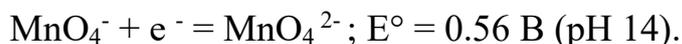


Десятый класс

(Авторы: Валинурова Э.Р., Ширяева Р.Н.)

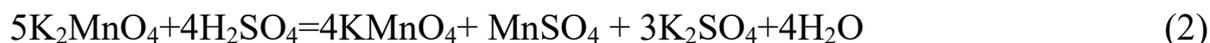
При взаимодействии смеси муравьиной и уксусной кислот с избытком перманганата калия в щелочной среде окисляется только формиат-ион по уравнению:



Необходимо создать сильно щелочную среду ($\text{pH} > 12$), т.к. в слабощелочной, нейтральной и слабокислой среде манганат калия диспропорционирует:



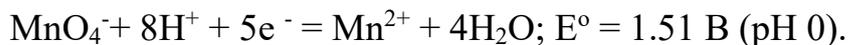
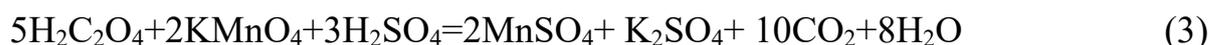
При последующей нейтрализации раствором серной кислоты происходит диспропорционирование манганата калия:



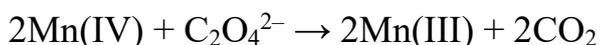
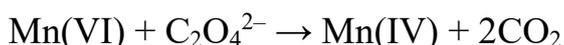
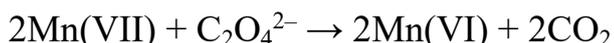
При действии на избыток перманганата калия щавелевой кислотой необходимо создать кислую среду ($\text{pH} 1-2$). В нейтральных растворах щавелевая кислота окисляется перманганатом только при 100°C , а в щелочных средах реакция окисления не идет. Если кислотность раствора будет слишком низка, образуется осадок двуокиси марганца.



В сильноокислой среде проходит реакция:

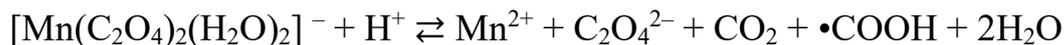


При титровании избытка щавелевой кислоты, т.е. при добавлении к избытку кислоты по каплям KMnO_4 раствор обесцвечивается медленно. Механизм процесса сложный, протекает через несколько стадий:

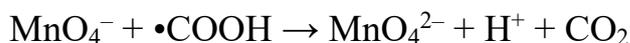


Образующийся по третьей реакции Mn(III) взаимодействует с оксалат-ионами с образованием ряда комплексов MnC_2O_4^+ , $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. Лимитирующей стадией, определяющей скорость восстановления MnO_4^- до Mn(II) , является процесс

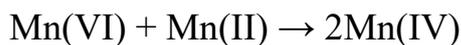
протонирования диоксалатного комплекса Mn(III):



Затем карбоксильный радикал быстро реагирует с перманганатом:



Ион манганата в кислом растворе в присутствии Mn(II) быстро восстанавливается до Mn(III):



С накоплением в растворе ионов Mn(II), реакция значительно ускоряется. Подобные процессы, в которых катализатор не вводится в систему, а является одним из продуктов реакции, называются автокаталитическими.

Определение общей концентрации муравьиной и уксусной кислот методом кислотно-основного титрования.

Реакции, протекающие при титровании смеси кислот:



Так как обе кислоты являются одноосновными, то при титровании раствора их смеси на 1 моль каждой из них расходуется по 1 молю гидроксида натрия. Таким образом, количество израсходованного гидроксида натрия будет аддитивным (как и объем его раствора). Поэтому, если на титрование заданного объема раствора смеси кислот ($V_{\text{к}}$, мл) будет израсходовано V_{NaOH} мл раствора гидроксида натрия известной концентрации (C_{NaOH} , моль/л), то общее количество молей кислот составит:

$$v = (V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}) \cdot V_{\text{к}} / (V_{\text{т}} \cdot 1000)$$

где V_{NaOH} – объем раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование аликвоты, мл; C_{NaOH} – концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л; 1000 – пересчетный коэффициент (для перевода объема из мл в л).

