania			
		2008	2007	2006	2005	2004	2003	2002	2001
		Budapeszt Węgry	Moskwa Rosja	Gyeongsan Korea Południowa	Tajpej Tajwan	Kilonia Niemcy	Ateny Grecja	Groningen Holandia	Bombaj Indie

Zadanie 2A

Trwałość roztworu KMnO_4

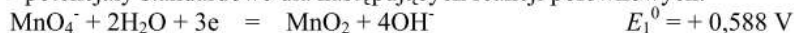
a) Na podstawie zestawionych niżej danych wykaż, że wodny roztwór manganianu(VII) potasu, np. o stężeniu 0.1 mol dm^{-3} i $\text{pH}=7$ jest termodynamicznie nietrwały; napisz równanie reakcji rozkładu;

b) podaj ogólną przyczynę, dla której mimo tego możliwe jest sporządzenie i przechowywanie wodnych roztworów KMnO_4 przez dłuższy czas;

c) sprecyzuj warunki, w których powinny być przechowywane wodne roztwory KMnO_4 , aby spowolnić zmianę ich stężenia (co ma szczególne znaczenie w chemii analitycznej ilościowej, jeśli roztwór KMnO_4 jest używany jako titrant do oznaczeń manganometrycznych).

Dane:

- potencjały standardowe dla następujących reakcji połówkowych:



- całkowite ciśnienie atmosferyczne $p_c = 10^5 \text{ Pa}$

- ułamek molowy tlenu w powietrzu $x = 0,21$.

- temperatura 298 K



46

Olimpiada

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie zadania 2A

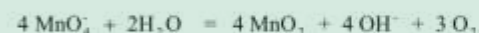
a) Jony manganianowe(VII) mogą redukować się do form manganu na różnych stopniach utlenienia. W środowiskach zbliżonych do obojętnych i zasadowych redukcja MnO_4^- przebiega z wydzieleniem brunatnego osadu MnO_2 . Aby przekonać się, czy istotnie jony MnO_4^- mogą utleniać wodę, należy obliczyć potencjały redoks dla aktualnego stężenia MnO_4^- , H^+ (OH^-) i cząstkowego ciśnienia tlenu. W tym celu korzystamy z równań Nernsta:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{OH}^-]^4} = 0,588 + \frac{0,059}{3} \log \frac{0,1}{1 \cdot 10^{-28}} = 0,588 + 0,531 = +1,119 \text{ V}$$

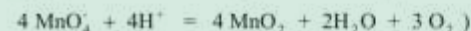
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{4} \log \frac{(p_{\text{O}_2} / p^0)}{[\text{OH}^-]^4} = E_2^0 + \frac{0,059}{4} \log \frac{(x p_c / p^0)}{[\text{OH}^-]^4} = 0,401 + \frac{0,059}{4} \log \frac{0,21}{1 \cdot 10^{-28}}$$

$$= 0,401 + 0,403 = +0,804 \text{ V}$$

Z obliczeń tych wynika, że jony MnO_4^- mogą utleniać wodę, a reakcja, po uzgodnieniu reakcji połówkowych, przebiega według sumarycznego równania:



(gdby roztwór miał odczyn lekko kwaśny, równanie to można zapisać w równoważnej postaci:



b) trwałość wodnych roztworów KMnO_4 jest przykładem tzw. *trwałości kinetycznej*. Pojęcie to oznacza, że choć z termodynamicznego punktu widzenia reakcja rozkładu może przebiegać, to jednak proces ten jest bardzo powolny, czasem wręcz trudny do zaobserwowania. Zwróćmy uwagę, że obliczenia *termodynamiczne* określają jedynie, czy dany proces jest możliwy, a nie mówią nic o czasie, w którym przemiana ma się dokonać. Jeśli więc na drodze reakcji między substratami i produktami istnieje konieczność pokonania istotnej bariery energetycznej (energii aktywacji), proces może być w istotnym stopniu spowolniony. Innym przykładem tego typu sytuacji jest trwałość kinetyczna (inertność) kompleksów jonów niektórych metali przejściowych (np. Cr^{3+}), które to kompleksy można otrzymać jedynie wskutek spowolnienia energetycznie uprzywilejowanego ich rozpadu.

c) reakcje termodynamicznie możliwe, a spowolnione ze względów kinetycznych, mogą być przyspieszane przez różne katalizatory. Zaobserwowano, że rozkład wodnych roztworów KMnO_4 jest przyspieszany przez działanie światła słonecznego. Dlatego roztwory KMnO_4 , w szczególności te stosowane do oznaczeń ilościowych, należy przechowywać w ciemnych butelkach.

ZADANIE 2

Miareczkowanie manganometryczne i jodometryczne

Na stanowisku oznaczonym Twoim numerem startowym znajdują się następujące roztwory:

- wodny roztwór soli Mohra - $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ oznaczony literą **M** o stężeniu około $0,1 \text{ mol/dm}^3$.
- wodny roztwór nadtlenodisiarcznanu disodu - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oznaczony literą **N** o stężeniu około $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Dopełnij roztwory w obu kolbach do kreski wodą destylowaną

Na stanowisku zbiorczym znajdują się następujące roztwory:

- roztwór kwasu fosforowego(V) o stężeniu około $3,7 \text{ mol/dm}^3$
- roztwór kwasu siarkowego(VI) o stężeniu około 1 mol/dm^3
- mianowany roztwór manganianu(VII) potasu o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$

Twoim zadaniem jest objętościowe oznaczenie nadtlenodisiarcznanu disodu metodą miareczkową zgodnie z podanym poniżej przepisem analitycznym:

Oznaczenie stężenia soli Mohra w analizowanej próbce

Pobierz próbkę o objętości $20,0 \text{ cm}^3$ roztworu soli Mohra, dodaj 10 cm^3 roztworu kwasu fosforowego(V) oraz 10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego(VI). Następnie miareczkuj próbkę mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu do pojawienia się lekko różowego zabarwienia nie znikającego w ciągu 30 sekund.

Oznaczenie stężenia nadtlenodisiarcznanu disodu w analizowanej próbce

Pobierz próbkę o objętości $10,0 \text{ cm}^3$ roztworu nadtlenodisiarcznanu disodu, dodaj 10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego(VI), a następnie $20,0 \text{ cm}^3$ roztworu soli Mohra. Próbkę wymieszaj i odstaw na około 5 minut. Po upływie tego czasu, miareczkuj próbkę mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu do pojawienia się lekko różowego zabarwienia nie znikającego w ciągu 30 sekund.

- Opisz zwięźle zasadę oznaczania nadtlenodisiarcznanu disodu opisaną w treści zadania metodą.
- Uzasadnij, dlaczego przy oznaczaniu stężenia roztworu soli Mohra należało dodać kwas fosforowy(V), a nie było to konieczne w przypadku oznaczania stężenia roztworu nadtlenodisiarcznanu disodu.
- Podaj jonowy zapis równań reakcji przebiegających podczas wykonywanych oznaczeń.
- Zestaw wyniki wszystkich miareczkowań - powtórzonych co najmniej dwukrotnie.
- Określ zawartość soli Mohra (w gramach) w roztworze **M** oraz zawartość nadtlenodisiarcznanu disodu (w gramach) w roztworze **N**.

Masy molowe [g/mol]: **O** - 15,999 **N** - 14,007 **H** - 1,008 **S** - 32,066 **Fe** - 55,847 **Na** - 22,990



46

Olimpiada

ROZWIĄZANIE

