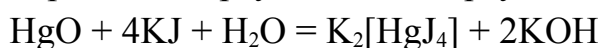


1. Приведите примеры использования реакций комплексообразования в кислотно-основном методе анализа. Напишите уравнения реакций.

Решение:

Реакции комплексообразования в кислотно-основном методе анализа используются при непрямом титровании, т.е. имеют место реакции комплексообразования, в результате которых образуются кислота или щелочь. Примером может быть определение ртути в оксиде ртути:

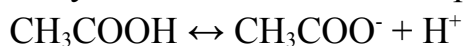


В результате этой реакции образуется щелочь (KOH), которую оттитровывают соляной кислотой.

2. Напишите математическое выражение константы диссоциации уксусной кислоты. Найдите ее числовое значение в справочнике. Имеют ли сильные электролиты константы диссоциации?

Решение:

Уксусная кислота диссоциирует по уравнению:



Выражение константы диссоциации будет иметь вид:

$$K_D = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Сильные электролиты не имеют константы диссоциации, т.к. они в растворах диссоциируют полностью.

3. 10 см³ 0,1 М раствора KOH разбавили водой до объема 50 см³. Вычислите pH и молярную концентрацию полученного разбавленного раствора.

Решение:

Молярную концентрацию разбавленного раствора вычислим из уравнения:

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 10 \text{ мл}}{50 \text{ мл}} = 0,02 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

pH раствора вычислим следующим образом:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg 0,02 = 12,3$$

4. Растворимость $CaSO_4$ равна 1 г/дм^3 . Этот насыщенный раствор сульфата кальция смешивают с равным объемом раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, содержащим $0,0248 \text{ г}$ соли в 1 л . Вычислите произведение концентраций $[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]$ в момент сливания растворов и решите, образуются ли осадок CaC_2O_4 ($ПР = 2,3 \cdot 10^{-9}$).

Решение:

Примем, что объемы обеих растворов равны 1 л . Тогда концентрации ионов Ca^{2+} и $C_2O_4^{2-}$ будут равны:

$$[Ca^{2+}] = \frac{m(CaSO_4)}{M(CaSO_4) \cdot V} = \frac{1 \text{ г}}{136 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 2 \text{ л}} = 3,677 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{m((NH_4)_2C_2O_4)}{M((NH_4)_2C_2O_4) \cdot V} = \frac{0,0248 \text{ г}}{124 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 2 \text{ л}} = 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Следовательно, произведение концентраций будет равно:

$$ПК = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 3,677 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 3,677 \cdot 10^{-7}$$

Т.к. $ПК > ПР$ ($3,677 \cdot 10^{-7} > 2,3 \cdot 10^{-9}$), то осадок оксалата кальция будет образовываться.

5. Вычислите pH раствора, полученного разбавлением водой $50,00 \text{ мл}$ 18% -ного раствора гидроксида натрия до $250,0 \text{ мл}$.

Решение:

Чтобы определить pH раствора, для начала вычислим мольную концентрацию гидроксида натрия в полученном растворе. Для этого вычислим количество моль щелочи в начальном растворе (плотность 18% -го раствора гидроксида натрия $1,2 \text{ г/мл}$):

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100\% = \frac{v \cdot M}{m_{р-ра}} \cdot 100\%;$$

$$v = \frac{m_{р-ра} \cdot \omega}{M \cdot 100\%} = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega}{M \cdot 100\%} = \frac{50 \text{ мл} \cdot 1,2 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 18\%}{40 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 100\%} = 0,27 \text{ моль}$$

Теперь вычислим мольную концентрацию после разбавления:

$$C = \frac{\nu}{V} = \frac{0,27 \text{ моль}}{0,25 \text{ л}} = 1,08 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

pH раствора вычислим следующим образом:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg 1,08 \approx 14$$

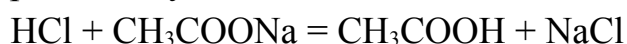
6. Как изменится pH раствора при добавлении 10,00 мл 1,0000 N раствора соляной кислоты к 1 л ацетатной буферной смеси, состоящей из 0,1000 N уксусной кислоты и 1,0000 N ацетата натрия. $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение:

Для начала вычислим начальное pH ацетатного буфера:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg\left(\frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}\right) = -\lg(1,74 \cdot 10^{-5}) - \lg\left(\frac{0,1}{1}\right) = 5,76$$

