

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «ВИТЕБСКАЯ ОРДЕНА «ЗНАК ПОЧЕТА»
ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ВЕТЕРИНАРНОЙ МЕДИЦИНЫ»

В.М. Холод, Т.В. Пипкина, О.В. Господарик

Задания для самостоятельной работы студентов по аналитической химии

Учебно-методическое пособие
для студентов специальности «Ветеринарная фармация»

**ВИТЕБСК
ВГАВМ
2011**

УДК 543(075.8)

ББК 24.4 я73

X 73

Рекомендовано в качестве учебно-методического пособия редакционно-издательским советом УО «Витебская ордена «Знак Почета» государственная академия ветеринарной медицины» 2 декабря 2010 г. (протокол №3).

Авторы:

д-р биологических наук, проф. В.М.Холод, ст. преподаватель Т.В.Пипкина, ст. преподаватель О.В. Господарик

Рецензенты:

Канд. ветеринар. наук, доц. Н.Г.Толкач, канд. биол. наук, доц. Д.Т. Соболев

Холод В. М.

X 73 Задания для самостоятельной работы по аналитической химии: уч.-метод. пособие / В.М. Холод, Т.В. Пипкина, О.В.Господарик. – 2-е изд. стереотипн. – Витебск: ВГАВМ, 2011. – 56 с.
ISBN

Учебно-методическое пособие соответствует программе по аналитической химии для студентов специальности «Ветеринарная фармация». Оно включает задания по качественному и количественному анализу. При рассмотрении качественного анализа используется кислотно-основная классификация катионов. Количественный анализ включает кислотно-основные комплексометрические, осадительные и окислительно-восстановительные методы объемного титриметрического анализа, и оптические, хроматографические и электрохимические методы. Приведены вопросы и задачи, включенные в коллоквиумы. Сформулированы контрольные вопросы для проверки усвоения материала, рассмотрены примеры решения типовых задач.

УДК 543(075.8)

ББК 24.4 я73

ISBN

© Холод В.М., Господарик О.В., Пипкина Т.В., 2011

© Учреждение образования «Витебская ордена «Знак Почета» государственная академия ветеринарной медицины», 2011

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение	4
Тема 1 Виды аналитических концентраций и приготовление растворов	5
Тема 2 Качественный анализ. Химические методы. Реакции обнаружения катионов I–III групп	6
Тема 3 Качественный анализ. Реакции обнаружения катионов IV–VI групп. Физические методы качественного анализа.	7
Тема 4 Анализ смеси катионов I–III групп. Реакции обнаружения анионов I–III групп.	8
Тема 5 Качественный анализ неизвестного вещества	10
Вопросы к коллоквиуму №1 «Качественный анализ»	11
Тема 6 Химическое равновесие и константа равновесия. Ионные равновесия электролитов. Автопротолиз воды. Свойства буферных растворов	14
Тема 7 Гравиметрический анализ. Определение бария и кристаллизационной воды в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	17
Тема 8 Объемный титриметрический анализ. Метод кислотно-основного титрования.	19
Тема 9 Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии. Методы окислительно-восстановительного титрования.	25
Тема 10 Комплексные соединения. Метод комплексометрического титрования.	30
Тема 11 Растворимость. Произведение растворимости. Методы осадительного титрования.	33
Вопросы к коллоквиуму №2 «Химические методы количественного анализа».	35
Тема 12 Спектральные (оптические) методы исследования.	38
Тема 13 Хроматографические методы анализа.	41
Тема 14 Электрохимические методы исследования.	45
Литература	49
Приложение	50

Введение

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов первого курса специальности "Ветеринарная фармация", проходящих курс аналитической химии. Оно соответствует тематическому плану лабораторно-практических занятий по этой дисциплине и составлено в соответствии с типовой программой.

Цель данного учебно-методического пособия – облегчить студентам самостоятельную работу в процессе индивидуальной подготовки к лабораторно-практическим занятиям.

Аналитическая служба является обязательным элементом любой производственной деятельности, в том числе и сельскохозяйственного производства. Контроль почв и растительного сырья, качества животноводческой продукции, состояния здоровья животных требует знания аналитической химии, возможностей различных методов исследования, которые могут использоваться для этих целей.

Аналитическая химия состоит из двух частей – качественного и количественного анализа. Качественный анализ предшествует количественному, и подобная последовательность сохранена и в данном пособии. Так как большинство веществ, с которыми приходится иметь дело в процессе анализа является электролитами, то качественный анализ сводится обычно к обнаружению соответствующих катионов и анионов. В учебно-методическом пособии при изучении качественного анализа используется кислотно-основная классификация катионов, в соответствии с которой они разбиты на шесть групп. Анионы, как это принято в большинстве учебных пособий, делятся на три группы. Рассматриваются вопросы как дробного, так и систематического анализа, химические и физические методы качественного анализа. Количественный анализ предоставлен объемными титриметрическими и физико-химическими методами исследования.

В каждой теме данного пособия приведены наиболее важные теоретические вопросы, на которые следует обратить внимание при изучении соответствующего материала, вопросы для самопроверки, а также примеры решения задач и расчетные задачи, которые необходимо решить с целью закрепления материала.

Подготовку соответствующей темы необходимо начинать с изучения теоретических вопросов с использованием конспекта лекций и рекомендованной литературы. После рассмотрения теоретического материала следует в целях закрепления попытаться ответить на предложенные вопросы. Если при этом возникнут трудности, то необходимо вновь проработать изучаемый материал. Решение задач следует начинать после ознакомления с типовыми примерами решения задач, приведенных в данном пособии.

Тема 1. «Виды аналитических концентраций и приготовление растворов»

Основные вопросы темы:

1. Молярная концентрация. Приготовление растворов молярной концентрации.
2. Молярная концентрация эквивалента. Расчеты и приготовление растворов.
3. Массовая процентная концентрация, объемная процентная концентрация, мольная процентная концентрация. Расчеты и приготовление растворов.
4. Титр раствора. Титр по определяемому веществу.
5. Приготовление растворов нужной концентрации путем смешивания двух растворов, путем разбавления, путем растворения твердого вещества. Правило креста.
6. Приготовление растворов нужной молярной и нормальной концентрации из растворов массовой процентной концентрации и наоборот.

Решите задачи.

1. Рассчитайте молярную концентрацию соляной кислоты в растворе с массовой долей HCl 38% ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$).
2. Какая масса хлорида калия содержится в 0,5 л его 0,25М раствора.
3. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в растворе, содержащем 5,2 г в 1 л раствора плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$.
4. Какой объем 2М раствора соляной кислоты нужно взять для приготовления 250 мл 0,5М раствора кислоты.
5. Рассчитайте молярную и нормальную концентрации 60% раствора серной кислоты ($\rho=1,5 \text{ г/см}^3$).
6. Сколько необходимо мл 90% раствора серной кислоты ($\rho=1,81 \text{ г/см}^3$), чтобы приготовить 500 мл 0,1н раствора.
7. В каком массовом и объемном соотношении нужно смешать 45% раствор ($\rho=1,34 \text{ г/см}^3$) и 15% раствор ($\rho=1,12 \text{ г/см}^3$) H_2SO_4 , чтобы получить 25% раствор.
8. В колбе объемом 250 мл растворили 0,3254 г вещества. Определите титр полученного раствора.
9. Сколько грамм $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 200 г 5% раствора в расчете на безводную соль. Чему равна молярная концентрация такого раствора ($\rho=1 \text{ г/см}^3$).
10. Какая масса раствора уксусной кислоты с массовой долей 60% необходима для приготовления 600 г 1% раствора.
11. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, массовую долю и титр раствора, содержащего 3 г ZnCl_2 в 100 г раствора ($\rho=1,2 \text{ г/см}^3$).

Тема 2. «Качественный анализ. Химические методы. Реакции обнаружения катионов I-III аналитических групп»

Основные вопросы темы:

1. Предмет аналитической химии. Задачи и методы аналитической химии.
2. Отбор пробы и подготовка ее к анализу.
3. Анализ «мокрым» путем. Аналитические реакции осаждения, комплексообразования, ОВР, газовыделительные.
4. Деление аналитических реакций по степени избирательности: общие, селективные, специфические. Частные реакции.
5. Чувствительность и специфичность аналитических реакций. Способы их повышения. Макро-, микро-, полумикро-, ультрамикроанализ.
6. Анализ «сухим» способом: окрашивание пламени, получение перлов, метод растирания, метод нагревания.
7. Техника выполнения качественных реакций: пробирочные, капельные, микрокристаллоскопические.
8. Дробный и систематический анализ.
9. Общая характеристика катионов I группы. Реакции обнаружения катионов I группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+).
10. Катионы II группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения катионов II группы (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}).
11. Общая характеристика катионов III группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения катионов III группы (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}).

Ответьте на вопросы

1. Какая качественная реакция называется фармакопейной? Для чего она используется?
2. Какие катионы относятся к I группе? Почему эта группа не имеет группового реактива?
3. В одной колбе находится раствор аммиачной селитры, в другой – натриевой селитры. Какими реакциями можно определить, где что находится?
4. При внесении кристаллов вещества пламя газовой горелки окрасилось в фиолетовый цвет. Наличие, какого катиона можно предположить?
5. В растворе находится смесь солей аммония, трехвалентного железа и марганца. Можно ли с помощью реактива Несслера открыть катионы аммония?
6. Какие катионы относятся ко II группе? Как с помощью группового реактива провести первичную дифференциацию катионов этой группы?
7. Исследуемый раствор образует с гидроксидом натрия черный осадок с иодидом калия - грязно-зеленый. Наличие, какого катиона II группы можно предположить?
8. Какие катионы относятся к III группе? Какие особенности действия группового реактива? Почему осаждение Ca^{2+} нужно проводить с добавлением этанола?