Содержание уксусной кислоты рассчитывают по разности между общим количеством кислот и количеством муравьиной кислоты.

Ответы на теоретические вопросы:

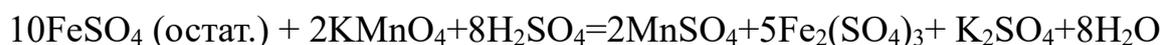
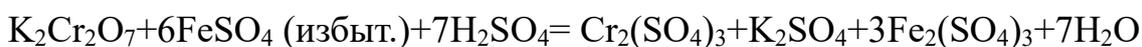
1. Реакция муравьиной кислоты с перманганатом калия относится к окислительно-восстановительным реакциям. В отличие от уксусной кислоты муравьиная кислота содержит альдегидную группу, проявляющую восстановительные свойства. Поэтому при титровании смеси муравьиной и уксусной кислот титруется только муравьиная кислота.

2. Перманганатометрическим титрованием определяют восстановители (методом прямого титрования), окислители – методом обратного титрования.

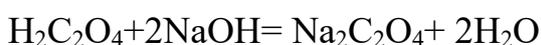
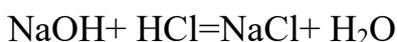
Прямое титрование:



Обратное титрование:



3. Стандартизацию раствора NaOH проводят по титрованному раствору хлороводородной кислоты или по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Также для этих целей можно использовать бензойную кислоту, гидрофталат калия.

4. Самым важным условием при титровании является правильный выбор индикатора. Интервал перехода окраски выбранного индикатора должен лежать в пределах скачка pH, наблюдаемого в данной системе (скачка титрования). А показатель титрования индикатора (середина области перехода индикатора) должен совпадать с pH в точке эквивалентности. При титровании слабых кислот сильными основаниями резкий скачок титрования наблюдается в интервале pH 7.7–10. В этот скачок титрования полностью или частично входят интервалы перехода фенолового красного, фенолфталеина, тимолфталеина, т.е. эти индикаторы пригодны для титрования в данном случае. При титровании смеси кислот в точке эквивалентности присутствуют две соли – ацетат натрия и формиат натрия, гидролиз которых обуславливает щелочную среду раствора. Поскольку точка эквивалентности при титровании смеси кислот находится в щелочной области, для ее фиксации необходимо использовать индикаторы с показателем

титрования (рТ) больше 7. У фенолфталеина рТ = 9, у метилового оранжевого рТ = 4. Последний индикатор не подходит для кислотно-основного титрования данной смеси кислот.

Система оценивания

1) Техника эксперимента оценивается, исходя из абсолютной погрешности объемов KMnO_4 и NaOH , полученных участником, по сравнению с теоретическими, в соответствии со следующей таблицей:

$\Delta V(\text{KMnO}_4)$, мл	Балл	$\Delta V(\text{NaOH})$, мл	Балл
< 0.3	25	< 0.2	25
0.3–0.6	23	0.2–0.4	23
0.6–0.9	20	0.4–0.6	20
0.9–1.2	15	0.6–0.8	15
1.2–1.5	10	0.8–1.0	10
> 1.5	5	> 1.0	5

Итого за технику эксперимента

50 баллов

- 2) Правильность расчетов количества молей муравьиной и уксусной кислот по данным эксперимента (исходя из экспериментальных объемов титрантов, полученных участником) – по 1 баллу за каждую позицию **2 балла**
- 3) Уравнения р-ций 1 – 3 по 2 балла **6 баллов**
 Уравнения р-ций 4, 5 по 1 баллу **2 балла**
- 4) **Ответы на теоретические вопросы:**
- Вопрос 1: тип реакции и обоснование возможности определения муравьиной кислоты в присутствии уксусной **2 балла**
- Вопрос 2: 2 примера веществ и 2 уравнения по 1.5 балла **6 баллов**
- Вопрос 3: 2 примера веществ и 2 уравнения по 1.5 балла **6 баллов**
- Вопрос 4: обоснование применения фенолфталеина **6 баллов**

ИТОГО: 80 баллов