В 10 мл 1 N раствора соляной кислоты содержится 0,01 моль кислоты. Уравнение реакции будет иметь вид:



С 0,01 моль кислоты реагирует 0,01 моль ацетата натрия и образуется 0,01 моль уксусной кислоты. Следовательно, концентрации уксусной кислоты и ацетата натрия после добавления соляной кислоты изменятся следующим образом:

$$C_{\text{к-ты}} = \frac{0,1 \text{ моль} + 0,01 \text{ моль}}{1,01 \text{ л}} = 0,1089 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$C_{\text{соли}} = \frac{1 \text{ моль} - 0,01 \text{ моль}}{1,01 \text{ л}} = 0,9802 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

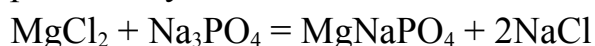
$$\text{pH} = 4,76 - \lg\left(\frac{0,1089}{0,9802}\right) = 5,71$$

pH буфера снизится на 0,05.

7. Сколько мл 2,5%-ного раствора хлорида магния нужно взять для осаждения MgNH_4PO_4 из навески 0,5034 г безводного фосфата натрия Na_3PO_4 ?

Решение:

Если принять, что в условии опечатка, и осадить надо MgNaPO_4 , то уравнения реакции будет иметь вид:



А масса сухого хлорида магния будет равна:

$$m(MgCl_2) = \frac{m(Na_3PO_4) \cdot M(MgCl_2)}{M(Na_3PO_4)} = \frac{0,5034\text{г} \cdot 164 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}}{95 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}} = 0,8690\text{г}$$

Тогда объем 2,5%-го раствора хлорида магния вычислим следующим образом (при условии, что его плотность 1г/мл):

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V \cdot \rho} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V} \cdot 100\%$$

$$V = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\omega} \cdot 100\% = \frac{0,8690}{2,5} \cdot 100 = 34,76\text{мл}$$

8. Охарактеризуйте тетраборат натрия как исходное вещество, применяемое при стандартизации кислот. Напишите уравнения химических реакций тетрабората натрия с соляной кислотой. Обоснуйте выбор индикатора.

Решение:

Тетраборат натрия – вещество с большой молярной массой эквивалента (191г/моль), имеет состав, точно отвечающий химической формуле (Na₂B₄O₇·10H₂O), устойчив на воздухе и легко очищается от примесей. При взаимодействии с кислотами реакция протекает быстро, количественно и стехиометрически.

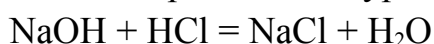


При титровании в качестве индикатора используется метиловый красный, т.к. рН точки эквивалентности (5,12) и интервал перехода рН для индикатора (4,2-6,2) лучшим образом совпадают.

9. На титрование 20,00 мл раствора соляной кислоты с титром 0,003512 г/мл израсходовано 25,00 мл раствора гидроксида натрия. Вычислите титр NaOH по HCl и титр NaOH по H₂SO₄.

Решение:

Реакция протекает по уравнению:



Вычислим титр раствора щелочи из уравнения:

$$T(NaOH) = \frac{T(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M(NaOH)}{M(HCl) \cdot V(NaOH)} = \frac{0,003512 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 20\text{мл} \cdot 40 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}}{36,5 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 25\text{мл}} = 0,003079 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

Титр NaOH по HCl титр NaOH по H₂SO₄ будут равны:

$$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH})} = \frac{0,003079 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 36,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{40 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,002810 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

$$T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH})} = \frac{0,003079 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 49 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{40 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,003772 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

10. Навеску 2,6835 г соды растворили в мерной колбе объемом 250,00 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 20,55 мл раствора HCl с титром по Na₂CO₃ 0,005300 г/мл. Вычислите процентное содержание Na₂CO₃ в образце.

Решение:

Реакция протекает по уравнению:



Масса соды, которая прореагировала с кислотой равна:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{HCl}) = 0,0053 \text{ г/мл} \cdot 20,55 \text{ мл} = 0,1089 \text{ г}$$

В 25 мл раствора соды содержится 0,26835 г. Следовательно, процентное содержание соды в образце будет становить:

$$\omega = \frac{0,1089 \text{ г}}{0,2684 \text{ г}} \cdot 100\% = 40,57\%$$

11. В чем заключается сущность перманганатометрии? Почему перманганатометрические определения проводят преимущественно в кислой среде? Рассчитайте величины молярных масс эквивалента KMnO₄ в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Решение:

Перманганатометрия – один из методов оксидиметрии, где в качестве титранта используется перманганат калия.