9. Как отделить хлорид свинца от других хлоридов катионов II аналитической группы?
10. Как разделить хлорид серебра и хлорид ртути (I).
11. Как увеличить полноту осаждения катионов III аналитической группы при действии группового реактива?
12. В какой цвет окрашивают пламя газовой горелки соли бария? Соли кальция?
13. Почему при действии на соли бария дихроматом калия $K_2Cr_2O_7$ в осадок выпадает не дихромат бария, а хромат бария K_2CrO_4 ?
14. Можно ли с использованием гипсовой воды дифференцировать соли бария, стронция и кальция?
15. Почему перед определением K^+ необходимо удалить NH_4^+ ?

Тема 3. «Качественный анализ. Реакции обнаружения катионов IV-VI аналитических групп. Физические методы качественного анализа.

Основные вопросы темы:

1. Общая характеристика катионов IV группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения катионов IV группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}).
2. Общая характеристика катионов V группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения катионов V группы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}).
3. Катионы VI группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения катионов VI группы (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}).
4. Физические методы качественного анализа:
 - а) Атомно-эмиссионная спектрометрия.
 - б) Рентгено-флуоресцентный анализ.
 - в) Нейтронно-активационный анализ.
 - г) ИК-спектрометрия.

Ответьте на вопросы

1. Что является групповым реагентом на 4-ю группу катионов? В чем особенности действия группового реактива?
2. Как проводится анализ смеси катионов IV группы?
3. Какие качественные реакции на мышьяк являются фармакопейными?
4. Какие особенности обнаружения мышьяка в растворах? Какими реакциями обнаруживается мышьяк в сильно-кислой среде? В щелочной среде?
5. В чем сущность пробы Марша? Для чего она используется?
6. Какие превращения претерпевают ионы Cr^{3+} при действии $NaOH$, H_2O_2 , H_2SO_4 ? Что является аналитическим сигналом происходящих реакций?

7. Почему в качестве группового реактива на 4 и 5 группу катионов используется одно и то же вещество? В чем отличия действия NaOH на катионы 4-й и 5-й групп?
8. Какого цвета осадки образуют катионы V группы с групповым реактивом?
9. Как можно отдифференцировать соединения железа (II) от соединений железа (III)?
10. Как проводится систематический анализ смеси катионов V группы?
11. Какие катионы V группы можно обнаружить дробным методом?
12. Для чего в исследуемый раствор добавляют NH_4Cl при определении катиона Mg^{2+} с Na_2HPO_4 и NH_4OH ?
13. Как отделить катионы Cu^{2+} и Hg^{2+} от других катионов VI аналитической группы.
14. Как проводится отделение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ от других гидроксидов катионов V аналитической группы при систематическом ходе анализа?
15. Какую роль играют процессы комплексообразования при анализе катионов VI группы?
16. С какой целью при систематическом ходе анализа катионов IV группы действуют пероксидом водорода?
17. Что является групповым реактивом на VI группу катионов? Какие особенности действия группового реактива?
18. На основании, каких признаков можно провести начальную дифференциацию катионов VI группы?
19. Какими реакциями можно отдифференцировать соединения ртути (II) от соединений ртути (I)?
20. Как проводится анализ смеси катионов VI группы?
21. На чем основана качественная атомно-эмиссионная спектрометрия?
22. Механизм возникновения аналитического сигнала в ИК-спектрометрии. Его качественная характеристика.
23. Что лежит в основе рентгено-флуоресцентного анализа? Для каких целей он используется в качественном анализе?
24. Нейтронно-активационный анализ. Возможности его применения в качественном анализе.

Тема 4. «Анализ смеси катионов I-III групп. Реакции обнаружения анионов I-III групп»

Основные вопросы темы:

1. Схема анализа смеси катионов I группы. Какие катионы мешают открытию K^+ и Na^+ ? Как их удаляют?
2. Как открывают катион NH_4^+ ? Какая реакция является наиболее специфической на катион Na^+ ? Как её выполняют?
3. Схема анализа смеси катионов II группы. Какого цвета осадок выпадает при действии группового реактива? Какие вещества идут в осадок?

4. Как можно удалить катионы свинца после осаждения групповым реактивом?
5. Для чего к осадку, содержащему AgCl и Hg_2Cl_2 добавляют водный раствор NH_3 ? Что при этом происходит?
6. В виде, какого соединения переходит катион Ag^+ в раствор после добавления к осадку AgCl водного раствора NH_3 ? Почему добавление HNO_3 вызывает выпадение осадка? Что выпадает в осадок.
7. Схема анализа смеси катионов III группы. С какого катиона следует начинать анализ и почему?
8. Как перевести сульфаты катионов III группы в карбонаты? Для чего это делается?
9. На чем основано отделение катиона Ca^{2+} от катиона Sr^{2+} ?
10. В какой последовательности проводится анализ смеси катионов I-III групп. Составьте схему анализа.
11. Классификация анионов. Что лежит в основе разделения анионов на группы?
12. Общая характеристика анионов I группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения анионов I группы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
13. Общая характеристика анионов II группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения анионов II группы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- .
14. Анионы III группы. Реакции обнаружения анионов NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .

Ответьте на вопросы

1. В какой последовательности проводится анализ смеси катионов I-III групп?
2. В растворах находятся катионы NH_4^+ , Ba^{2+} , Ag^+ . Составьте схему анализа.
3. В растворах находятся катионы K^+ , NH_4^+ , Hg_2^{2+} . Составьте схему анализа.
4. Составьте схему анализа раствора, содержащего катионы Ba^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Pb^{2+} .
5. В виде, каких соединений выпадают в осадок катионы III группы под действием группового реактива?
6. Почему при систематическом ходе анализа осадки карбонатов III аналитической группы растворяются в уксусной кислоте?
7. Почему ионы Ca^{2+} не мешают обнаружению ионов Sr^{2+} действием гипсовой воды.
8. Какой реакцией, и при каких условиях обнаруживают катионы Ba^{2+} в присутствии катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} ?
9. О наличии, какого аниона свидетельствует выпадение белого осадка нерастворимого в хлороводородной кислоте при действии на исследуемый раствор хлоридом бария.
10. Какая реакция наиболее характерна для ацетат-ионов?
11. О наличии, какого аниона свидетельствует выделение SO_2 (газ с запахом жженой серы) при подкислении раствора.
12. Почему нитриты можно использовать для обнаружения, как анионов-окислителей, так и восстановителей.
13. Почему действие групповым реактивом на II группу анионов, нужно проводить в присутствии HNO_3 ?
14. Какими частными реакциями открывают бромид-ионы?

Тема 5. «Качественный анализ неизвестного вещества»

Основные вопросы темы:

Предварительные испытания

1. Термическое воздействие и его оценка.
2. Получение окрашенных перлов.
3. Воздействие разбавленной H_2SO_4 .
4. Воздействие концентрированной H_2SO_4 .
5. Воздействие различными растворителями и оценка растворения.
6. Обнаружение окислителей.
7. Обнаружение восстановителей.

Основные испытания

1. Выделение и схема анализа катионов II группы.
2. Выделение и схема анализа катионов III группы.
3. Выделение и схема анализа катионов IV группы.
4. Выделение и схема анализа катионов V группы.
5. Выделение и схема анализа катионов VI группы.
6. Анализ катионов I группы.
7. Обнаружение и анализ анионов I группы.
8. Обнаружение и анализ анионов II группы.
9. Обнаружение и анализ анионов III группы.

Ответьте на вопросы

1. Что такое перлы? Как их получить? Как с их помощью идентифицируют неизвестные вещества?
2. При термическом разложении исследуемого вещества наблюдалось выделение:
 - а) фиолетовых паров, которые конденсировались в темные кристаллы;
 - б) желто-бурых паров;
 - в) бесцветного газа с запахом жженой серы, при пропускании которого через баритовую воду она мутнела;
 - г) бесцветного газа без запаха, при пропускании которого через раствор комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ раствор темнел;
 - д) газа с резким запахом, окрашивающим фенолфталеиновую бумагу в малиновый цвет.Наличие, каких веществ можно предположить в каждом из этих случаев.
3. При нагревании исследуемого вещества на холодной части пробирки конденсировались пары воды. О чем это говорит?
4. При действии разбавленной серной кислоты (~ 1 моль/л) на исследуемое вещество наблюдали выделение:
 - а) газа с запахом тухлых яиц;
 - б) газа с запахом горького миндаля;
 - в) газа с запахом уксуса;
 - г) бесцветного газа без запаха, при пропускании которого через баритовую воду она мутнела.Наличие, каких веществ можно предположить в каждом из этих случаев.

