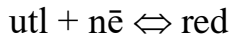
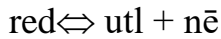


REDOKSYMETRIA

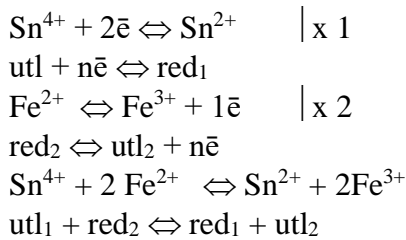
Substancje, które posiadają zdolność przyłączenia jednego lub kilku elektronów nazywa się utleniaczami. Utleniacz przyjmując elektron redukuje się:



Reduktorem są substancje, które mają zdolność oddania jednego lub kilku elektronów. Reduktor oddając elektron utlenia się:



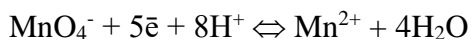
Reakcje utlenienia i redukcji muszą zachodzić równocześnie! Następnie bilansuje się te dwa równania półkowe pod względem liczby elektronów i atomów i otrzymuje się pełne równanie odpowiadające reakcji redoks, np.:



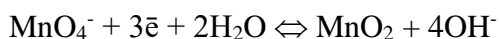
Do najpowszechniej stosowanych metod w redoksymetrii należy nadmanganometria i jodometria. Jednakże oprócz nich zastosowanie znalazły cerometria, chromianometria, bromianometria i tytanometria.

1. NADMANGANIANOMETRIA

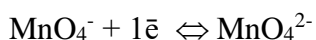
Nadmanganianometria jest to dział analizy miareczkowej, który obejmuje oznaczanie reduktorów za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem manganianu (VII) potasu. Manganian(VII) potasu, ze względu na wysoki potencjał utleniający (szczególnie w środowisku kwaśnym) należy do utleniaczy najczęściej stosowanych w praktyce. Dzięki intensywnym zabarwieniu jonów MnO_4^- , rolę wskaźnika pełni sam KMnO_4 . Wystarczy bowiem już $0,02 \text{ cm}^3$ $0,01 \text{ mol/l}$ roztworu KMnO_4 w 100 cm^3 bezbarwnego roztworu, aby zabarwił się on na kolor słabo różowy. W zależności od środowiska reakcji jon MnO_4^- redukuje się do różnych jonów. W środowisku silnie kwaśnym jony MnO_4^- pobierając 5 elektronów redukują się do jonów manganu (II):



W środowisku obojętnym lub słabo zasadowym zachodzi redukcja do tlenku manganu (IV):



W środowisku silnie zasadowym może zajść redukcja tylko do manganianu (VI):

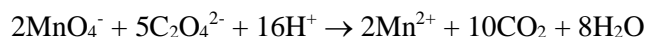
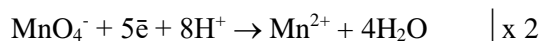


Przykład 1. Jaką można wziąć odważkę szczawianu sodu do nastawiania miana ok. 0,6% (m/m) KMnO_4 stosując biuretę 50 cm^3 ?

$$M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134,02 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{KMnO}_4} = 158 \text{ g/mol}$$

Reakcja:



$$\frac{n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}{n_{\text{MnO}_4^-}} = \frac{5}{2} \Rightarrow n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} \cdot n_{\text{MnO}_4^-}$$

Obliczamy stężenie molowe KMnO_4 :

$$c = \frac{\% (m/m) \cdot \rho \cdot 1000}{M \cdot 100} = \frac{\% (m/m) \cdot \rho \cdot 10}{M} = \frac{0,6 \cdot 1 \cdot 10}{158} = 0,03797 \text{ mol/l}$$

Pojemność biurety $V_{\text{max}} = 50 \text{ cm}^3$, podczas miareczkowania powinno zużywać się $0,8 \cdot V_{\text{max}}$ roztworu KMnO_4 , czyli ok. 40 cm^3 . Ilość moli KMnO_4 w 40 cm^3 wynosi $0,03797 \text{ mol/l} \cdot 0,04 \text{ l} = 1,519 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Na 2 mole MnO_4^- potrzeba 5 moli $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, czyli faktor przy obliczaniu szczawianu wynosi $\frac{5}{2}$.

$$n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} \cdot n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{5}{2} \cdot 1,519 \cdot 10^{-3} = 3,798 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 3,798 \cdot 10^{-3} \cdot 134 = 0,5089 \text{ g}$$

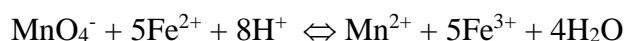
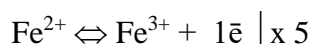
Odp. Odważka szczawianu sodu powinna wynosić ok. 0,51 g.

