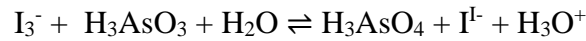
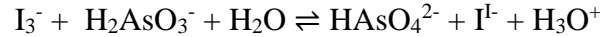


1. Egalați reacția dintre I_3^- și H_3AsO_3 la diferite valori de pH și calculați constanta de echilibru redox:

a) la pH = 0



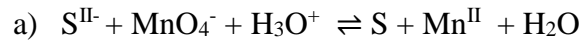
b) la pH = 8



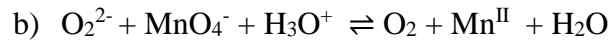
$$E'_{H_3AsO_4/H_3AsO_3 (pH=0)} = 0,577V, E'_{H_3AsO_4/H_3AsO_3 (pH=8)} = -0,0866V, E'_{I_3^-/3I^-} = 0,536V$$

Observații.

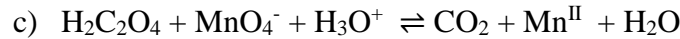
2. Pentru reacțiile de mai jos stabiliți coeficienții, scrieți expresia constantei de echilibru și calculați valoarea acesteia. Care dintre aceste reacții sunt spontane? Dar totale? Argumentați.



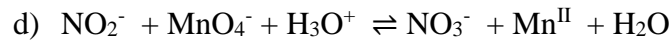
$$E'_{MnO_4^-/Mn^{II}} = 1,51V, E'_{S/S^{II}} = 0,141V$$



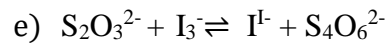
$$E'_{MnO_4^-/Mn^{II}} = 1,51V, E'_{O_2/O_2^{2-}} = 0,682V$$



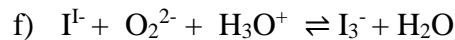
$$E'_{MnO_4^-/Mn^{II}} = 1,51V, E'_{2CO_2/H_2C_2O_4} = -0,49V$$



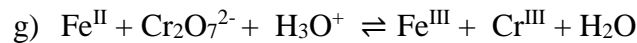
$$E'_{MnO_4^-/Mn^{II}} = 1,51V, E'_{NO_3^-/HNO_2} = 0,94V$$



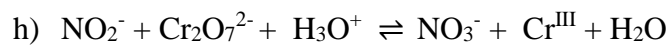
$$E'_{I_3^-/3I^-} = 0,536V, E'_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}} = 0,21V$$



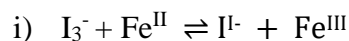
$$E'_{O_2^{2-}/H_2O} = 1,776V, E'_{I_3^-/3I^-} = 0,536V$$



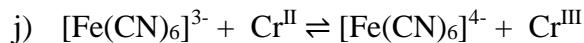
$$E'_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{III}} = 1,36V, E'_{Fe^{III}/Fe^{II}} = 0,68V$$



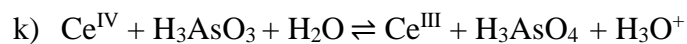
$$E'_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{III}} = 1,36V, E'_{NO_3^-/HNO_2} = 0,94V$$



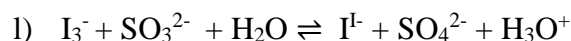
$$E'_{I_3^-/3I^-} = 0,536V, \quad E'_{Fe^{III}/Fe^{II}} = 0,771V$$



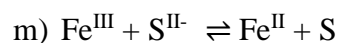
$$E'_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} = 0,36V, \quad E'_{Cr^{III}/Cr^{II}} = 0,408V$$



$$E'_{Ce^{IV}/Ce^{III}} = 1,44V, \quad E'_{H_3AsO_4/H_3AsO_3} = 0,577V$$

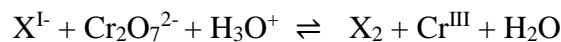


$$E'_{I_3^-/3I^-} = 0,536V, \quad E'_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = 0,172V$$



$$E'_{Fe^{III}/Fe^{II}} = 0,771V, \quad E'_{S/S^{II-}} = 0,141V$$

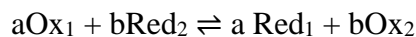
3. Stabiliți coeficienții reacției



și scrieți expresia constantei de echilibru.

