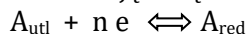


## Analiza ilościowa. Redoksymetria

Opracowanie: dr inż. Przemysław Krawczyk

Nazwa tego działu ilościowej chemii analitycznej wywodzi się od reakcji utleniania i redukcji, na których oparte są wszystkie metody oznaczania jonów. Zastosowanie mają jednak tylko reakcje przebiegające stechiometrycznie i praktycznie nieodwracalnie. Reakcję taką można najogólniej przedstawić równaniem:



Wielkością charakteryzującą układ pod względem jego właściwości redoks (zdolność układu przyłączania lub oddawania elektronów) jest **potencjał redoks**, który wyraża się za pomocą wzoru Nernsta:

$$E = E^0 + (RT / nF) \ln (a_{\text{utl}} / a_{\text{red}})$$

Gdzie: E – potencjał redoks;

$E^0$  – potencjał normalny danego układu redoks;

R – stała gazowa ( $r = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ );

T – temperatura (K);

F – stałą Faradaya ( $96500 \text{ C/mol}$ );

N – liczba elektronów pobranych lub oddanych przez jon;

$a_{\text{utl}} / a_{\text{red}}$  – aktywność utleniacza lub reduktora (aktywność substancji stałych jest stała i równa jedności).

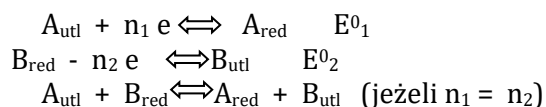
Wartość potencjału redoks jest zależna od stosunku aktywności formy utlenionej do zredukowanej. Dla roztworów rozcieńczonych można przyjąć, że aktywność jonu  $A^{n+}$  jest równa jego stężeniu. Z równania Nernsta wynika, że gdy  $a_{\text{utl}} = a_{\text{red}}$ , potencjał redoks układu jest równy potencjałowi normalnemu tego układu,  $E = E^0$ .

**Potencjałem normalnym** (standardowym) nazywa się potencjał występujący na granicy faz metal – roztwór, gdy aktywność form utlenionej i zredukowanej są sobie równe. Wyznaczenie bezwzględnej wartości potencjału redoks jest niemożliwe, dlatego mierzy się go w odniesieniu do **elektrody wzorcowej**. Taką elektrodą jest standardowa elektroda wodorowa, której potencjał przyjęto równy zeru.

W redoksometrii istnieje kilka metod oznaczeń, których nazwy zależą od stosowanych roztworów mianowanych:

- Manganometria – roztworem mianowanym jest  $\text{KMnO}_4$ , który podczas miareczkowania redukuje się do  $\text{Mn}^{2+}$  (rzadziej do  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ );
- Jodometria – roztworem mianowanym jest  $\text{I}_2$  redukujący się do  $\text{I}^-$  – lub  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (utleniacze redukuje się jodkiem potasu, a wydzieloną równoważną ilość jodu odmiareczkuje się tiosiarczanem(VI) sodu);
- Chromianometria – roztworem mianowanym jest  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , redukcja do  $\text{Cr}^{3+}$ ;
- Jodanometria – roztworem mianowanym jest  $\text{KIO}_3$ ;
- Cerometria, wanadometria, tytanometria.

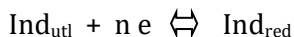
Potencjał redoks układu zależy między innymi od pH roztworu, jonów kompleksujących lub jonów tworzących z badanym układem związki trudno rozpuszczalne. Jeżeli podczas miareczkowania wyżej wymienione czynniki nie zmieniają się, wówczas potencjał redoks zależy wyłącznie od stosunku formy utlenionej do zredukowanej. Każda reakcja w układzie redoks przebiega wtedy, gdy potencjały reagujących układów różnią się od siebie. Podczas miareczkowania utleniacza A reduktorem B, w trakcie reakcji różnica między potencjałami obu układów maleje:



W pobliżu punktu równoważnikowego zmiany potencjałów są większe, w samym **punkcie równoważnikowym** potencjał  $E_1 = E_2$  i ustala się stan równowagi dynamicznej. Stosunek stężeń formy utlenionej do zredukowanej reduktora jest wtedy równy stosunkowi stężeń form utlenionej do zredukowanej utleniacza. Po przekroczeniu punktu równoważnikowego i wprowadzeniu do układu nadmiaru  $B_{\text{red}}$  potencjał ponownie ulega zmianie. Ponieważ wprowadzany reagent nie może już dalej reagować, stężenie  $B_{\text{red}}$  wzrasta.

**Krzywa miareczkowania** dla układów redoks ma analogiczny przebieg jak krzywa miareczkowania alkacymetrycznego. Krzywe miareczkowania utleniaczy przebiegają zawsze od większych wartości potencjałów do mniejszych (maleją). W przypadku miareczkowania reduktorów krzywa ma przebieg odwrotny, od wartości mniejszych do większych – rosnący.