5. При действии концентрированной серной кислоты на исследуемое вещество наблюдалось
- а) выделение желто-зеленого газа с запахом хлорной извести
 - б) выделение коричневых паров с удушающим запахом
 - в) выделение фиолетовых паров, образующих на холодном стекле черно-фиолетовые кристаллы.
- Присутствие, каких веществ можно предположить в каждом из этих случаев.
6. При проведении предварительных испытаний вещество оказалось хорошо растворимо в воде. Наличие, каких солей можно исключить.
7. При определении pH исследуемого раствора он оказался равным 2. Наличие солей, каких кислот можно исключить.
8. При действии на раствор исследуемого вещества смесью KI и H_2SO_4 появилась коричневая окраска. Какой вывод можно сделать?
9. При действии на раствор исследуемого вещества смесью растворов KMnO_4 и H_2SO_4 произошло обесцвечивание раствора. Какой вывод можно сделать?
10. Вещество хорошо растворимо в воде. При анализе в растворе обнаружили катион Ag^+ . Присутствие, каких анионов можно исключить.
11. Вещество хорошо растворимо в воде. При анализе в растворе обнаружили катион Ba^{2+} . Присутствие, каких анионов можно исключить.
12. В растворе находятся катионы Ag^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{3+} , анионы Cl^- , NO_2^- . Составьте схему анализа раствора. Укажите, какими реакциями их можно обнаружить.
13. В растворе находятся катионы Hg^{2+} , Na^+ , Cr^{3+} и анионы NO_3^- , CH_3COO^- . Составьте схему анализа раствора. Укажите, какими реакциями их можно обнаружить.
14. В растворе находятся катионы Fe^{2+} , Ca^{2+} , Hg_2^{2+} , анионы NO_3^- и NO_2^- . Составьте схему анализа. Приведите реакции обнаружения этих ионов.

Вопросы к коллоквиуму №1

«Качественный анализ»

1. Задачи качественного анализа. Химические и физические методы. Аналитические свойства. Аналитический сигнал.
2. Отбор пробы и подготовка ее к анализу.
3. Химические реактивы и их использование в аналитической химии. Групповые и селективные реактивы.
4. Анализ «мокрым» способом. Виды аналитических реакций (осаждения, комплексообразования, ОВР, газовыделительные).
5. Общие, селективные, специфические, аналитические реакции. Частные реакции.
6. Техника выполнения качественных реакций: пробирочная, капельная, микрокристаллоскопическая.

7. Качественный анализ «сухим» путем: окрашивание пламени, получение перлов, метод растирания, метод нагревания.
8. Чувствительность и специфичность аналитических реакций. Открываемый минимум, минимальная концентрация, предельное разбавление.
9. Дробный и систематический анализ.
10. Атомно-эмиссионная спектрометрия и рентгенофлуоресцентный анализ в качественном анализе.
11. Масс-спектрометрия и инфракрасная спектрометрия в качественном анализе.
12. Качественный анализ неизвестного вещества. Предложите схему анализа NH_4Cl .
13. Качественный анализ неизвестного вещества. Предложите схему анализа KBr .
14. Качественный анализ неизвестного вещества. Предложите схему анализа $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
15. Качественный анализ неизвестного вещества. Предложите схему анализа $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
16. Приготовление растворов. Массовая и объёмная доля. Приготовление растворов путём смешения. Привести примеры.
17. Приготовление растворов. Молярная, моляльная и эквивалентная концентрации. Переход от молярной и эквивалентной концентрации и наоборот. Привести примеры.
18. Идентификация неизвестного вещества. Предложите схему анализа $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
19. Катионы I группы. Общая характеристика. Реакции обнаружения катионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ .
20. Катионы II группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения катионов Ag^+ , Pb^+ , Hg_2^{2+} .
21. Катионы III группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .
22. Катионы IV группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения Zn^{2+} , Al^{3+} .
23. Катионы IV группы. Реакции обнаружения катионов Cr^{3+} , As^{3+} , As^{5+} .
24. Катионы V группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения катионов Fe^{3+} , Fe^{2+} .
25. Катионы V группы. Реакции обнаружения катионов Mn^{2+} , Mg^{2+} .
26. Катионы V группы. Реакции обнаружения катионов Bi^{3+} , Sb^{3+} .
27. Катионы VI группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения катионов Cu^{2+} , Co^{2+} .
28. Катионы VI группы. Реакции обнаружения катионов Cd^{2+} , Ni^{2+} .
29. Катионы VI группы. Реакции обнаружения катиона Hg^{2+} .
30. Анионы I группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .
31. Анионы I группы. Реакции обнаружения анионов SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
32. Анионы I группы. Реакции обнаружения аниона PO_4^{3-} .
33. Анионы II группы. Групповой реактив. Реакции обнаружения анионов Cl^- , I^- .

34. Анионы II группы. Реакции обнаружения анионов Br^- , S^{2-} .
35. Анионы III группы. Реакции обнаружения анионов NO_2^- и NO_3^- .
36. К каким группам анионов, относятся CH_3COO^- и SCN^- . Какие реакции обнаружения используются для их открытия.
37. Какими качественными реакциями можно отдифференцировать сульфат от сульфит-ионов.
38. Какими качественными реакциями можно отличить бромид- и иодид-ионы.
39. Какими реакциями можно отдифференцировать нитрит- от нитрат-ионов?
40. Могут ли в растворе находиться одновременно иодид- и нитрит- ионы?
41. Могут ли в кислой среде одновременно находиться перманганат- и хлорид- ионы? Обоснуйте ответ.
42. Какие реакции используются для качественного обнаружения сульфид-ионов?
43. Какие анионы отсутствуют в сильно кислых растворах ($\text{pH} < 2$) и почему?
44. Имеется раствор иода и иодида калия. Как с помощью этих реактивов отдифференцировать арсенит- ион (AsO_3^{3-}) от арсенат - иона (AsO_4^{3-})?
45. В случае совместного присутствия в растворе бромид - и иодид - ионов, в какой последовательности они окислятся хлорной водой ($\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36\text{В}$; $\varphi_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,09\text{В}$; $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54\text{В}$)? Какие реакции при этом происходят?
46. Какие реактивы используются для определения анионов-восстановителей. Приведите соответствующие примеры.
47. Какими общими свойствами обладают сульфит-ион, тиосульфат-ион, оксалат-ион? Какими реакциями их можно обнаружить?
48. К раствору добавили Na_2HPO_4 – выпал зеленый осадок. Наличие, какого катиона IV группы можно предположить? Какими реакциями можно подтвердить его присутствие?
49. Соли, каких катионов V группы наиболее легко подвергаются гидролизу? Что будет наблюдаться при разбавлении таких растворов?
50. При приливании к исследуемому раствору NaOH выпал серо-зеленый осадок, который после добавления H_2O_2 приобрел красно-бурый цвет. Наличие, какого катиона V группы можно предполагать?
51. Какими общими свойствами обладают гидроксиды кобальта (II), никеля (II), меди (II), кадмия (II), ртути (II).
52. При действии щелочи (NaOH , KOH), на исследуемый раствор выпал желтый осадок. Наличие, какого катиона VI группы можно предполагать?
53. Открытие Al^{3+} проводят с ализарином капельным методом на хроматографической бумаге. Как устранить мешающее действие других катионов IV группы (хрома, цинка, олова).
54. К исследуемому раствору добавили Na_2HPO_4 . Выпал зеленый осадок. Наличие, каких катионов V группы можно предполагать?

Тема 6. «Химическое равновесие и константа равновесия. Ионные равновесия в растворах электролитов. Автопротолиз воды. Свойства буферных растворов»

Основные вопросы темы

1. Химическое равновесие и виды констант равновесия. Общая и ступенчатые константы равновесия. Концентрационная и термодинамические константы.
2. Слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Определение степени диссоциации по электропроводности, коллигативным свойствам.
3. Сильные электролиты. Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора.
4. Автопротолиз воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).
5. Определение рН в растворах сильных кислот и оснований, слабых кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований, смесей сильных и слабых кислот.
6. Протонная теория Бренстеда. Протолиты, протолитические реакции, протофильные и протогенные растворители.
7. Буферные растворы. Свойства буферных растворов.
8. Определение рН буферных растворов (формулы Гендерсона – Гассельбаха). Определение буферной емкости.

Примеры решения задач

Пример 1. Определить рН и константу гидролиза в 0,002н растворе KCN ($K_{\text{HCN}}=4,9 \cdot 10^{-10}$).

Решение: соль образована сильным основанием и слабой кислотой, поэтому:

$$K_{\text{Г}} = \frac{K_{\text{б}}}{K_{\text{к}}} = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 0,2 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{к}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \lg 4,9 \cdot 10^{-10} + \frac{1}{2} \lg 0,002 = 10,25$$

Пример 2. Рассчитайте рН аммиачного буферного раствора, приготовленного смешиванием 60 мл 0,01 н раствора NH_4OH и 40 мл 0,1 н раствора NH_4Cl ($K_{\text{NH}_4\text{OH}}=1,75 \cdot 10^{-5}$).