Deduceți formula de calcul a constantei de echilibru redox și calculați valoarea acestei constante dacă X^- este Cl^- , Br^- sau I^- . Ce observați? ($E'_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{III}} = 1,36V$, $E'_{Cl_2/2Cl^-} = 1,359V$, $E'_{Br_2/2Br^-} = 1,087V$ și $E'_{I_3^-/3I^-} = 0,536V$)

4. Expresia constantei de echilibru pentru reacția:



este:

a. $K = \frac{[Red_1][Ox_2]}{[Ox_1][Red_2]}$

b. $K = \frac{[Red_2][Ox_1]}{[Ox_2][Red_1]}$

c. $K = \frac{[Red_1][Red_2]}{[Ox_1][Ox]}$

d. $K = \frac{[Red_1]^a [Ox_2]^b}{[Ox_1]^a [Red_2]^b}$

e. $K = \frac{[Red_2]^b [Ox_1]^a}{[Ox_2]^a [Red_1]^a}$

5. Care sunt condițiile pe care trebuie să le îndeplinească reacțiile redox pentru a fi folosită în redoxometrie?
6. Curba de titrare redox este reprezentarea grafică a:
- variației potențialului sistemului în funcție de volumul soluției de analizat;
 - variației potențialului sistemului în funcție de potențialul standard al indicatorului;
 - variației potențialului sistemului în funcție de volumul soluției de titrant adăugat;
 - potențialului soluției de analizat în funcție de potențialul titrantului;
 - variației pH-ului în timpul titrării în funcție de volumul soluției de titrant adăugat.
7. Potențialul redox la punctul de echivalență se calculează cu relația:

a.
$$E_{p.e.} = \frac{bE_1^{0'} + aE_2^{0'}}{a \cdot b}$$

b.
$$E_{p.e.} = \frac{bE_1^{0'} + aE_2^{0'}}{a + b}$$

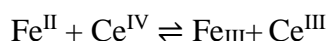
c.
$$E_{p.e.} = \frac{bE_1^{0'} - aE_2^{0'}}{a \cdot b}$$

d.
$$E_{p.e.} = \frac{bE_1^{0'} - aE_2^{0'}}{a + b}$$

e.
$$E_{p.e.} = \frac{bE_1^{0'} - aE_2^{0'}}{a - b}$$

Unde: a este nr.de electroni schimbați de reducătorul Red_2 , iar b de oxidantul Ox_1 ; $E_1^{0'}$ este potențialul standard al cuplului oxidantului, iar $E_2^{0'}$ este potențialul standard al cuplului reducătorului.

8. Se titrează Fe^{II} cu soluție standard de Ce^{IV} :



Constanta de echilibru redox, K , și potențialul redox la punctul de echivalență, $E_{p.e.}$ au valorile ($E_0'_{Fe^{III}/Fe^{II}} = 0,68V$; $E_0'_{Ce^{IV}/Ce^{III}} = 1,44V$):

- $K=1$; $E_{p.e.}=1V$;
- $K=10^6$; $E_{p.e.}=1,06V$;

- c. $K=6$; $E_{p.e.}=2V$;
- d. $K=6,92 \cdot 10^{12}$; $E_{p.e.}=1,06V$;
- e. $K=6,92 \cdot 10^{-12}$; $E_{p.e.}=1,06V$.

9. Volumul soluției la punctul de echivalență, la titrarea a 20 mL soluție Fe^{II} 0,1M cu soluție standard de: 1) Ce^{IV} 0,1M și 2) $KMnO_4$ 0,02M este, respectiv:

- a. 1) 40 mL; 2) 120 mL;
- b. 1) 30 mL; 2) 30 mL;
- c. 1) 40 mL; 2) 40 mL;
- d. 1) 60 mL; 2) 120 mL;
- e. 1) 20mL; 2) 20mL.

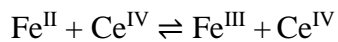
10. Potențialul la semiechivalență la titrarea unei soluții de Fe^{II} 0,2M cu soluție de: 1)

Ce^{IV} 0,25M; 2) $KMnO_4$ 0,25M este: ($E_0'_{Fe^{III}/Fe^{II}} = 0,68V$; $E_0'_{Ce^{IV}/Ce^{III}} = 1,44V$;

$E_0'_{MnO_4^-/Mn^{II}} = 1,51V$)

- a. 1) 1,44V; 2) 1,51V;
- b. 1) 1,06V; 2) 1,372V;
- c. 1) 1,06V; 2) 1,095V;
- d. 1) 0,68V; 2) 0,68V;
- e. 1) 0,76V; 2) 0,83V.