Перманганатометрическое определение проводят в кислой среде по тому, что окислительно-восстановительный потенциал перманганат-иона наибольший в кислой среде. Молярная масса эквивалента KMnO₄ зависит от количества электронов, которые принимает атом марганца в ходе реакции.

$$\text{pH} < 7: \text{Mn}^{+7} + 5\text{e} = \text{Mn}^{+2} \quad - M_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{n} = \frac{158 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{5} = 31,6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$\text{pH} \approx 7: \text{Mn}^{+7} + 3\text{e} = \text{Mn}^{+4} \quad - M_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{158 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{3} = 52,7 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$\text{pH} > 7: \text{Mn}^{+7} + 1\text{e} = \text{Mn}^{+6} \quad - M_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{158 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}}{1} = 158 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}$$

12. Сколько процентов сульфата железа (II) содержит образец технического железного купороса, если навеска его 7,1500 г растворена в мерной колбе емкостью 250 мл и на титрование 25 мл этого раствора расходуется 24,48 мл 0,0986 N раствора KMnO_4 ?

Решение:

Реакция протекает по уравнению:



Определим массу сульфата железа (II), которую оттитровали:

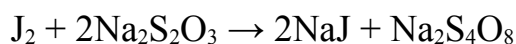
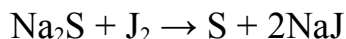
$$m(\text{FeSO}_4) = \frac{c_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{FeSO}_4)}{1000} = \frac{0,0986 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 24,48 \text{ мл} \cdot 76 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}}{1000} = 0,1834 \text{ г}$$

Массовая доля сульфата железа (II) будет равна:

$$\omega = \frac{0,1834}{0,715} \cdot 100\% = 25,65\%$$

13. Определите процентное содержание сульфида натрия в образце. Навеску 0,2500 г образца растворили в воде в мерной колбе на 500 см³. К 20,00 см³ этого раствора прибавили 50 см³ 0,0500 N раствора иода, избыток которого оттитровали 15 см³ 0,0500 N раствора тиосульфата натрия.

Решение:



Вычислим массу сульфида натрия, которая прореагировала:

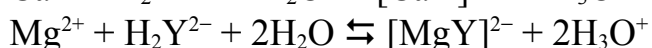
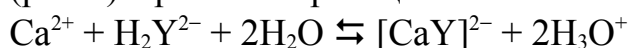
$$m(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{(c(\text{J}_2) \cdot V(\text{J}_2) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S})}{1000} = \frac{(0,05 \cdot 50 - 0,05 \cdot 15) \cdot 39}{1000} = 0,06825 \text{ г}$$

В 20 мл исследуемого раствора содержится $0,25 \cdot 20 / 500 = 0,01 \text{ г}$ образца. Из этого следует, что в задаче какая-то ошибка, т.к. чистого сульфида натрия в растворе больше, чем образца.

14. Какую среду раствора и почему создают при комплексонометрических определениях ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} ? Приведите уравнения химических реакций; укажите, как обеспечивают нужный pH раствора?

Решение:

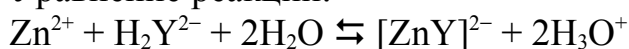
При комплексонометричном определении ионов кальция и магния создают щелочную среду, т.к. в кислой среде комплексы этих ионов нестабильны. Необходимый уровень pH обеспечивают с помощью аммиачного буфера (pH≈9). Уравнения реакций:



15. Сколько граммов металлического цинка следует растворить в 100,0 мл серной кислоты, чтобы на титрование 20,00 мл раствора расходовалось 20,00 мл 0,4000 N раствора комплексона III?

Решение:

Уравнение реакции:



Массу цинка определим из формулы:

$$m(\text{Zn}) = \frac{C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Zn})}{1000} = \frac{0,4 \cdot 20 \cdot 32,5}{1000} = 0,26\text{г}$$

16. По данным спектрального анализа пробы при 4 параллельных определениях найдено среднее содержание примесей $W=0.36\%$. Среднее квадратическое отклонение равно при этом 0,018%. Найти доверительный интервал результата при доверительной вероятности $P=0,95$. (Указание: применить критерий Стьюдента для малых выборок).

Решение:

Критерий Стьюдента при $f=3$ ($f=n-1$) и $P=0,95$ равен $t=3,18$.