Решение: Величина рН основного буферного раствора определяется по формуле:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\text{p}K = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} = 4,75$$

Объём буферного раствора : 60 мл+40 мл = 100 мл
 В 60 мл 0,01 н NH₄OH содержится моль: $n_3 = 0,01 \text{ н} \cdot 0,06 \text{ л} = 0,0006 \text{ моль}$,
 Отсюда концентрация NH₄OH в буферном растворе:

В 100 мл раствора содержится 0,006 моль

В 1000 мл — C_н

$$C_{\text{н}} = \frac{0,0006 \cdot 1000}{100} = 0,006 \text{ моль/л}$$

В 40 мл 0,1 н NH₄Cl содержится моль: $n_3 = 0,1 \text{ н} \cdot 0,04 \text{ л} = 0,004 \text{ моль}$, отсюда концентрация NH₄Cl в буферном растворе:

В 100 мл раствора содержится 0,004 моль

В 1000 мл — C_н $C_{\text{н}} = \frac{0,004 \cdot 1000}{100} = 0,04 \text{ моль/л}$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,006}{0,04} = 14 - 4,75 + \lg 0,15 = 8,45$$

Пример 3. Рассчитайте, pH в 3% растворе муравьиной кислоты ($\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$), если степень её диссоциации составляет 0,01%

Решение: Находим объём 100 г раствора муравьиной кислоты

$$V = \frac{100}{1,02} = 98 \text{ мл} = 0,098 \text{ л}$$

Вычисляем молярную концентрацию:

$$C_{\text{м}} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{3}{0,098 \cdot 46} = 0,65 \text{ моль/л}$$

Определяем концентрацию ионов H⁺ в растворе HCOOH:

Т.к. кислота слабая, то $[\text{H}^+] = C \cdot \alpha = 0,65 \cdot 0,01 = 0,0065 = 6,5 \cdot 10^{-3}$

Вычисляем pH:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 6,5 \cdot 10^{-3} = 2,2$$

Пример 4. Рассчитать ионную силу раствора содержащего в 100 мл 0,5 г хлорида натрия и 0,1 хлорида калия

Решение: Ионная сила раствора определяется как полусумма произведений молярной концентрации каждого иона на квадрат его заряда

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2$$

Находим молярную концентрацию NaCl и KCl

$$C_{\text{м}}(\text{NaCl}) = \frac{0,5}{58,5 \cdot 0,1} = 0,085 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{м}}(\text{KCl}) = \frac{0,1}{74,5 \cdot 0,1} = 0,013 \text{ моль/л}$$

Так как NaCl и KCl сильные электролиты: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$,

то концентрация иона Na^+ будет равна 0,085 моль/л, иона K^+ — 0,013 моль/л, иона Cl^- – 0,098 моль/л (0,085 + 0,013).

$$\text{Откуда: } \mu = \frac{1}{2} (0,085 \cdot 1^2 + 0,013 \cdot 1^2 + 0,098 \cdot 1^2) = 0,196$$

Решите задачи

1. Вычислите pH раствора аммиака.
2. Раствор, содержащий в 25 г воды 0,608 г бензойной кислоты, кипит при 100,104°C. Эбулиоскопическая константа воды 0,512. вычислите степень диссоциации бензойной кислоты в этом растворе.
3. Удельная электропроводность 10%-ного раствора едкого натра при 18°C равна 0,3124 Ом⁻¹см², а плотность его 1,113 г/см³. эквивалентная электропроводность раствора данного вещества при бесконечном разбавлении равна 217,5 Ом⁻¹см². Вычислите кажущуюся степень диссоциации едкого натра.
4. Вычислите pH 0,005M раствора гидроксида бария, считая диссоциацию полной.
5. Вычислите активность ионов H^+ и NO_3^- , а также pH 0,3M раствора азотной кислоты.
6. Рассчитайте ионную силу раствора, полученного при смешивании 60 мл 2,0·10⁻² M раствора KNO_3 и 40 мл 1,0·10⁻² M раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
7. В 1,00 л 1,0·10⁻² M HCl растворили 0,15 г KCl . Чему равна активность иона водорода в полученном растворе?
8. Смешали равные объемы 1,0·10⁻² M HCl и 5,0·10⁻¹ M HCOOH . Вычислите pH в полученном растворе.
9. Определите равновесную концентрацию частиц S^{2-} в растворе, если pH данного раствора равен 11,0. ($K(\text{H}_2\text{S})_{\text{II}} = 1,3 \cdot 10^{-13}$)
10. Какова температура замерзания раствора, содержащего 0,005M карбоната натрия в 100 г воды, если кажущаяся степень диссоциации соли равна 0,53?
11. Рассчитайте изотонический коэффициент в растворе сульфата калия, если кажущаяся степень диссоциации равна 85%
12. Смешали 200 мл 0,2н раствора гидроксида аммония и 200 мл 0,1н раствора хлорида аммония. Вычислите pH полученного буферного раствора. Как изменится pH буферного раствора, если к нему добавить 10 мл 0,1н HCl ? Изменением объема пренебречь.
13. К 300 мл 0,1н раствора синильной кислоты добавили 200 мл 0,2н раствора цианида натрия. Определить pH полученной буферной смеси. Как изменится pH, если буферный раствор развести в 2 раза?
14. Сколько грамм ацетата натрия нужно растворить в 200 мл 0,1M раствора уксусной кислоты, чтобы получился буферный раствор с pH равным 4,8.

Тема 7. «Гравиметрический анализ. Определение бария и кристаллизационной воды в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ »

Основные вопросы темы

1. В чем заключается сущность гравиметрического анализа по методу осаждения? По методу отгонки? По методу выделения?
2. Что такое форма осаждения, и какие требования к ней предъявляются?
3. Что такое гравиметрическая форма, и какие требования к ней предъявляются?
4. На чем основан гравиметрический способ определения кристаллизационной воды в кристаллогидрате?
5. Что такое относительное пересыщение? Как оно связано с числом центров кристаллизации, скоростью кристаллизации, размером кристаллов?
6. Какие процессы происходят при настаивании растворов и созревании кристаллических осадков?
7. Что такое соосаждение? Какие физико-химические процессы являются причиной соосаждения? Как его предупредить?
8. Какие условия осаждения кристаллических осадков? Аморфных осадков?
9. Что такое адсорбция? Какие, ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка при добавлении избытка осадителя после осаждения:
 - а) BaCl_2 раствором Na_2SO_4
 - б) Na_2SO_4 раствором BaCl_2
 - в) CaCl_2 раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
10. Как рассчитывается навеска по методу осаждения в случае образования кристаллических осадков? Аморфных осадков?
11. Что такое гравиметрический фактор и как он рассчитывается?
12. Почему при осаждении используют избыток осадителя? Почему нельзя брать слишком большой избыток?
13. Почему осаждение BaSO_4 проводится: а) из разбавленных растворов; б) в кислой среде; в) при нагревании растворов?
14. Что такое пептизация осадков? Как предотвратить пептизацию осадков при их промывании?
15. В чем сущность метода декантации? С какой целью используют промывание этим методом?
16. Какие аналитические приемы используются для уменьшения адсорбции? Для уменьшения окклюзии?

Примеры решения задач

Пример 1. Определите массовую долю кальция в $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, если по результатом анализа навеска $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составила 0,3485 г, а масса осадка CaSO_4 – 0,2613 г.

Решение: находим количество молей CaSO_4

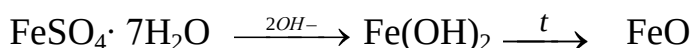
$$n(\text{CaSO}_4) = \frac{m}{M} \frac{(\text{CaSO}_4)}{(\text{CaSO}_4)} = \frac{0,2613 \text{ г}}{136 \text{ г/моль}} = 0,0019 \text{ моль}$$

Так как 1 моль CaSO_4 содержит 1 моль Ca , то $n(\text{Ca}) = n(\text{CaSO}_4) = 0,0019$ моль
 $m(\text{Ca}) = n(\text{Ca}) \cdot M(\text{Ca}) = 0,0019 \cdot 40 = 0,076\text{г}$

Откуда массовая доля кальция в $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\omega = \frac{m(\text{Ca})}{m(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,074}{0,3485} \cdot 100\% = 21,8\%$$

Пример 2. Рассчитайте навеску $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ для гравиметрического анализа методом осаждения (осадок аморфный), если превращение в ходе анализа соответствует схеме



$$M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{FeO}) = 72 \text{ г/моль}$$

Решение: В случае аморфных осадков используют формулу:

$$a = \frac{m \cdot M_{\text{ан. в-во}} \cdot 0,1}{n \cdot M_{\text{в.ф.}}} = \frac{1 \cdot 278 \cdot 0,1}{72} = 0,38 \text{ г}$$

где $M_{\text{ан. в-во}}$ - молярная масса анализируемого вещества,

$M_{\text{в.ф.}}$ - молярная масса весовой формы,

m и n - стехиометрические коэффициенты.