11. Se titrează Fe^{II} cu soluție standard de Ce^{IV} :



($E_0'_{Fe^{III}/Fe^{II}} = 0,68V$; $E_0'_{Ce^{IV}/Ce^{III}} = 1,44V$)

Potențialul sistemului la dublul volumului de titrant necesar pentru echivalență ($n=200\%$), este:

- a. 0,68V;
- b. 1,44V;
- c. 2,12V;
- d. 1,06V;
- e. 0,76V.

- 12.** La titrarea în mediu puternic acid, a ionului Fe^{II} cu soluție standard de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ în prezența indicatorului ferroină, punctul de echivalență este marcat de virajul culorii:
- de la roșu la albastru;
 - de la roșu la galben;
 - de la albastru la roșu;
 - de la galben la verde;
 - de la roșu la incolor.
- 13.** Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un compus pentru a putea fi folosit ca indicator redox de culoare, sunt:
- să sufere o transformare redox reversibilă, asociată cu o modificare vizibilă de culoare;
 - să prezinte cel puțin o formă colorată;
 - modificarea de culoare să fie ireversibilă;
 - culoarea soluției să fie vizibilă la concentrații mult mai mici decât ale analitului;
 - modificarea de culoare să se producă într-un interval îngust de potențial.
- 14.** Compușii folosiți ca indicatori redox sunt:
- amidonul;
 - feroina;
 - difenilamina;
 - murexidul;
 - fenolftaleina.
- 15.** Amidonul, folosit ca indicator redoxometric:
- suferă o transformare redox asociată cu modificarea culorii;
 - formează un complex de incluziune albastru cu iodul molecular;
 - formează un complex de incluziune albastru cu ionul iodură;
 - formează un chelat albastru cu ionul iodură;
 - este un indicator folosit în titrările iodometrice.
- 16.** La titrarea redox, saltul de potențial în jurul punctului de echivalență crește cu:
- creșterea valorii potențialului standard al oxidantului;
 - creșterea valorii potențialului standard al reducătorului;
 - scăderea valorii potențialului standard al reducătorului;
 - creșterea concentrației titrantului;
 - creșterea concentrației analitului.

17. În timpul titrării redox:

- potențialele standard ale celor două cupluri rămân constante;
- potențialul standard al oxidantului scade;
- potențialul standard al oxidantului crește;
- potențialul standard al reducătorului crește;
- potențialul standard al reducătorului scade.

18. Care dintre următoarele afirmații referitoare la potențialul redox la punctul de echivalență este/sunt adevărate:

- este situat în mijlocul saltului de potențial doar când numărul de electroni acceptați de oxidant (**b**) este egal cu numărul de electroni cedați de reducător (**a**);
- este situat în mijlocul saltului de potențial indiferent de numărul de electroni acceptați de oxidant (**b**) și cedați de reducător (**a**);
- este cu atât mai mare cu cât diferența dintre potențialele redox normale ale celor două cupluri, este mai mare;
- este cu atât mai mare cu cât diferența dintre potențialele redox normale ale celor două cupluri, este mai mică;
- nu depinde de concentrațiile speciilor chimice din sistem.

19. Indicatori redoxometrici de culoare. Mecanismul de funcționare, domeniul de viraj.

20. Explicati funcționarea difenilaminei ca indicator redoxometric de culoare.

21. Indicatori redoxometrici reactivi ai ionilor: definiție. Ferroina.

22. Este posibilă dozarea, în mediu acid, a funcției reducătoare a Ti^{II} cu soluție standard de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ($E^0_{\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{II}}} = 0,04\text{V}$; $E^0_{\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}} = 1,44\text{V}$)? Calculați saltul de potențial $\Delta E \pm 1\%$ dacă se titrează 10 mL soluție Ti^{II} 0,1M cu soluție $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1M.

23. Este posibilă dozarea, în prezența H_2SO_4 1M, a funcției reducătoare a Fe^{II} cu soluție standard de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$? Calculați saltul de potențial $\Delta E \pm 0,1\%$ dacă se titrează 20 mL soluție $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2M cu soluție standard $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,2M. ($E^0_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}} = 0,68\text{V}$; $E^0_{\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}} = 1,44\text{V}$)

24. Scrieți reacția care are loc la dozarea Sn^{II} cu soluție standard de Fe^{III} și calculați constanta de echilibru ($E^0_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}} = 0,700\text{V}$; $E^0_{\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}} = 0,14\text{V}$). Care este valoarea potențialului

la punctul de echivalență la titrarea a 30 mL Sn^{II} 0,05M cu soluție standard Fe^{III} 0,1M? Calculați concentrațiile molare la echilibru ale speciilor chimice din acest sistem.

