**Примеры решения задач по разделу 2. Титриметрический анализ. Кислотно-основное и окислительно-восстановительное титрование.**

**Задача 1.** Какой объем раствора перманганата калия с молярной концентра­цией с(КМп04) = 0,1 моль/л и воды требуются для получения 100 мл раствора перманганата калия с титриметрическим фактором пересчета по пероксиду водорода t(КМп04/Н202) = 0.000850 г/мл. Рассчитайте титр полученного раствора перманганата калия.

Решение. 1) Количество растворенного вещества — перманганата калия при разбавлении исходного раствора водой остается неизменным. Поэтому

С1V1 = С2V2

где С1 и С2 — соответственно молярная концентрация эквивалента на­чального и конечного раствора; V1 и V2— объем начального и конечного раствора. Отсюда

V1  = С2V2 /С1

2) По условию М2 = 100 мл. Величину С1 — молярную концентрацию эквивалента исходного раствора рассчитываем из его молярной концентрации:

С1 = 5с(КMn04) = 5 • 0,1 - 0,5 моль/л, учитывая, что в полуреакции

MnО4- + 5е + 8Н+ -🡪 Mn2+ + 4Н20

перманганат-ион принимает 5 электронов, поэтому его молярная концен­трация эквивалента в 5 раз больше молярной концентрации.

3) Рассчитаем с2, исходя из титриметрического фактора пересчета t(КMn04/Н202).

В реакции с перманганат-ионом в кислой среде пероксид водорода отдает два электрона в соответствии с полуреакцией

Н2O2 - 2е = 2H+ + O2.

Поэтому фактор эквивалентности для пероксида водорода равенf = 1/z = 1/2. Тогда в соответствии с формулой для титриметрического фактора пересчета

t(КMnO4/Н2O2) = C(1/5 КMnO4) M (1/2 Н2O2)10-3 = C2 M (1/2 Н2O2)10-3

. Отсюда:

с2 = t(КMn04/Н2O2) M (1/2 Н2O2)10-3 = 0,000850/17,0073∙10 -3 = 0,0500 моль/л.

4) Находим V1

V1 = С2V2 /С1 = 0,05 • 100/0,5 = 10мл.

Следовательно, для получения конечного раствора объемом 100 мл требуется 10 мл исходного раствора перманганата калия и 100 - 10 = 90 мл воды.

5) Рассчитаем титр конечного раствора:

T(КMnO4) = C2 M(1/5 КMnO4) 10-3 = 0,05 • 31,6068 • 10\_3 = 0,001580 г/мл.

**Задача 2.** Какой ион - сульфит или оксалат - будет интенсивнее окисляться перманганатом калия в кислой среде?

**Решение.**

Записывают уравнения полуреакций, с помощью таблиц находят значение Е°:

1. **SО32-+ 2Н++ 2ē↔SО42- + H2О** E°1 = 0,17 В

2. С**2О42- + 2Н+ + 2 ē ↔ 2СО2 + Н2О** Е°2 = - 0,49 В

3. **МnО4- + 8Н+ + 5 ē ↔ Мn2+ + 4Н2О** Е°3 = 1,51 В

Вычисляют ЭДС обеих реакций

ЭДС1 = 1,51 -0,17 = + 1,34 В

ЭДС2 = 1,51 - (-0,49)= +2,00 В

Е2 > Е1, следовательно, оксалат-ионы будут окисляться энергичнее.

Задача 3. Для определения аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате йодометрическим методом приготовили 125 см3 раствора, содержащего 0,4025 г препа рата, и оттитровали его 45,4 см3 стандартного раствора йода с титриметрическим факторам пересчета по аскорбиновой кислоте равным 0, 008806 г/см3 . Рассчитайте массу и массовую долю вещества в препарате .

Решение.

Для определения аскорбиновой кислоты применяют йодометрический метод, используя в качестве индикатора крахмал. Реакции идут по следующим уравнениям.

С6Н8О6 + I**2** — С6Н6О6 + 2HI

С6Н8О6 - 2е — С6Н6О6+ 2Н+ |l

I2° + 2е — 21- |1

Так как Т( ½СбН**8**Об) = 0,008806 г/см3 , это означает, что 1 см3 титранта реагирует с 0,008806 г аскорбиновой кислоты. Учитывая, что V(I2) = 45,4 см , данный объем оттитровывает (0,008806 + 45,4) г аскорбиновой кислоты C**6**H**8**O6.

m (С6Н8О6) = 0,008806 • 45,4 = 0, 3997 (г) W (С6Н8О6) = m (С6Н8О6)∙100% / mнавески

W (С6Н8О6) = 0, 3997 ∙100% / 0,4025 = 99,3%

Ответ: W (С6Н8О6) = 99,3%

**Задача 4**. Для определения массовой доли основного вещества в техническом феноле навеску массой 1,0040 г растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см3, доводят до метки водой, тщательно перемешивают; 10 см пробы переносят в конус с притертой пробкой, прибавляют 5 см3 концентрированной HCl, 50 см3 0,1054 н бромид-броматной смеси, выдерживают, периодически перемешивая в течение 15 мин., для полного завершения реакции:

C6H5OH + 3Вr2 — С6Н2Вr3ОН + 3HBr

Далее прибавляют 2 г KI, выдерживают еще 5 мин и выделившийся йод титруют 0,1000 М раствором Na2S2O3. На титрование йода затрачено 40,57 см раствора Na2S2O3. Вычислить массовую долю фенола в техническом продукте.