Пример 3. Найдите гравиметрический фактор при определении кальция, если гравиметрической формой соединения является $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Решение: Гравиметрический фактор F рассчитывается по формуле:

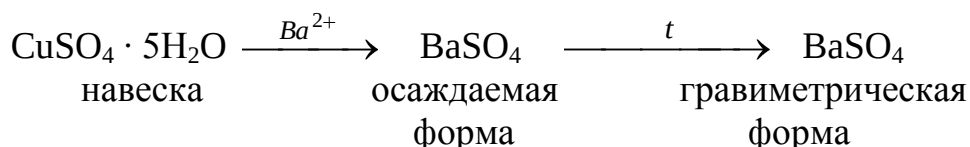
$$F = \frac{m \cdot M(\text{определяемое вещество})}{n \cdot M(\text{гравиметрическая форма})}$$

m и n - коэффициенты уравнивающие число определяемого компонента в числителе и знаменателе

$$F = \frac{3 \cdot M(\text{Ca})}{M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = \frac{3 \cdot 40}{310} = 0,39$$

Решите задачи

1. Какой объем 0,2н HCl (избыток осадителя должен составить 50%) потребуется для осаждения серебра из навески AgNO_3 массой 0,7г?
2. Какой объем 0,1н Na_2SO_4 (с полуторным избытком) потребуется для осаждения иона Ba^{2+} из раствора полученного растворением 1,0 г $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$?
3. Рассчитать навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для метода осаждения (осадок кристаллический), если превращение в ходе анализа соответствует схеме:



4. Определить массовую долю бария в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, если по результатам анализа навеска $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составила 0,2381 г, а масса BaSO_4 – 0,2252 г.
5. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении магния в магнийаммоний фосфате, если гравиметрической формой было соединение $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
6. Найдите гравиметрический фактор при определении оксида алюминия, если гравиметрической формой было соединение $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_3$.
7. Какой объем раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с массовой долей 4% ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения оксалата кальция массой 0,2 г при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ.
8. Какой объем раствора оксихинолина $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ с массовой долей 5% ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения магния из 20,0 мл раствора, полученного при растворении 5 г доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ в 200 мл хлороводородной кислоты (объем не изменился), если добавляется полуторное количество оксихинолина?
9. Определить массовую долю свинца в $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, если по результатам анализа навеска $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ составила 0,2432 г, а масса осадка PbSO_4 – 0,2025 г.

Тема 8. «Объемный титриметрический анализ. Метод кислотно-основного титрования»

Основные вопросы темы

1. Общая характеристика объемного титриметрического анализа. Основные методы.
2. Титрованные растворы, способы их приготовления. Первичные стандарты.
3. Точка эквивалентности и конечная точка титрования.
4. Принцип метода кислотно-основного титрования. Ацидиметрия. Алкалиметрия.
5. Рабочие титрованные растворы кислотно-основного титрования, способы их получения.
6. Индикаторы метода (pH-индикаторы). Теория Оствальда. Ионохромоформная теория.
7. Интервал перехода и показатель титрования индикатора. Индикаторная ошибка.
8. Графическое изображение процесса титрования. Построение кривых титрования.
9. Типичные случаи метода кислотно-основного титрования.
 - а) Титрование сильной кислоты сильным основанием.
 - б) Титрование слабой кислоты сильным основанием.
 - в) Титрование слабого основания сильной кислотой.
 - г) Титрование смесей кислот (оснований).
 - д) Титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований.

Примеры решения задач

Пример 1. На титрование 10,0 мл раствора азотной кислоты в 3-х опытах затрачено соответственно 11,2; 11,3; 11,2 мл 0,102 н раствора тетрабората натрия. Рассчитайте эквивалентную концентрацию кислоты и ее массу в 200 мл раствора.

Решение: а) Из результатов 3-х титрований найдем среднее значение объема раствора тетрабората натрия:

$$V_{\text{ср. (буры)}} = \frac{11,2 + 11,3 + 11,2}{3} = 11,23 \text{ мл}$$

б) Рассчитаем эквивалентную концентрацию азотной кислоты:

$$V_{\text{(кисл.)}} \cdot C_{\text{Н(кисл.)}} = V_{\text{(буры)}} \cdot C_{\text{Н(буры)}}$$

Отсюда:

$$C_{\text{Н(кисл.)}} = \frac{V_{\text{(буры)}} \cdot C_{\text{Н(буры)}}}{V_{\text{(кисл.)}}} = \frac{11,23 \cdot 0,102}{10} = 0,1145 \text{ моль/л}$$

в) Рассчитаем титр азотной кислоты:

$$T = \frac{C_{\text{Н}} \cdot M_{\text{Э}}}{1000} = \frac{0,1145 \cdot 63}{1000} = 7,21 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

г) Рассчитаем массу азотной кислоты в 200 мл раствора:

$$m = T \cdot V = 7,21 \cdot 10^{-3} \cdot 200 = 1,4427 \text{ г}$$

Пример 2. Вычислить концентрацию и титр раствора КОН, если на титрование навески щавелевой кислоты массой 0,1622 г было израсходовано 16,48 мл этого раствора.

Решение: а) Найдем титр КОН по щавелевой кислоте:

$$T_{\text{раб. р-р / опред. в-во}} = \frac{m_{\text{(опред. в-во)}}}{V_{\text{(раб. р.)}}};$$

$$T_{\text{КОН / щавелевая к-та}} = \frac{0,1622 \text{ г}}{16,48 \text{ мл}} = 0,0098 \text{ г/мл}$$

б) Через $T_{\text{КОН/щавелевая к-та}}$ рассчитаем эквивалентную концентрацию щелочи:

$$T_{\text{раб. р-р / опред. в-во}} = \frac{C_{\text{Н}} (\text{раб. р.}) \cdot M_{\text{Э}} (\text{опред. в-во})}{1000}$$

$$\text{Отсюда: } C_{\text{Н}} (\text{раб. р.}) = \frac{T_{\text{раб. р. / опред. в-во}} \cdot 1000}{M_{\text{Э}} (\text{опред. в-во})}$$

$$M_{\text{Э}} (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{90}{2} = 45 \text{ г/моль}; \quad C_{\text{Н}} (\text{КОН}) = \frac{0,0098 \cdot 1000}{45} = 0,2178 \text{ моль/л}$$

в) Рассчитаем титр раствора щелочи:

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{Н}} \cdot M_{\text{Э}}}{1000} = \frac{0,2178 \cdot 56}{1000} = 0,0122 \text{ г/мл}$$

Расчет точек на кривых кислотно-основного титрования

Расчеты точек на кривых титрования рассмотрим для случаев взаимодействия одноосновных кислот с однокислотными основаниями, реагирующих друг с другом в мольном соотношении 1:1. Факторы эквивалентности всех участников равны единице.

I. Титрование сильной кислоты сильным основанием

- а) *до точки эквивалентности:* в процессе титрования до точки эквивалентности в растворе остается недотитрованная кислота.
- б) *в точке эквивалентности:* в растворе только соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, значение рН такого раствора равно 7.
- в) *после точки эквивалентности:* в растворе избыточное количество сильного основания.

II. Титрование слабой кислоты сильным основанием

- а) *до точки эквивалентности:* в растворе присутствует буферная смесь, состоящая из неоттитрованной кислоты и ее соли.
- б) *в точке эквивалентности:* в растворе только соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием.
- в) *после точки эквивалентности:* в растворе избыточное количество сильного основания.

III. Титрование слабого основания сильной кислотой

- а) *до точки эквивалентности:* в растворе присутствует буферная смесь, состоящая из неоттитрованного основания и его соли.
- б) *в точке эквивалентности:* в растворе только соль, образованная сильной кислотой и слабым основанием.
- в) *после точки эквивалентности:* в растворе избыточное количество сильной кислоты.

До т. э.	В т. э.	После т. э.
сильная кислота + сильное основание		
<i>избыток сильной кислоты</i> $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ $[\text{H}^+] = C_{\text{сил. к-ты}}$	<i>соль, не подвергающаяся гидролизу</i> $\text{pH} = 7$	<i>избыток щелочи</i> $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ $[\text{OH}^-] = C_{\text{щелочи}}$
слабая кислота + сильное основание		
<i>соль + избыток слабой к-ты = кисл. буферный раствор</i> $\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ты}} - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$	<i>соль, гидролизующаяся по аниону</i> $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{к-ты}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$	<i>избыток щелочи</i> $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ $[\text{OH}^-] = C_{\text{щелочи}}$

<i>слабое основание + сильная кислота</i>		
<i>соль + избыток слабого осн-я = основн. буферный раствор</i>	<i>соль, гидролизующаяся по катиону</i>	<i>избыток сильной кислоты</i>
$pH = 14 - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн.}}{C_{соли}}$	$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн.} - \frac{1}{2} \lg C_{соли}$	$pH = - \lg [H^+]$ $[H^+] = C_{сил. к-ты}$

Пример 3. При титровании 100 мл 0,1 М раствора HCl 0,2 М раствором NaOH оттитровано 30% раствора кислоты. Определите pH титруемого раствора в данной точке.

Решение: а) При титровании происходит реакция: $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$
До точки эквивалентности в растворе остается недотитрованная кислота.

б) $V_{\text{оттитрованной кислоты}} = 100 \text{ мл} \cdot 0,3 = 30 \text{ мл};$

$V_{\text{оставшейся кислоты}} = 100 - 30 = 70 \text{ мл}.$

в) Так как концентрация щелочи в 2 раза больше, то объем её, пошедший на титрование в 2 раза меньше (закон эквивалентов: $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$), т.е. 15 мл.