25. Calculați saltul de potențial $\Delta E \pm 0,1\%$ dacă se titrează :

- 25 mL soluție FeSO_4 0,1M cu soluție standard $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1M;
- 25 mL soluție FeSO_4 0,2M cu soluție standard $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,2M ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}} = 0,68\text{V}$;

$E^{\circ}_{\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}} = 1,44\text{V}$).

Observații.

26. Este posibilă dozarea, în prezența H_2SO_4 1M, a funcției reducătoare a Fe^{II} cu soluție standard de KMnO_4 ? ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}} = 0,68\text{V}$; $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{\text{II}}} = 1,51\text{V}$). Care este valoarea potențialului la punctul de echivalență la titrarea a 20 mL Fe^{II} 0,1M cu soluție standard KMnO_4 0,02M? Calculați concentrațiile molare la echilibru ale speciilor chimice din acest sistem.

27. Calculați saltul de potențial $\Delta E \pm 1\%$ la titrarea a 15 mL soluție FeSO_4 0,1M cu soluție standard KMnO_4 0,02M ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}} = 0,68\text{V}$; $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{\text{II}}} = 1,51\text{V}$).

28. Nitritometria-principii. Explicați funcționarea tropeolinei 00 ca indicator nitritometric.

Rezultate:

1. a) $4,12 \cdot 10^{-2}$; b) $1,08 \cdot 10^{21}$; **2.** a) $1,78 \cdot 10^{231}$; b) $7,32 \cdot 10^{139}$; c) $6,76 \cdot 10^{337}$; d) $1,92 \cdot 10^{96}$; e) $1,03 \cdot 10^{11}$; f) $7,80 \cdot 10^{41}$; g) $8,3 \cdot 10^{68}$; h) $3,7 \cdot 10^{42}$; i) $1,15 \cdot 10^{-8}$; j) $2,39 \cdot 10^{-2}$; k) $1,43 \cdot 10^{29}$; l) $1,98 \cdot 10^{12}$; m) $1,92 \cdot 10^{21}$. **3.** 1,26; $4,66 \cdot 10^{27}$; $3,26 \cdot 10^{83}$
8. d; **9.** c; **10.** d; **11.** b; **22.** $K=4,47 \cdot 10^{23}$; n=99%, $E=0,158\text{V}$; n=100%, $E=0,740\text{V}$; n=101%, $E=1,322\text{V}$; **23.** $K=6,92 \cdot 10^{12}$; n=99,9%, $E=0,858\text{V}$; n=100%, $E=1,060\text{V}$; n=100,1%, $E=1,262\text{V}$; **24.** $K=8,32 \cdot 10^{18}$; $E_{\text{pe}}=0,327\text{V}$; la echilibru $[\text{Fe}^{\text{II}}]=0,05\text{M}$; $[\text{Sn}^{\text{IV}}]=0,025\text{M}$; $[\text{Fe}^{\text{III}}]=2,467 \cdot 10^{-8}\text{M}$; $[\text{Sn}^{\text{II}}]=1,233 \cdot 10^{-8}\text{M}$. **25.** a. n=99,9%: $E=0,858\text{V}$; n=100%: $E=1,06\text{V}$; n=100,1%: $E=1,262\text{V}$; b. n=99,9%: $E=0,858\text{V}$; n=100%: $E=1,06\text{V}$; n=100,1%: $E=1,262\text{V}$. **26.** $K=1,26 \cdot 10^{70}$; $E_{\text{pe}}=1,372\text{V}$; la echilibru $[\text{Fe}^{\text{III}}]=0,05\text{M}$; $[\text{Mn}^{\text{II}}]=0,01\text{M}$; $[\text{Fe}^{\text{II}}]=1,037 \cdot 10^{-13}\text{M}$; $[\text{MnO}_4^-]=2,07 \cdot 10^{-14}\text{M}$. **27.** n=99%: $E=0,798\text{V}$; n=100%: $E=1,372\text{V}$; n=101%: $E=1,486\text{V}$.