

Redukcijsko oksidacijske titracijePrimer reakcije: $a \text{ Oks} + z e^- + c \text{ H}^+ \rightarrow b \text{ Red} + d \text{ H}_2\text{O}$ Nernstova enačba: $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Oks}]^a [\text{H}^+]^c}$, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ A s mol}^{-1}$

$$T = 298,16 \text{ K}, \ln = 2,303 \log \quad E = E^\circ - \frac{0,0592 \cdot V}{z} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Oks}]^a}$$

Indikacija končne točke

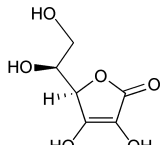
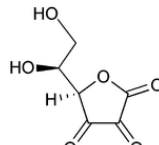
1. Raztopina, s katero titriramo, je obarvana.
2. Škrobovica (dodatek proti koncu titracije).
3. Redoks indikatorji.

Redoks indikatorji	Reducirana oblika	Oksidirana oblika	E° (V)
Feroin	Rdeč	Svetlo moder	1,06
Difenilamin	Brezbarven	Vijoličast	0,76
Metilensko modro	Moder	Brezbarven	0,53

Titracije – primeri uporabe

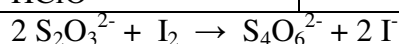
Jodimetrija

Določana sestavina	Reakcija
H_2S	$\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S} + 2 \text{ I}^- + 2 \text{ H}^+$
SO_3^{2-}	$\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{ I}^- + 2 \text{ H}^+$
N_2H_4 (hidrazin)	$\text{N}_2\text{H}_4 + 2 \text{ I}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{ I}^- + 4 \text{ H}^+$
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (askorbinska kislina)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{ I}^- + 2 \text{ H}^+$

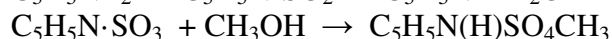
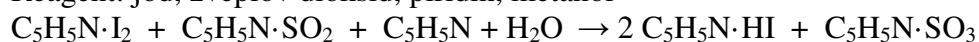
Jodometrija

Določana sestavina	Reakcija z I^-	Dopolniti in urediti !
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{I}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\rightarrow \text{I}_2 + \text{Cr}^{3+}$
IO_3^-	$\text{I}^- + \text{IO}_3^-$	$\rightarrow \text{I}_2 +$
BrO_3^-	$\text{I}^- + \text{BrO}_3^-$	$\rightarrow \text{I}_2 + \text{Br}^-$
Fe^{3+}		$\rightarrow \text{I}_2 + \text{Fe}^{2+}$
Cu^{2+}		$\rightarrow \text{I}_2 + \text{CuI}_{(s)}$
HNO_2		$\rightarrow \text{I}_2 + \text{NO}_{(g)}$
Cl_2		$\rightarrow \text{I}_2 +$
Br_2		$\rightarrow \text{I}_2 +$
HClO		$\rightarrow \text{I}_2 +$



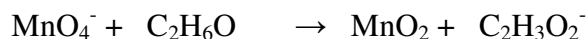
Karl Fischer-jeva titracija

Reagent: jod, žveplov dioksid, piridin, metanol



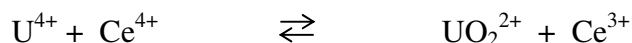
Naloge - Redukcijsko oksidacijske titracije

1. Opreделите agregatna stanja in uredite reakcije:



2. 0,200 g vzorca, ki vsebuje baker analiziram jodometrično. Za titracijo porabimo 20 mL raztopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentracije 0,100 mol/L. Kolikšen je delež bakra v vzorcu, če ga izrazimo v odstotkih? $M_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g/mol}$
3. Raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ standardiziramo jodometrično. Natehta KBrO_3 je 0,1262 g. Pri titraciji porabimo 44,97 mL raztopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, kolikšna je njena koncentracij? $M_{\text{K}} = 39,102 \text{ g/mol}$ $M_{\text{Br}} = 79,909 \text{ g/mol}$
4. Kakšen bo potek titracijske krivulje za titracijo 50 mL raztopine U^{4+} s koncentracijo 0,02500 mol/L. Titrimo sredstvo je raztopina Ce^{4+} koncentracije 0,1000 mol/L. Titracijo izvajamo v raztopini H_2SO_4 s koncentracijo 1,0 mol/L ob predpostavki, da se koncentracija H^+ med potekom titracije ne spreminja in je 1,0 mol/L. Reakcija je nakazana v nadaljevanju. Dopolnite in uredite jo.