г) Общий объем титруемой смеси: $V_{\text{получен. р-ра}} = 100 + 15 = 115 \text{ мл}.$

д) Число моль HCl, оставшихся в растворе после титрования (в 70 мл)

В 1000 мл – 0,1 моль

В 70 мл – n моль

$$n_{HCl} = \frac{70 \cdot 0,1}{1000} = 0,007 \text{ моль}.$$

или $C = \frac{n}{V}$, $n = C \cdot V$; $n(HCl) = 0,1 \text{ М} \cdot 0,07 \text{ л} = 0,007 \text{ моль}$

е) Концентрация HCl в полученной титруемой смеси:

В 115 мл – 0,007 моль

В 1000 мл – C

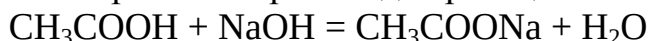
$$C = \frac{0,007 \cdot 1000}{115} = 0,06 \text{ моль/л}$$

или $C(HCl)_{\text{неоттитров.}} = \frac{0,007 \text{ моль}}{0,115 \text{ л}} = 0,06 \text{ моль/л}$

ж) Так как HCl сильная кислота: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$, то $[H^+] = C_{к-ты} = 0,06 \text{ моль/л}$
 $pH = -\lg [H^+] = -\lg 0,06 = 1,22.$

Пример 4. При титровании 100 мл 0,1 М раствора CH_3COOH к нему добавлено 100 мл 0,1 М NaOH. Определите pH раствора в момент окончания титрования ($K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

Решение: а) в процессе титрования происходит реакция:



Так как кислота и щелочь прореагировали полностью (объемы и концентрации равны), то в растворе присутствует только соль CH_3COONa (т.э.).

б) Общий объем титруемой смеси составит: $V_{\text{титруемой смеси}} = 100 + 100 = 200 \text{ мл}.$

в) В 100 мл 0,1 М CH_3COOH содержится моль кислоты: $\frac{100 \cdot 0,1}{1000} = 0,01$ моль,

или $n(\text{к-ты}) = 0,1 \text{ М} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,01$ моль.

г) В соответствии с уравнением реакции образуется также 0,01 моль CH_3COONa . Отсюда концентрация CH_3COONa в титруемом растворе:

В 200 мл – 0,01 моль

В 1000 мл – C $C = \frac{0,01 \cdot 1000}{200} = 0,05$ моль/л.

или $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{0,01 \text{ моль}}{0,2 \text{ л}} = 0,05$ моль/л

д) CH_3COONa – соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, подвергается гидролизу поэтому:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{p}K_{\text{к-ты}} = -\lg K_{\text{к-ты}} = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} = 4,75$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 8,73.$$

Пример 5. К 20 мл 0,1 М раствора CH_3COOH добавлено 12 мл 0,2 М KOH . Определите pH полученного раствора.

Решение: а) Определим, какой объем 0,2 М раствора щелочи требуется, чтобы оттитровать 20 мл 0,1 М раствора кислоты:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2; \quad V_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2} = \frac{20 \cdot 0,1}{0,2} = 10 \text{ мл}$$

Значит раствора щелочи добавлено с избытком, и величина pH этого раствора определяется концентрацией избыточной щелочи.

б) Число молей KOH , оставшихся в растворе после титрования (в 2 мл = 12 - 10)

В 1000 мл – 0,2 моль

В 2 мл – n моль $n_{\text{KOH}} = \frac{2 \cdot 0,2}{1000} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль

или $n = C \cdot V$; $n(\text{KOH}) = 0,2 \text{ М} \cdot 0,002 \text{ л} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль

в) $V_{\text{получен. р-ра}} = 20 + 12 = 32$ мл.

г) Концентрация KOH в титруемой смеси:

В 32 мл – $4 \cdot 10^{-4}$ моль

В 1000 мл – C $C = \frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{32} = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л

или $C(\text{KOH})_{\text{изб.}} = \frac{4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{0,032 \text{ л}} = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л

д) Так как KOH сильное основание: $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$,

то $[\text{OH}^-] = C_{\text{осн.}} = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л

$$\text{е) } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}; [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,25 \cdot 10^{-2}} = 8 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 8 \cdot 10^{-13} = 12,1.$$

Решите задачи

1. Рассчитать массу десятиводного карбоната натрия, необходимого для приготовления 500 мл 0,1н раствора.
2. Какой объем 50% раствора серной кислоты ($\rho = 1,399 \text{ г/см}^3$) необходим для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента кислоты 0,05 моль/л.
3. К 20 мл 0,1 моль/л хлороводородной кислоты в процессе титрования прибавлено:
 - а) 15 мл;
 - б) 20 мл;
 - в) 22 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л. Рассчитать pH полученных растворов.
4. В процессе титрования к 15 мл 0,1 моль/л раствора циановодородной кислоты HCN прибавили а) 12 мл; б) 15 мл; в) 20 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,05 моль/л. Рассчитать pH полученных растворов.
5. 20 мл 0,1 моль/л раствора аммиака титруют соляной кислотой с такой же концентрацией. Рассчитать pH раствора в начальный момент титрования, а также при добавлении 19,80; 20,00; 20,20 мл раствора титранта.
6. Из навески дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 1,008 г приготовили 250 мл раствора. На титрование 10 мл полученного раствора затратили 8,50 мл раствора гидроксида натрия. Вычислите нормальность, и титр раствора щелочи.
7. Вычислить массу муравьиной кислоты, содержащейся в 100 мл раствора, если на титрование 20 мл этого раствора было израсходовано 12,25 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,3550 моль/л.
8. Вычислить молярную концентрацию эквивалента соляной кислоты и его титр по буре, если на титрование навески буры массой 0,1626 г было израсходовано 12,21 мл титранта.
9. Вычислить титр и концентрацию раствора гидроксида натрия, если на титрование навески фосфорной кислоты массой 0,1254 г с метилоранжем пошло 13,45 мл титранта.
10. 2 г образца соли аммония растворили в воде и получили 100 мл раствора. К аликвотной доле полученного раствора объемом 10 мл добавили 20 мл раствора KOH с концентрацией 0,0900 моль/л, на титрование непрореагировавшего избытка щелочи пошло 8,55 мл соляной кислоты с концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитать массовую долю аммиака в образце в %.
11. Образец гидроксида бария массой 1,2400 г, загрязненный хлоридом бария, растворили в воде и получили 100 мл раствора. В колбу для титрования отобрали аликвотную долю объемом 10 мл и оттитровали 0,08785 н

- раствором соляной кислоты. Результаты титрования: 16,41 мл; 16,43 мл; 16,42 мл. Вычислить массовую долю гидроксида бария в образце в %.
12. В какой области pH (кислой, нейтральной, щелочной) лежит точка эквивалентности при титровании раствора: а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислотой.
 13. Какими способами подбирают индикаторы при кислотно-основном титровании?
 14. Почему при кислотно-основном титровании pH в точке эквивалентности не всегда равен 7?
 15. В каком из перечисленных титрований точка эквивалентности лежит при $\text{pH}=7$; $\text{pH}<7$; $\text{pH}>7$
 - а) $\text{KOH} + \text{HCl}$
 - б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$
 - в) $\text{HClO}_4 + \text{NaOH}$
 - г) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$
 16. В каком из 2 сравниваемых случаев титрования скачок титрования будет больше
 - а) $0,1\text{н NH}_4\text{OH} + 0,1\text{н HCl}$ и $0,1\text{н KOH} + 0,1\text{н HCl}$
 - б) $0,1\text{н CH}_3\text{COOH} + 0,1\text{н NaOH}$ и $0,1\text{н HCl} + 0,1\text{н NaOH}$
 - в) $0,1\text{н HF} + 0,1\text{н NaOH}$ и $0,1\text{н HIO}_3 + 0,1\text{н NaOH}$
 17. Что такое исходные (установочные) вещества и какие требования к ним предъявляются?
 18. Способы титрования: прямое, обратное, косвенное (титрование заместителя), реверсивное.

Тема 9. «Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии. Методы окислительно-восстановительного титрования»

Основные вопросы темы

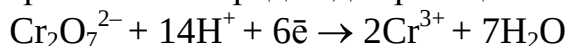
1. Использование окислительно-восстановительных реакций в аналитических целях.
2. Электродные и окислительно-восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста.
3. Количественная оценка окислителей и восстановителей. Определение возможности осуществления и направленности окислительно-восстановительных реакций.
4. Влияние условий (pH, температура, концентрация) на течение окислительно-восстановительных реакций.
5. Принцип метода окислительно-восстановительного титрования. Возможности метода. Способы титрования.

6. Характеристика окислительно-восстановительного титрования с помощью кривых титрования (графический метод).
7. Индикаторы метода окислительно-восстановительного титрования (редокс-индикаторы).
8. Перманганатометрия. Принцип метода. Использование метода.
9. Иодометрическое титрование. Приготовление рабочих титрованных растворов иода и тиосульфата натрия.
10. Как приготовить рабочий титрованный раствор KMnO_4 и установить его молярную концентрацию эквивалента?
11. Что называется интервалом перехода редокс-индикатора? Показателем титрования? Как подбираются редокс-индикаторы?
12. Как иодометрически определяют содержание: а) окислителей; б) восстановителей; в) «активного хлора» в хлорной извести.
13. Что называется скачком титрования? Назовите факторы, влияющие на величину скачка титрования на кривой окислительно-восстановительного титрования.
14. Перечислить наиболее распространенные методы окислительно-восстановительного титрования. На чем они основаны и какие титранты применяются в каждом из этих методов.

Примеры решения задач.