Przykład 2. Obliczyć, ile mililitrów 0,08% (m/m) roztworu KMnO_4 zużyje się na zmiareczkowanie żelaza znajdującego się w 70mg soli Mohra $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$$M_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 392 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{KMnO}_4} = 158 \text{ g/mol}$$

Reakcja:



$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{n_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{1}{5} \Rightarrow n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{1}{5} \cdot n_{\text{Fe}^{2+}}$$

Obliczamy stężenie molowe roztworu KMnO_4 :

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,08 \cdot 1 \cdot 10}{158} = 5,063 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{M_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,07 \text{ g}}{392 \text{ g/mol}} = 1,786 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{1}{5} \cdot 1,786 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 3,571 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

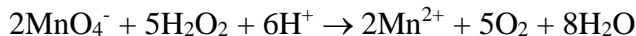
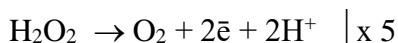
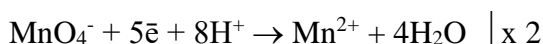
$$n_{\text{MnO}_4^-} = c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{c_{\text{KMnO}_4}} = \frac{3,571 \cdot 10^{-5}}{5,063 \cdot 10^{-3}} = 0,007054 \text{ l} = 7,05 \text{ ml}$$

Odp. $7,05 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$.

Przykład 3. Na zmiareczkowanie 5 cm^3 roztworu H_2O_2 zużyto $46,27 \text{ cm}^3$ $0,02086 \text{ mol/l}$ KMnO_4 . Obliczyć zawartość H_2O_2 w $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ w analizowanym roztworze.

Reakcja:



1 mol MnO_4^- utlenia $5/2$ mola H_2O_2 , która jest reduktorem. W $46,27 \text{ cm}^3$ znajduje się $0,04627 \text{ l} \cdot 0,02086 \text{ mol/l} = 9,652 \cdot 10^{-4}$ mola KMnO_4 , co odpowiada $9,652 \cdot 10^{-4} \times 5/2 = 2,413 \cdot 10^{-3}$ mola H_2O_2 . $M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34,02 \text{ g/mol}$, więc $2,413 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 34,02 \text{ g/mol} = 0,08209 \text{ g}$ H_2O_2 , które znajdują się w 5 cm^3 .

$$0,08209 \quad - \quad 5 \text{ cm}^3$$

$$x \quad - \quad 100 \text{ cm}^3$$

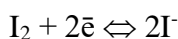
$$x = 1,642 \text{ g (w } 100 \text{ cm}^3\text{),}$$

czyli stężenie procentowe wynosi $1,642\%$ (m/v).

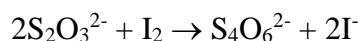
Odp. $1,642\%$ (m/v) H_2O_2 .

2. JODOMETRIA

Podstawę oznaczeń jodometrycznych stanowi odwracalna reakcja:



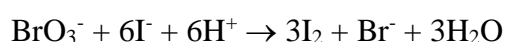
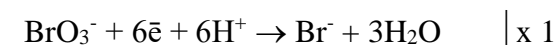
Metodę jodometryczną można stosować do oznaczania utleniaczy, zdolnych do utlenienia jonów jodu do wolnego jodu, który następnie odmiareczkowie się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego:



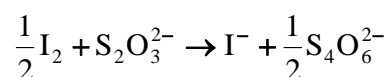
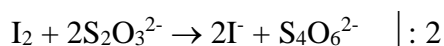
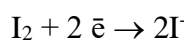
Także do oznaczenia reduktorów mogących redukować jod do jonów jodkowych. Można oznaczać również wiele substancji organicznych, np. aldehydy, aceton, hydrochinon i inne. Roztwór jodu jest barwny i może sam służyć jako wskaźnik w oznaczeniach jodometrycznych. Jednakże zanik lub pojawienie się barwy w roztworach rozcieńczonych jest trudne do uchwycenia. Najczęściej jako wskaźnik stosuje się wodny roztwór skrobi, który tworzy z jodem addycyjny związek o intensywnym niebieskim zabarwieniu. Jest to bardzo czuła reakcja wykrywająca śladowe ilości jodu w roztworze.