Podczas miareczkowania redoksometrycznego następuje zmiana potencjału utleniająco – redukcyjnego badanego układu. Punktowni równoważnikowemu (końcowemu) każdej reakcji odpowiada ściśle określona wartość potencjału redoks, aby więc właściwie określić ten punkt, należałoby dobrać związek chemiczny, zmieniający barwę właśnie przy takiej wartości potencjału. Substancje spełniające powyższe warunki nazywa się **wskaźnikami redukcyjno – oksydacyjnymi**. Są to odwracalne układy redoks, w których forma utleniona różni się barwą od zredukowanej:



Każdy z tych układów ma ściśle określony potencjał, w którym następuje zmiana barwy związana z przejściem formy zredukowanej w utlenioną lub odwrotnie. Potencjał wówczas wyraża się wzorem

$$E = E^0 + (0,059 / n) * \log ([\text{Ind}_{\text{utl}}] / [\text{Ind}_{\text{red}}])$$

Wybrane odwracalne wskaźniki utleniająco – redukcyjne (potencjał wyznaczany przy pH = 0)

Wskaźnik	Barwa formy		Normalny potencjał redoks $E^0$ [V]
	utlenionej	zredukowanej	
Safranina T	czerwona	bezbarwna	0,24
Czerwień obojętna	czerwona	bezbarwna	0,24
Błękit metylenowy	zielenoniebieska	bezbarwna	0,53
Difenyloamina	fioletowa	bezbarwna	0,76
Difenylobenzylidyna	fioletowa	bezbarwna	0,76
p - Nitrodifenyloamina	fioletowa	bezbarwna	1,06
Ferroina	jasnoniebieska	czerwona	1,20

#### Obowiązujący zakres materiału:

- 1) Zakres stosowania redoksometrii;
- 2) Potencjał redoks i jego zmiany w czasie miareczkowania;
- 3) Wskaźniki używane w redoksometrii;
- 4) Nadmanganometria: oznaczanie nadtlenu wodoru;
- 5) Jodometria: oznaczanie miedzi;
- 6) Inne oznaczenia redoksymetryczne: chromianometria, bromianometria, cerometria;
- 7) Obliczenia rachunkowe w redoksymetrii.

#### Literatura:

Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, T. 1-2, PWN W-wa, 2001.  
Lipiec T., Szmaj Z.S., Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL, W-wa 1988.

#### Pytania kontrolne:

1. Napisz przebieg utleniania kwasu szczawiowego roztworem nadmanganianu;
2. Podaj zasadę nastawiania miana roztworu nadmanganianu;
3. Co może wpływać na przyspieszenie reakcji na/przed etapem miareczkowania?
4. Co to jest substytucja podstawowa?
5. Co wpływa na niską trwałość roztworu nadmanganianu?
6. Jakie metody zalicza się do metod reoksymetrycznych (przykłady);
7. Co to jest wskaźnik redoks (przykłady, zabarwienie);
8. Co to jest miano roztworu i w jaki sposób się je nastawia?

#### Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z prawami, zjawiskami i reakcjami zachodzącymi w dziale chemii analitycznej – redoksometrii, wyrobieniem umiejętności wykorzystywania tej metody w podstawowych oznaczeniach objętościowych i związanych z tym obliczeń, a także umiejętnością poprawnego zapisywania reakcji utleniania i redukcji

**Sprzęt laboratoryjny:** biureta, pipety, probówki, bagietka, kolby miarowe, erlenmayerki.

**Odczynniki:** nadmanganian potasu, kwas szczawiowy, kwas siarkowy, siarczan miedzi, jod, tiosiarczan sodu, dwuchromian potasu, wskaźnik skrobiowy.

**Wykonanie:**

**1) Przygotowanie i nastawienie miana  $\text{KMnO}_4$  na kwas szczawiowy – manganometria**

**a. Przygotowanie  $\text{KMnO}_4$**

Oblicz, ile należy odważyć nadmanganianu potasu, aby przygotować roztwór o stężeniu 0.02M w kolbie miarowej o pojemności 200 cm<sup>3</sup>. Wynik obliczeń skonsultuj z prowadzącym ćwiczenia a następnie przygotuj ten roztwór

**b. Nastawienie miana  $\text{KMnO}_4$  na odważkę kwasu szczawiowego**

Odważ, z dokładnością do 0,0001g, 0,05g  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (zapisz odważoną masę, gdyż jest ona niezbędna do dalszych obliczeń). Odważkę przenieś ilościowo do kolby stożkowej i rozpuść w 100 ml ciepłej wody destylowanej. Następnie dodaj 20 ml 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i ciepły roztwór miareczkuj badanym nadmanganianem (VII) potasu, aż do pojawienia się trwałego różowego zabarwienia. Doświadczenia powtórz dla 3 odważek kwasu szczawiowego

**2) Oznaczanie nadtlenu wodoru - manganometria**

Pobrać 20 ml badanego roztworu i przenieść do kolby stożkowej. Rozcieńczyć wodą do około 100ml, dodać 15 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozcieńczonego (1:4) i miareczkować mianowanym roztworem  $\text{KMnO}_4$  do trwałego, różowego zabarwienia

**3) Nastawianie miana tiosiarczanu sodu na mianowany roztwór  $\text{KMnO}_4$  – jodometria**

W kolbie stożkowej rozpuść 1 g KI w 20 – 30 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i dodaj 20 ml 2M HCl. Roztwór rozcieńcz wodą destylowaną do około 100 ml i wprowadź 10 ml mianowanego roztworu  $\text{KMnO}_4$  (którego miano ustalono w doświadczeniu 1). Po intensywnym wymieszaniu próby, kolbę przykryj szkiełkiem zegarkowym i odstaw w ciemne miejsce na około 10 min. Po upływie tego czasu roztwór rozcieńcz jeszcze 100 ml wody destylowanej i miareczkuj, w obecności skrobi (kilka kropel) jako wskaźnika, roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , którego miano będziesz wyznaczać do całkowitego odbarwienia ciemnoniebieskiego zabarwienia roztworu.

Oznaczenie przeprowadź trzykrotnie.

**Opracowanie wyników:**

1. Odpowiedz na pytania kontrolne.
2. Oblicz miano  $\text{KMnO}_4$ . Oblicz błąd względny i bezwzględny oznaczenia.
3. Oblicz stężenie tiosiarczanu sodu. Oblicz błąd względny i bezwzględny oznaczenia.
4. Oblicz zadania rachunkowe podane przez prowadzącego.