Доверительный интервал вычислим из уравнения:

$$\Delta = \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 0,00018}{\sqrt{4}} = 0,00029$$

Следовательно, результат анализа можно записать $W=0,36 \pm 0,00029\%$.

17. Рассчитать процентное содержание марганца в стали методом трех эталонов по следующим данным сравнения спектральных линий марганца (2939,11 А0) и железа (2944,40 А0):

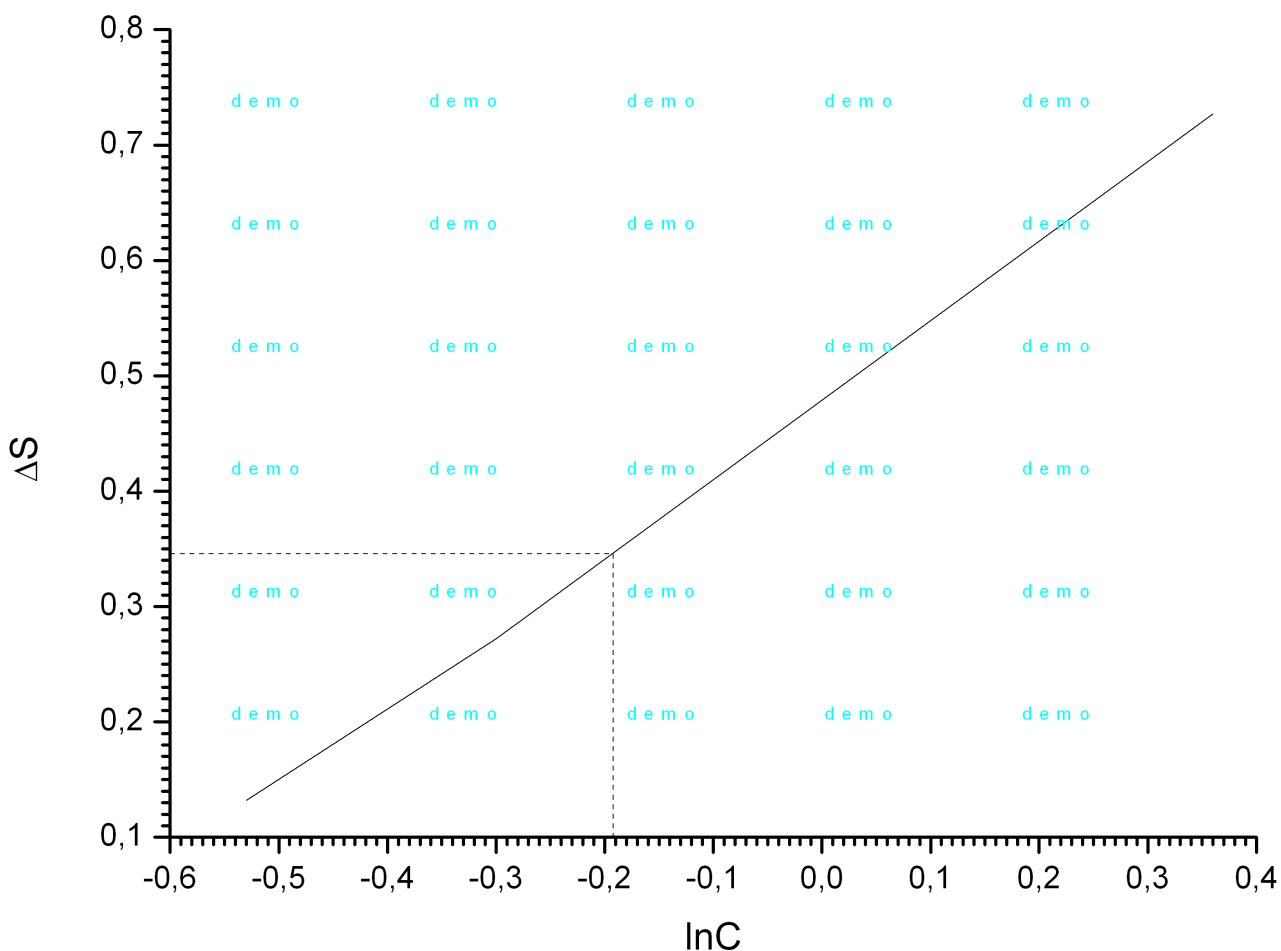
$CMn(\%)$	0.59	0.74	1.43	X
SMn	0.896	1.020	1.49	1.105
SFe	0.764	0.748	0.763	0.760

Решение:

Для решение этой задачи построим график в координатах $\Delta S=f(\ln C)$.