Пример 1. Определить окислительно-восстановительный потенциал системы содержащей 0,2 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,3 моль/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3$, если pH раствора равен 2

Решение: В растворе в кислой среде идет реакция



Окислительно-восстановительный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста:

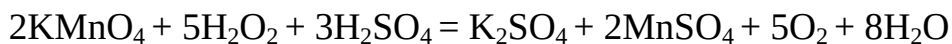
$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Для данного случая:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = \\ &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-28}}{0,3^2} = 1,33 + 0,01 \cdot \lg 2,22 \cdot 10^{-28} = 1,33 \end{aligned}$$

Пример 2. На титрование 10 мл пероксида водорода в кислой среде пошло 14,5 раствора KMnO_4 с $T_{\text{KMnO}_4} = 0,00316 \text{ г/мл}$. Определите содержание H_2O_2 в 1 л раствора.

Решение: Взаимодействие KMnO_4 с H_2O_2 в кислой среде идет в соответствии с уравнением



$$\text{Отсюда: } M_9(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}$$

Рассчитываем концентрацию KMnO_4

$$T_{(\text{KMnO}_4)} = \frac{C_H(\text{KMnO}_4) \cdot M_9}{1000} ; C_H(\text{KMnO}_4) = \frac{T_{(\text{KMnO}_4)} \cdot 1000}{M_9} =$$

$$= \frac{0,00316 \cdot 1000}{31,6} = 0,1 \text{ моль/л}$$

Определяем концентрацию пероксида водорода

$$C_H(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C_H(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{0,1 \cdot 14,5}{10} = 0,145 \text{ моль/л}$$

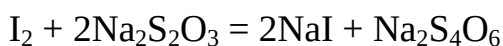
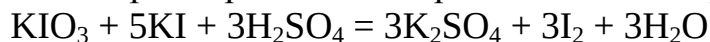
Определяем массу H_2O_2 в 1 л раствора:

$$M_9(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = C_H \cdot M_9 \cdot V = 0,145 \cdot 17 \cdot 1 = 2,46 \text{ г.}$$

Пример 3. К 10 мл раствора иодата калия прибавили избыток раствора иодида калия в кислой среде. На титрование выделившегося иода было израсходовано 11,5 0,004945 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитать молярную концентрацию иодата калия в растворе.

Решение: В основе титриметрического определения лежат реакции:



Так как количество иодата калия KIO_3 и тиосульфата натрия эквиваленты одному и тому же количеству иода справедливо равенство:

$$C_H(\text{KIO}_3) \cdot V(\text{KIO}_3) = C_H(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

Отсюда:

$$C_H(\text{KIO}_3) = \frac{C_H(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V(\text{KIO}_3)} = \frac{11,5 \cdot 0,004945}{10} = 0,0075 \text{ моль/л}$$

Пример 4. К 2,50 мл раствора KClO_3 было прибавлено 25,00 мл 0,1200 н раствора FeSO_4 , избыток которого затем оттитровали 5,00 мл 0,1100 н раствора KMnO_4 . Рассчитать массовую долю KClO_3 в растворе, если его плотность равна 1,020.

Решение: а) FeSO_4 затрачивается на реакцию и с KClO_3 , и с KMnO_4 . Рассчитаем, какой объем раствора FeSO_4 прореагирует с перманганатом калия (т.е. взят в избытке):

$$V(\text{FeSO}_4) = \frac{C_H(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{C_H(\text{FeSO}_4)}$$

$$V(\text{FeSO}_4)_{\text{на KMnO}_4} = \frac{5,00 \cdot 0,1100}{0,1200} = 4,58 \text{ мл}$$

б) Найдем какой объем раствора FeSO_4 прореагировал с KClO_3 :

$$V(\text{FeSO}_4)_{\text{на } \text{KClO}_3} = V(\text{FeSO}_4)_{\text{общий}} - V(\text{FeSO}_4)_{\text{на } \text{KMnO}_4}$$

$$V(\text{FeSO}_4)_{\text{на } \text{KClO}_3} = 25,00 - 4,58 = 20,42 \text{ мл}$$

в) Определим концентрацию KClO_3 в растворе:

$$C_{\text{н}}(\text{KClO}_3) = \frac{C_{\text{н}}(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4)}{V(\text{KClO}_3)} = \frac{0,1200 \cdot 20,42}{2,5} = 0,9802 \text{ моль/л}$$

г) Рассчитаем массу KClO_3 и массу его раствора:

$$m(\text{в-ва}) = C_{\text{н}} \cdot M_3 \cdot V_{\text{р-ра}}$$

В данной реакции: $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$;

$$\text{поэтому } M_3(\text{KClO}_3) = \frac{122,5}{6} = 20,42 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{KClO}_3) = 0,9802 \cdot 20,42 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} = 0,0500 \text{ г}$$

$$m(\text{р-ра}) = V(\text{р-ра}) \cdot \rho = 2,5 \cdot 1,020 = 2,55 \text{ г}$$

д) Вычислим массовую долю вещества в растворе:

$$\omega(\text{KClO}_3) = \frac{0,0500}{2,55} \cdot 100\% = 1,96\%$$

Или эту задачу можно решить другим способом, через химическое количество эквивалента:

а) Так как вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, то

$$n_3(\text{FeSO}_4) = n_3(\text{KClO}_3) + n_3(\text{KMnO}_4)$$

$$\text{б) } n_3 = C_{\text{н}} \cdot V$$

$$n_3(\text{FeSO}_4) = 25,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1200 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\text{в) } n_3(\text{KMnO}_4) = 5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1100 = 0,55 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\text{г) } n_3(\text{KClO}_3) = 3 \cdot 10^{-3} - 0,55 \cdot 10^{-3} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\text{д) } m = n_3 \cdot M_3; \quad m(\text{KClO}_3) = 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot 20,42 = 0,0500 \text{ г}$$

$$\text{е) } m(\text{р-ра}) = V(\text{р-ра}) \cdot \rho = 2,5 \cdot 1,020 = 2,55 \text{ г}$$

$$\text{д) } \omega(\text{KClO}_3) = \frac{0,0500}{2,55} \cdot 100\% = 1,96\%$$

Решите задачи

1. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем: 1) $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$, $\text{pH} = 1$; 2) $0,2 \text{ моль/л } \text{KMnO}_4$, $0,4 \text{ моль/л } \text{MnSO}_4$, $0,5 \text{ моль/л } \text{HNO}_3$.
2. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал системы, содержащей $0,1 \text{ моль/л } \text{KMnO}_4$, $0,01 \text{ моль/л } \text{NaOH}$ и MnO_2 (тв).
3. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары
$$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

при $\text{pH} = 8$ и при $\text{pH} = 1$, если $[\text{HAsO}_2] = [\text{H}_3\text{AsO}_4]$.
4. При каком соотношении $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равен стандартному потенциалу?

5. Можно ли действием Cl_2 окислить SnCl_2 до SnCl_4 ; действием HNO_3 окислить Mn^{2+} до MnO_4^- ; действием Fe^{2+} восстановить Cl_2 до Cl^- ; действием PbO_2 в кислой среде окислить Cl^- до Cl_2 ?
6. Навеску щавелевой кислоты дигидрата массой 0,6303 г растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр раствора щавелевой кислоты.
7. Вычислить массу кристаллического иода, необходимую для приготовления 750,0 мл раствора с нормальной концентрацией иода 0,0500 моль/л.
8. Какой объем раствора перманганата калия с молярной концентрацией 0,25 моль/л необходимо взять для приготовления 80 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,05 моль/л.
9. Навеску моногидрата оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ массой 0,1200 г обработали разбавленной серной кислотой, а затем нагретый до 70°C раствор оттитровали 14,35 мл раствора перманганата калия. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 и его титр.
10. Технический образец сульфата железа (II) массой 3,1000 г растворили и получили 250,0 мл раствора. На титрование 10,00 мл полученного раствора было затрачено 17,00 мл раствора перманганата калия с титром равным 0,00237 г/мл. Вычислить массовую долю сульфата железа (II) в образце.
11. 20,00 мл раствора хлората калия подкислили серной кислотой и прибавили 30,00 мл раствора сульфата железа (II) с молярной концентрацией эквивалента 0,08425 моль/л, избыток которого оттитровали 10,13 мл раствора перманганата калия с нормальностью 0,09826 моль/л. Вычислить молярную концентрацию эквивалента хлората калия и его титр.
12. К 25,00 мл раствора сероводорода прибавили 25,00 мл раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,09873 моль/л, избыток которого оттитровали 5,17 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,07543 моль/л. Вычислить массу сероводорода в 750,0 мл исходного раствора.
13. Образец хлорида кальция массой 0,1490 г растворили в воде, прибавили избыток раствора оксалата натрия. Осадок отфильтровали и обработали избытком серной кислоты. Полученный осадок отфильтровали, и фильтрат оттитровали 26,25 мл раствора перманганата калия с титром равным 0,0988 г/мл. Найти массовую долю хлорида кальция в образце в %.
14. Образец массой 0,6285 г, содержащий нитрит калия и индифферентные примеси, растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. 10,00 мл полученного раствора прибавили к 20,00 мл стандартного 0,009875 моль/л подкисленного раствора перманганата калия (взятого в избытке по отношению к определяемому веществу), а затем избыток иодида калия. На титрование выделившегося иода было израсходовано 8,75 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,0513 моль/л. Определить массовую долю KNO_2 в образце в %.