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\text{f}} = 1,44 \text{ V} \quad E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^{\text{o}} = 0,334 \text{ V}$$



$V(\text{Ce}^{4+})$ (mL)	V_r (mL)	U^{4+} (mol/L)	Ce^{4+} (mol/L)	UO_2^{2+} (mol/L)	Ce^{3+} (mol/L)	$E_{\text{vs SHE}}$ (V)
5,00						
15,00						
20,00						
24,90						
25,00						
25,10						
26,00						
30,00						

Uporaba redoks titracij

1. V Winklerjevo steklenico s prostornino 124,8 mL smo za določitev raztopljenega kisika odvzeli vzorec rečne vode, ki je imela temperaturo 16,3 °C. Z 2 mL polnilno pipeto smo v Winklerjevo steklenico blizu dna dodali raztopino Mn^{2+} ionov in nato z drugo 2 mL pipeto še bazično raztopino kalijevega jodida in natrijevega azida (Na_3N). Azid prepreči vpliv NO_2^- na rezultat določitve. Steklenico smo pazljivo zaprli brez vnosa zračnih mehurčkov in vsebino premešali z večkratnim obračanjem ter pustili reagirati nekaj minut. Pri tem se Mn^{2+} z raztopljenim kisikom ob prisotnosti OH^- ionov oksidira v netopne Mn(III) in Mn(IV) spojine.

Dopolnite in uredite enačbe reakcij za nastanek produktov:

- $\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) +$
- $\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2(\text{s}) +$
- $\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) +$
- $\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2(\text{s}) +$

Ko se je rjava oborina formirala, smo dodali 2 mL koncentrirane fosforjeve kisline, da smo raztopili nastale spojine. Pri tem potečejo reakcije z jodidnimi ioni, kot je nakazano spodaj.

Dopolnite in uredite enačbe reakcij:

- $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 +$
- $\text{MnO}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 +$
- $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 +$
- $\text{MnO}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 +$

Vsebinsko Winklerjeve steklenice smo kvantitativno prenesli v 300 mL erlenmajerico in sproščeni jod določili s titracijo s standardno raztopino natrijevega tiosulfata koncentracije 0,01000 mol/L, za kar smo porabili 12,4 mL.

Za primere reakcij od a) do d) izpeljite množinsko razmerje med kisikom v vodi in tiosulfatom porabljenim pri titraciji.

- $n(\text{O}_2)/n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) =$
- $n(\text{O}_2)/n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) =$
- $n(\text{O}_2)/n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) =$
- $n(\text{O}_2)/n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) =$

Izračunajte masno koncentracijo O_2 v vzorcu vode. Upoštevajte, da smo z dodatkom raztopine Mn^{2+} ionov in nato še bazične raztopine kalijevega jodida in natrijevega azida zmanjšali volumen vzorca vode v Winklerjavi steklenici za 4 mL. $M_{\text{O}} = 15,9994 \text{ g/mol}$

$$\chi(\text{O}_2) =$$

Rezultate za raztopljeni kisik v vodi lahko izrazimo tudi kot odstotni delež popolnega nasičenja. Topnost kisika v vodi pri 16,3 °C je 9,89 mg/L. Izrazite rezultat določitve tudi na ta način.

$$\text{Odstotni delež popolnega nasičenja} =$$

2. Poraba KMnO_4 (oxidizability, permanganatni indeks) je poleg kemijske potrebe po kisiku (KPK, COD) pomemben podatek o kakovosti vode, ki opredeljuje, koliko organskih snovi, ki se lahko oksidirajo, voda vsebuje. Določitev lahko naredimo v kislem ali bazičnem. Če so v vzorcu S^{2-} , NO_2^- ali Fe^{2+} ioni moramo to pri postopku in računanju upoštevati. Prvi dve sestavini lahko odstranimo z dodatkom žveplove kisline in segrevanjem. Določitev moramo izvesti v bazičnem, če je koncentracija Cl^- ionov v raztopini višja od 300 mg/L. Rezultat določitve izražamo kot masno koncentracijo KMnO_4 ali pa ga pretvorimo v masno koncentracijo O_2 . Pri pretvorbi upoštevamo, da mora množina O_2 zagotoviti enako množino

elektronov, kot jih je zagotovila porabljena množina KMnO_4 . $A_r(\text{Mn}) = 54,938$ $A_r(\text{K}) = 39,098$

a) Napišite reakcije, ki razložijo odstranitev interferenčnega vpliva S^{2-} in NO_2^- pri vretju v prisotnosti žveplove kisline:

b) Napišite reakcijo, ki utemeljuje, da Fe^{2+} moti to določitev. Kako bi ta vpliv pri rezultatu korigirali?