Przykład 1. Jaka odważka KBrO_3 ($M_{\text{KBrO}_3}=167$) jest potrzebna do nastawienia 40 cm^3 $0,1214 \text{ mol/l}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Trzeba znać odpowiednie reakcje, które stanowią część teoretyczną zadania:



Następnie:



Na 1 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ potrzeba 0,5 mola I_2 :

$$\frac{0,041 \cdot 0,1214 \text{ mol/l}}{2} = 2,428 \cdot 10^{-3} \text{ mola } \text{I}_2$$

Na 1 mol I_2 potrzeba tylko $1/3$ mola BrO_3^- , czyli:

$$\frac{1}{3} \cdot 2,428 \cdot 10^{-3} \text{ mola} = 8,093 \cdot 10^{-4} \text{ mola } \text{BrO}_3^-$$

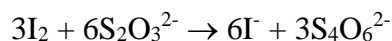
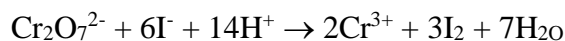
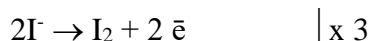
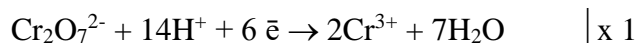
Odważka KBrO_3 wynosi więc $8,093 \cdot 10^{-4} \cdot 167 = 0,1352 \text{ g} = 135,2 \text{ mg}$
Odp. Ok. 135 mg.

Przykład 2. Jakie stężenie procentowe powinien mieć roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aby jego 1 cm^3 reagował z 1 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

$$M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 248,2 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294,21 \text{ g/mol}$$

Reakcje:



$$\frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}} = \frac{1}{6} \Rightarrow n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{1}{6} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{0,001 \text{ g}}{294,21 \text{ g/mol}} = 3,398 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 6 \cdot n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 6 \cdot 3,398 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 2,039 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Jest $2,039 \cdot 10^{-5}$ mola $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w 1 cm^3 .

$$1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad - \quad 248,2 \text{ g}$$

$$2,039 \cdot 10^{-5} \text{ mola} \quad - \quad x$$

$$x = 5,062 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$5,062 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jest w 1 cm^3 , czyli $0,5062$ w 100 cm^3 , stężenie procentowe wynosi więc $0,5062 \%$ (m/v).

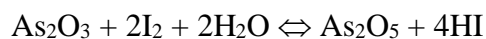
Odp. $0,5062 \%$ (m/v) roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Przykład 3. Przy jodometrycznym oznaczaniu arseniku zawartego w próbce o masie $0,81 \text{ g}$ zużyto $32,7 \text{ cm}^3$ $0,6515\%$ (m/m) roztworu I_2 w KI . Obliczyć zawartość procentową arseniku w tej próbce.

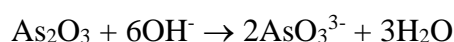
$$M_{\text{I}_2} = 253,8 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{As}_2\text{O}_3} = 197,84 \text{ g/mol}$$

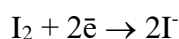
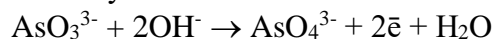
Reakcja, na której opiera się jodometryczne oznaczanie As_2O_3 jest odwracalna:

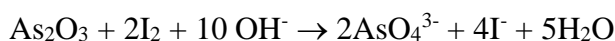
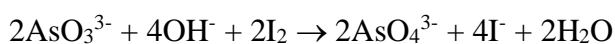


Arsenik jest w wodzie słabo rozpuszczalny, więc musi być przeprowadzony w arsenin:



Każdy jon I_3^- zawiera jedną cząsteczkę I_2 , która utlenia arsenin do arsenianu w środowisku słabo alkalicznym:





Dwa mole jodku reagują z jednym molem arseniku, czyli jeden mol jodu utlenia pół mola arseniku. 0,1615% (*m/m*) roztwór I₂ ma stężenie $\frac{0,1615 \cdot 10}{253,8} = 0,02567$ mol/l, czyli 0,02567 mmol/cm³. Ilość zużytego jodu wynosi: 0,02567 · 32,7 = 0,8394 mmola.

$$1 \text{ mmol I}_2 - 0,5 \text{ mmol As}_2\text{O}_3$$

$$\text{to } 0,8394 \text{ mmola} - x \text{ mmola As}_2\text{O}_3$$

$$x = 0,4197 \text{ mmola As}_2\text{O}_3$$

$$0,4107 \text{ mmola} \cdot 197,84 \text{ mg/mmol} = 83,08 \text{ mg}$$

Masa próbki 0,81 g = 810 mg

$$\% \text{ As}_2\text{O}_3 = 83,03 \cdot 100/810 = 10,25\% \text{ (m/m)}$$

Odp. 10,25% (*m/m*).