Решение.

Бромирование фенола проводят бромид-броматной смесью в солянокислой среде, за счет выделения свободного брома:

КВгО3 + 5KBr + 6НС1 — 3 Br2 + 6КС1 + 3Н2О 2ВгО3- + 12H+ + 10e — Вг2 + **6**Н2О | 1

2Br- - 2е 🡪 Вг2 | **5**

2BrO3- + 12H+ +10Br - 🡪 Br2 + 6Н2О + 5Br2

Далее идет реакция взаимодействия свободного брома с фенолом с образованием трибром- фенола: C6H5OH + 3Вг2 🡪 C6H2Br3OH + 3HBr

трибромфенол

1/z (C6H5OH) = 1/6 , Э (C6H5OH) =94/6=15,67г/моль

Непрореагировавший избыток брома реагирует с иодидом калия, а выделившийся йод оттитровывают затем тиосульфатом натрия Na2S2O3:

Вг2 + 2KI 🡪 2KBr + I2

Вг2 + 2е 🡪 2Br - 1 1

2 I- - 2е 🡪 I2 | 1 z = 1, f = 1

I2 + 2 Na2S2O3 🡪 2 NaI + Na2S4O6

I2° + 2e — 2I- | 1

**2**S2O32 - 2e —— S4O62- | 1

Так как количество выделившегося йода соответствует количеству избытка брома, образующегося в бромид-броматной смеси, и не прореагировавшего с фенолом, можно утверждать, что данный избыток эквивалентен количеству вещества тиосульфата натрия, которым оттитровывают образующийся за счет добавления KI свободный йод.

Для расчета массовой доли фенола используем формулу по методу пипетирования:

W (C6H5OH) = **[**N(KBr/KBrO3 ) V(KBr/KBrO3) - N(Na2S2O3) V(Na2S2O3)Э(С6Н50Н) ∙Vк ∙100

V аликвоты • m нав. 1000

W (C6H5OH) = (0,1054x50 - 0,1000x40,57) xl5,67x500x100 / 10x1,0040x1000 = 94,66%

**Задача 5**. Чему равны эквивалентные массы окислителей и восстановителей в следующей реакции:

H2C2O4 + KMnO4 →

**Решение**

Запишем электронно-ионный баланс данных ОВР и уравняем реакции, протекающие в кислой среде (рН < 7)

1) H2C2O4 + KMnO4 + H2SO4 →

MnO4- + 8H+ + 5e → Mn2+ + 4H2O │ 2 окислитель z = 5

C2O42- -2e → 2CO2 │ 5 восстановитель z = 2

2 MnO4- + 16 H+ + 5 C2O42- → 2 Mn2+ + 8 H2O+ 10CO2

5 H2C2O4 + 2 KMnO4 + 3 H2SO4 → 2 MnSO4 + 10CO2 + K2SO4 +8 H2O

M (1/5 KMnO4) = M (KMnO4) / 5 = (39 + 55 + 64) / 5= 158 / 5 = 31,6 г/моль

M (½ H2C2O4) = М (H2C2O4) / 2 = 2 + 24 + 64 = 45 г/моль

**Задача 6.** Охарактеризуйте химизм процесса титрования аланина — амино­кислоты H2N—СН(СН3)—СООН как основания раствором хлорной ки­слоты НСlO4 в среде безводной уксусной кислоты.

Решение. Кислотная диссоциация карбоксильной группы СООН аланина в среде кислого растворителя — безводной уксусной кислоты — подавлена, тогда как основность аланина по аминогруппе в кислом рас­творителе, напротив, повышается. Поэтому аланин титруется как основа­ние, что можно описать суммарной реакцией

H2NCH(CH3)COOH + HClO4= H3N+ CH(CH3)COOH + ClO4-

В соответствии с изложенным ранее при растворении в безводной уксусной кислоте аланин подвергается ионизации как основание с обра­зованием ионной пары (поскольку диэлектрическая проницаемость жид­кой безводной уксусной кислоты мала):

H2NCH(CH3)COOH + CH3COOH = H3N+ CH(CH3)COOH •СН3СОО- растворитель ионная пара

В растворе титранта — хлорной кислоты в безводной уксусной ки­слоте — хлорная кислота подвергается кислотной диссоциации с образо­ванием катиона ацетония:

НClO4 + СН3СООН = С1O4- + СН3СООН2+

растворитель катион ацетония Cl

При прибавлении раствора титранта к анализируемому раствору аланина катион ацетония взаимодействует с ацетат-ионом ионной пары:

СН3СООН2+ + СН3СОО- = 2СН3СООН

Молекулы растворителя регенерируются.