Za določitev porabe KMnO_4 v kislem odmerimo v erlenmajerico 100 mL vzorca vode in 5 mL žveplove kisline ($\rho = 1,27 \text{ g/mL}$) ter raztopino zavremo. Takoj dodamo 15 mL standardne raztopine KMnO_4 koncentracije 2 mmol/L, nastavimo kondenzor in pustimo raztopino vreti natanko 10 minut, da se organske snovi oksidirajo s KMnO_4 . Raztopina se ne sme razbarvati ali postati rjava.

c) Kaj se je zgodilo, če se je raztopina razbarvala ali postala rjava?

Po natanko 10 minutah raztopino odstavimo in ji dodamo 15 mL raztopine oksalne kisline s koncentracijo 5 mmol/L, kar povzroči razbarvanje raztopine, ker se porabi KMnO_4 , ki je preostal v raztopini po oksidaciji organskih spojin. Preostanek oksalne kisline v vroči raztopini retitriramo s standardno raztopino KMnO_4 koncentracije 2 mmol/L.

d) Napišite urejeno kemijsko enačbo reakcije redukcije MnO_4^- v kislem.

e) Napišite urejeno kemijsko enačbo reakcije redukcije kisika.

f) Napišite urejeno kemijsko enačbo reakcije MnO_4^- z oksalatnim ionom v kislem.

g) Izpeljite zvezo, ki povezuje množino KMnO_4 porabljeno za oksidacijo organskih spojin v vzorcu z volumnom KMnO_4 porabljenim pri retitraciji preostanka oksalne kisline.

$$n_{\text{KMnO}_4\text{por}} = V_{\text{KMnO}_4\text{retitr}}$$

h) Izračunajte masno koncentracijo KMnO_4 , ki se porabi za oksidacijo organskih spojin v vzorcu, če smo za retitracijo preostanka oksalne kisline porabili 8,4 mL standardne raztopine KMnO_4 koncentracije 2 mmol/L.

$$\gamma_{\text{KMnO}_4\text{por}} =$$

i) Izračunajte koncentracijo O_2 , ki bi se porabila za enak učinek, kot smo ga dosegli s KMnO_4 .

$$\gamma_{\text{O}_2} =$$

Po standardni metodi ISO 2448 določamo nizke koncentracije etanola v sadnih in zelenjavnih proizvodih. Za določitev etanola v ribezovem soku smo v destilacijsko bučo natehtali 700,8 g vzorca soka. Etanol iz vzorca smo predestilirali v 100 mL volumetrično steklenico. Izgubo etanola smo preprečili tako, da je nastavek na koncu destilacijskega hladilnika segal v prečiščeno vodo v volumetrični steklenici, ki je imela temperaturo nižjo od 16 °C. Po končani destilaciji in spiranju hladilnika smo raztopino destilata v bučki dopolnili s prečiščeno vodo do oznake.

Za določitev etanola v destilatu s titracijo smo v erlenmajerico z obrusom odpipetirali 10 mL raztopine destilata, dodali 20 mL raztopine žveplove kisline in 20 mL standardne raztopine kalijevega dikromata s koncentracijo 0,1447 mol/L. Erlenmajerico smo zaprli, vsebino premešali in pustili pol ure, da se je ves etanol z dikromatom oksidiral do očetne kisline.

Nato smo dodali indikator in preostali dikromat v erlenmajerici tirirali z raztopino amonij-železovega(II) sulfata in za titracijo porabili 37,1 mL.

Da smo ugotovili natančno koncentracijo titrirnega sredstva smo po enakem postopku naredili še titracijo slepe, kjer smo namesto 10 mL raztopine destilata dodali 10 mL prečiščene vode. Pri titraciji slepe smo porabili 40,2 mL raztopine amonij-železovega(II) sulfata.

- a) Napišite urejeno enačbo kemijske reakcije etanola z dikromatom.
 - b) Napišite urejeno enačbo kemijske reakcije dikromata z Fe^{2+} ioni.
 - c) Izpeljite matematično zvezo za določitev množine etanola v alikvotu destilata s titracijo z raztopino Fe^{2+} ionov.
 - d) Izpeljite matematično zvezo za izračun točne koncentracije Fe^{2+} ionov v titrirnem sredstvu iz podatkov za titracijo slepe.
 - e) V zvezi, ki ste jo izpeljali v točki c) nadomestite koncentracijo Fe^{2+} ionov z izrazom, ki ste ga izpeljali v točki d).
 - f) Izračunajte množino etanola v alikvotu destilata.
 - g) Izračunajte celotno množino etanola.
 - h) Izračunajte množino etanola na kg sadnega soka.
-