ZADANIA RACHUNKOWE

1. Obliczyć procentową zawartość KHCO₃ i K₂CO₃ w próbce o masie 0,7 g, jeżeli przy miareczkowaniu wobec fenoloftaleiny zużyto 12 cm³ 0,45% (*m/m*) HCl, a przy dalszym miareczkowaniu wobec metylooranżu zużyto 48 cm³ tegoż kwasu. **Odp. 29,17% K₂CO₃
63,41% KHCO₃**

2. Obliczyć wielkość odważki Na₂C₂O₄, która przereaguje z 21 cm³ 0,75% (*m/m*) roztworu KMnO₄. **Odp. 0,3339 g**

3. Obliczyć stężenie molowe roztworu nastawianego na Na₂C₂O₄, jeżeli na odważkę o masie *m*=200 mg zużyto 34 cm³ KMnO₄. **Odp. *c*_{KMnO₄} = 1,756 · 10⁻² mol/l**

$$T_{\text{KMnO}_4} = 0,002774 \text{ g/cm}^3$$

4. Jakie jest stężenie molowe i procentowe roztworu KMnO₄, jeżeli na zmiareczkowanie odważki 257,4 mg dwuwodnego kwasu szczawiowego zużyto 41,2 cm³ roztworu nadmanganianu?

$$\text{Odp. } c_m = 0,01983 \text{ mol/l} \\ c\% \text{ (m/m)} = 0,313\% \text{ (m/v)}$$

5. Obliczyć ile mg H_2SO_4 zostanie zużytych w reakcji redukcji w środowisku kwaśnym 700 cm^3 0,8% (*m/m*) KMnO_4 . **Odp. 13890 mg**

6. Obliczyć procentową zawartość soli Mohra $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w próbce o masie 0,75 g, jeżeli przy miareczkowaniu zużyto 12 cm^3 0,2% (*m/m*) roztworu KMnO_4 . **Odp. 39,70%**

7. Próbkę roztworu H_2O_2 o masie 1,760 g umieszczono w kolbie stożkowej i po zakwaszeniu miareczkowano roztworem KMnO_4 o $c=0,0212 \text{ mol/l}$ zużywając $30,8 \text{ cm}^3$ tego roztworu. Obliczyć stężenie procentowe H_2O_2 w próbce roztworu. **Odp. 3,15%**

8. Obliczyć stężenie molowe roztworu nastawianego na KIO_3 (M_{KIO_3} 214), jeżeli na odważkę o masie $m=300 \text{ mg}$ zużyto 47 cm^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. **Odp. 0,1790 mol/l**

9. Obliczyć, ile mililitrów roztworu 0,6% (*m/m*) KI przereaguje z 70 mg KBrO_3 . **Odp. 69,59 cm^3**

10. Obliczyć, ile mg H_2SO_4 zostanie zużytych w reakcji redukcji w środowisku kwaśnym:
a) 300 cm^3 0,3% (*m/m*) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ **Odp. 2100 mg**
b) 800 cm^3 0,4% (*m/m*) NaIO_4 **Odp. 5860,5 mg**
c) 600 cm^3 0,7% (*m/m*) KBrO_3 **Odp. 7400 mg**

11. Próbkę wody o masie 0,6279 g przeprowadzono do roztworu, a następnie miedź w postaci jonów Cu^{2+} oznaczano jodometrycznie. Po dodaniu nadmiaru KI wydzielony jod zmiareczkowano za pomocą $26,8 \text{ cm}^3$ roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, którego 1 cm^3 odpowiada 0,004879 g Cu . Obliczyć procentową zawartość miedzi w próbce. **Odp. 20,82%**

12. Obliczyć, ilu miligramom As_2O_3 odpowiada 1 cm^3 roztworu jodu, jeżeli na zmiareczkowanie 25 cm^3 roztworu zużyto $24,35 \text{ cm}^3$ 0,1022 mol/l roztworu tiosiarczanu sodu.

Odp. 4,922 mg