Для этого нарисуем таблицу:

$C, \%$	0.59	0.74	1.43	x
$\ln C$	-0.53	-0.30	0.36	x
$\Delta S=S(Mn)-S(Fe)$	0.132	0.272	0.727	0.345



Из графика видно, что $\ln C_x = -0.19$, следовательно $C_x = 0.83\%$.

18. Вычислить мольную рефракцию бензола C_6H_6 , молекула которого состоит из 6 атомов углерода и 6 атомов водорода: а) по правилу аддитивности; б) по опытным данным: $n_D^{20}=1,5204$, $d=0,869$ г/см³.

Решение:

По правилу аддитивности мольная рефракция вычисляется с помощью уравнения:

$$R_{C_6H_6} = n_C \cdot R_C + n_H \cdot R_H = 6 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,1 = 21,108 \frac{\text{мл}}{\text{моль}}$$

Для определения мольной рефракции по опытным данным воспользуемся уравнением:

$$R_{C_6H_6} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{1,5204^2 - 1}{1,5204^2 + 2} \cdot \frac{78}{0,869} = 27,305 \frac{\text{мл}}{\text{моль}}$$

19. Молярный коэффициент поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в хлороформе равен 31.600. Определить процентное содержание бериллия в навеске 2.9500г растворённом в 250мл, если оптическая плотность раствора в кювете 1см равна 0.260.

Решение:

Определим молярную концентрацию бериллия в растворе с помощью закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$-\lg T = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

$$C = \frac{-\lg T}{\varepsilon \cdot l} = \frac{-\lg(0,26)}{31,6 \cdot 1} = 0,01851 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Масса бериллия будет равна:

$$m = C \cdot V \cdot M = 0,01851 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 0,25 \text{л} \cdot 9 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,04165 \text{г}$$

Процентное содержание бериллия будет становить:

$$\omega = \frac{0,04165}{2,95} \cdot 100\% = 1,41\%$$

20. Вычислить значение потенциала кадмиевого электрода в 0,01 М растворе его соли $CdSO_4$ при 300°C.

Решение:

Значение потенциала кадмиевого электрода вычислим из уравнения Нернста:

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg C = -0,4030 - \frac{8,314 \cdot 573}{2 \cdot 96500} \lg 0,01 = -0,3536 \text{ В}$$

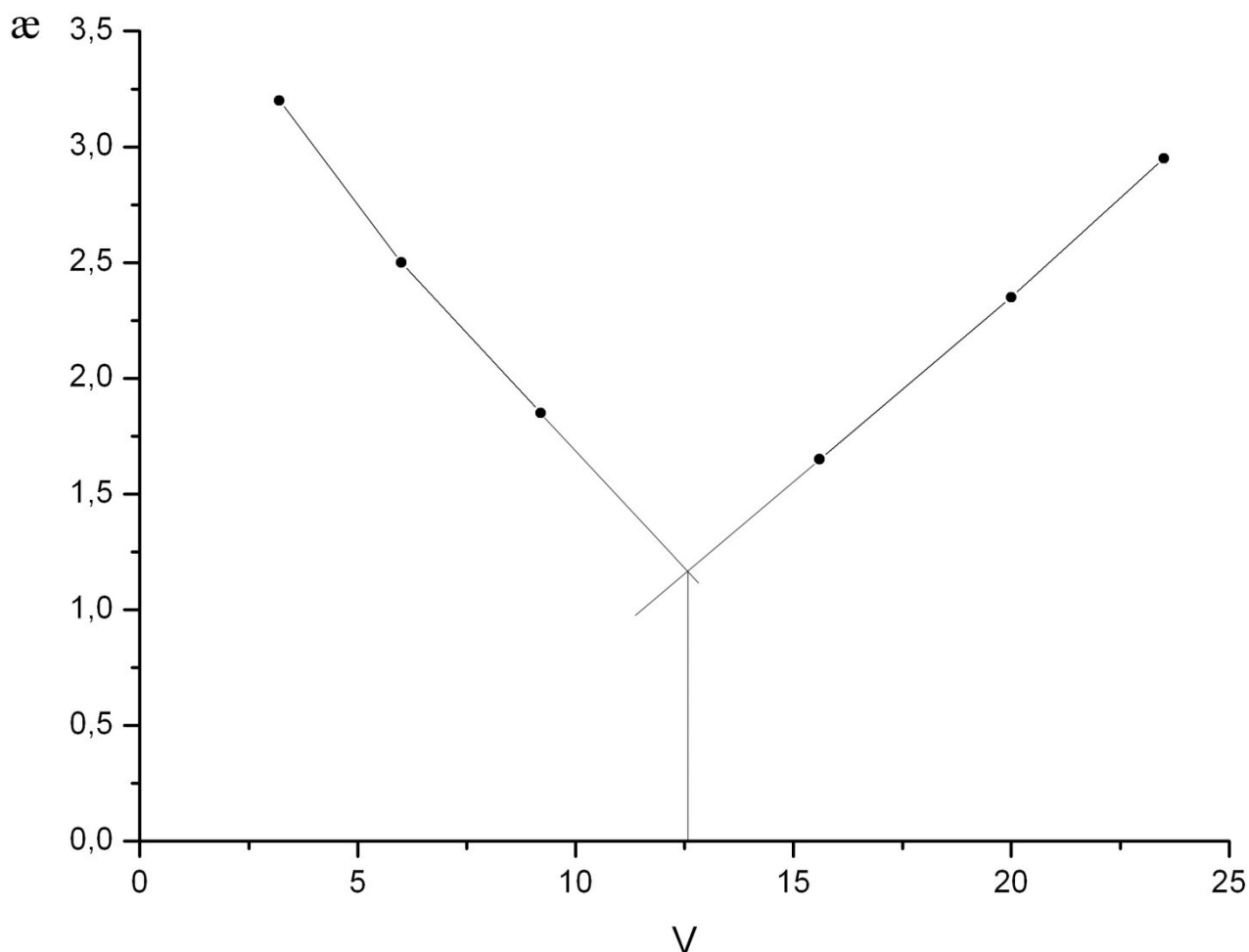
21. При титровании 50,00 мл соляной кислоты 1,0000 N раствором гидроксида калия получены следующие результаты:

Объем 1,0000 N раствора KOH, V, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
Удельная электропроводимость, κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	3,20	2,50	1,85	1,65	2,35	2,95

Постройте градуировочный график и вычислите нормальность HCl.

Решение:

Строим график в координатах $\kappa=f(V)$:



Из этого графика находим эквивалентный объем гидроксида калия: $V_{\text{экв.}}(\text{KOH})=12,6 \text{ мл}$. Следовательно, нормальность соляной кислоты будет равна:

$$C_N(\text{HCl}) = \frac{C_N(\text{KOH}) \cdot V_{\text{экв.}}(\text{KOH})}{V(\text{HCl})} = \frac{1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 12,6 \text{ мл}}{50 \text{ мл}} = 0,252 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

22. Смесь катионов, содержащаяся в молоке, при разделении в тонком слое оксида алюминия с помощью ацетона, содержащего 8% воды и 8% конц HCl дала после проявления с помощью $K_4[Fe(CN)_6]$ 3 пятна со значением R_f : 0.27, 0.58 0.70 соответственно.

Пробы катионов-свидетелей, помещённых на ту же пластинку, имеют следующие значения R_f : Ni^{2+} - 0.26; Co^{2+} - 0.44; Cu^{2+} - 0.57; Fe^{3+} - 0.69.

Определить катионы, входящие в состав молока, а так же их нормальную концентрацию в продукте по формуле $C=K \cdot D \cdot S$, если известно что $K=0.2$; а площади пятен на хроматограмме для Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} равны соответственно 40мм^2 , 42мм^2 , 50мм^2 , 45мм^2 , а их оптические плотности D : 0.0125, 0.0120, 0.020, 0.0165.

Решение:

Исходя из экспериментальных данных хроматографии можно сделать вывод, что в состав молока входят Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , т.к. их значения R_f практически полностью совпадают с R_f пятен проявленной хроматограммы молока.

Нормальную концентрацию этих катионов в молоке вычислим из уравнения:

$$C=K \cdot D \cdot S$$

$$C(Ni^{2+})=0,2 \cdot 0,0125 \cdot 40=0,1 \text{ мкмоль/л}$$

$$C(Cu^{2+})=0,2 \cdot 0,02 \cdot 50=0,2 \text{ мкмоль/л}$$

$$C(Fe^{3+})=0,2 \cdot 0,0165 \cdot 45=0,1485 \text{ мкмоль/л}$$