Тема 10. «Комплексные соединения. Метод комплексометрического титрования»

Основные вопросы темы

1. Структура комплексных соединений. Нейтральные комплексы. Хелатные соединения.
2. Константы нестойкости и константы устойчивости комплексных ионов.
3. На чем основан метод комплексометрического титрования? Что определяют этим методом?
4. Рабочие титрованные растворы. Комплексоны. Каким критериям должны отвечать титранты этого метода?
5. Трилон Б (ЭДТА). Как готовится рабочий титрованный раствор трилона Б?
6. Комплексонометрическое титрование. В чем суть прямого, обратного, косвенного титрования?
7. Комплексонометрические индикаторы. Принцип действия и выбор индикатора для комплексонометрического титрования.
8. В каких координатах строятся графики комплексонометрического титрования? Какие факторы влияют на величину скачка титрования?
9. Почему при комплексонометрическом титровании используют буферные растворы.
10. Что характеризуют условные константы устойчивости и коэффициенты побочных реакций при титровании трилоном Б? Как с их помощью подбирают необходимые условия титрования?

Примеры решения задач.

Пример 1. На титрование 12,5 мл раствора нитрата магния пошло 8,75 мл 0,05 н раствора трилона Б. Определите содержание Mg^{2+} в 200 мл такого раствора.

Решение: Находим концентрацию $Mg(NO_3)_2$

$$V_{Mg(NO_3)_2} \cdot C_{Mg(NO_3)_2} = V_{\text{трил.}} \cdot C_{\text{трил.}}$$

$$C_{Mg(NO_3)_2} = \frac{V_{\text{трил.}} \cdot C_{\text{трил.}}}{V_{Mg(NO_3)_2}} = \frac{8,75 \cdot 0,05}{12,5} = 0,035 \text{ моль/л}$$

Рассчитываем титр ионов Mg^{2+} в растворе:

Так как $n(Mg(NO_3)_2) = n(Mg^{2+})$, то $C_{Mg(NO_3)_2} = C_{Mg^{2+}}$

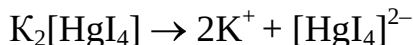
$$T_{Mg^{2+}} = \frac{C_{Mg^{2+}} \cdot M_{Mg^{2+}}}{1000} = \frac{0,035 \cdot 12}{1000} = 0,42 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

Отсюда:

$$m(\text{Mg}^{2+}) = T \cdot V = 0,42 \cdot 10^{-3} \cdot 200 = 0,084 \text{ г.}$$

Пример 2. Рассчитайте концентрацию Hg^{2+} в 0,1 М растворе комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, если константа нестойкости комплексного иона равна 10^{-29} .

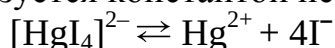
Решение: Запишем уравнение диссоциации комплексной соли



Так как диссоциация на комплексный ион и внешнюю сферу идет по типу сильного электролита, то

$$C_{\text{K}_2[\text{HgI}_4]} = C_{[\text{HgI}_4]^{2-}} = 0,1 \text{ моль/л}$$

Диссоциация внутренней координационной сферы идет по типу слабого электролита и характеризуется константой нестойкости



$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4}{[[\text{HgI}_4]^{2-}]} = 10^{-29}.$$

в) Пусть продиссоциировало x моль/л ионов $[\text{HgI}_4]^{2-}$, тогда равновесная концентрация ионов Hg^{2+} будет равна x , а иоди-ионов – $4x$. Равновесная концентрация $[\text{HgI}_4]^{2-}$ составит $0,1-x$. Т.к. величина x очень мала по сравнению с 0,1, ею можно пренебречь.

г) Подставим соответствующие значения в выражение константы нестойкости комплексного иона:

$$\frac{x \cdot (4x)^4}{0,1} = 10^{-29}; \quad 256x^5 = 10^{-30}$$

$$x^5 = 3,9 \cdot 10^{-33}; \quad x = \sqrt[5]{3,9 \cdot 10^{-33}} = 3,3 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Пример 3. Вычислить массовую долю (%) CaCO_3 и MgCO_3 в образце: если при растворении 3 г его и доведении объема раствора до 200 мл на титрование 10 мл раствора с индикатором хром темно-синим кислым ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) было затрачено 20 мл 0,15 раствора трилона Б, а на титрование 10 мл того же раствора с мурексидом (Ca^{2+}) – затрачено 8 мл раствора трилона Б.

Решение: По результатам титрования с мурексидом определяем содержание Ca^{2+} в пробе.

$$C_{\text{H Ca}^{2+}} = \frac{C_{\text{H TP}} \cdot V_{\text{TP}}}{V_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{8 \cdot 0,115}{10} = 0,12 \text{ моль/л}$$

Так как, $n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{CaCO}_3)$, то $C_{\text{H}}(\text{Ca}^{2+}) = C_{\text{H}}(\text{CaCO}_3)$;

$$M_3(\text{CaCO}_3) = \frac{100}{2} = 50 \text{ г/моль}$$

$$\text{Отсюда: } m(\text{CaCO}_3) = C_{\text{H}} \cdot M_3 \cdot V = 0,12 \cdot 50 \cdot 0,2 = 1,2 \text{ г}$$

Вычисляем объем раствора трилона Б, затраченного на титровании MgCO_3 :

$$20 \text{ мл} - 8 \text{ мл} = 12 \text{ мл}$$

Рассчитываем концентрацию Mg^{2+} в растворе:

$$C_H(Mg^{2+}) = \frac{C_{H(TP)} \cdot V_{TP}}{V_{Mg^{2+}}} = \frac{12 \cdot 0,15}{10} = 0,18 \text{ моль / л}$$

Так как $n(Mg^{2+}) = n(MgCO_3)$, то $C_H(Mg^{2+}) = C_H(MgCO_3)$;

$$M_3(MgCO_3) = \frac{84}{2} = 42 \text{ г/моль}$$

Отсюда: $m(MgCO_3) = C_H \cdot M_3 \cdot V = 0,18 \cdot 42 \cdot 0,2 = 1,51 \text{ г}$

Вычисляем массовую долю $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в (%)

$$\omega\% (CaCO_3) = \frac{1,2}{3} \cdot 100 = 40\%$$

$$\omega\% (MgCO_3) = \frac{1,51}{3} \cdot 100 = 50,3\%$$

Решите задачи

1. Составьте уравнение диссоциации комплексных соединений и запишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов: $K_2[Pt(NO_2)_4]$, $[Ni(NH_3)_4]SO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$. Какие свойства комплексных ионов можно характеризовать по величине их констант нестойкости?
2. Гексацианоферрат (II) калия используют для выделения солей тяжелых металлов из организма животных и человека. Составьте формулу этого соединения и вычислите концентрацию ионов Fe^{2+} в 0,01М растворе соли. Общая константа нестойкости $[Fe(CN)_6]^{4-} = 10^{-24}$.
3. На титрование солей кальция, содержащихся в 10 мл молока, израсходовано 1,34 мл 0,07 н раствора трилона Б. Вычислите концентрацию солей кальция в молоке и массу ионов Ca^{2+} в 1 л молока.
4. Хлорид кальция используется в ветеринарии как кровеостанавливающее средство. К 20 мл раствора хлорида кальция добавили 25 мл 0,2 н раствора трилона Б. На титрование избытка трилона Б израсходовали 9,1 мл 0,01 н раствора сульфата магния. Рассчитайте эквивалентную концентрацию и титр раствора хлорида кальция.
5. Вычислите концентрацию ионов Ag^+ в 0,001н растворе $K[Ag(CN)_2]$ и определите обладает ли этот раствор бактерицидным действием, если нижний предел бактерицидного действия ионов Ag^+ равен 10^{-9} г/л. Константа нестойкости $K_{нест} ([Ag(CN)_2]^{2-}) = 10^{-25}$.
6. Определить молярную концентрацию и титр раствора $Pb(NO_3)_2$, если после прибавления к 20 мл раствора его 40 мл 0,12н раствора трилона Б на обратное титрование последнего затратили 12 мл 0,1н раствора $ZnCl_2$.
7. Раствор солей кальция и магния разбавили водой до 100,0 мл. На титрование аликвоты объемом 20,0 мл с кислотным хром темно-синим (Ca^{2+}, Mg^{2+}) затратили 18,2 мл 0,01н раствора трилона Б, а на титрование такой же пробы с мурексидом (Ca^{2+}) пошло 8,2 мл трилона Б. Определить массовую долю кальция и магния в исходном растворе.
8. На титрование 25 мл раствора $NiCl_2$ израсходовали 15 0,025н раствора трилона Б. Определить концентрацию (г/л) соли никеля в растворе.

Тема 11. «Растворимость. Произведение растворимости. Метод осадительного титрования»

Основные вопросы темы

1. Растворимость. Произведение растворимости.
2. Произведение растворимости и произведение концентраций ионов в ненасыщенных, насыщенных, пересыщенных растворах.
3. Влияние одноименного иона на растворимость труднорастворимых электролитов.
4. Солевой эффект.
5. Дробное осаждение.
6. Связь растворимости веществ с произведением растворимости.
7. Какие требования предъявляют к реакции осаждения в титриметрическом анализе.
8. Назовите наиболее широко применяющиеся методы осадительного титрования.
9. От каких факторов зависит величина скачка титрования на графике осадительного титрования.
10. Какие типы индикаторов используются в титровании по методу осаждения.
11. В чем сущность осадительного титрования по методу Мора? Для определения, каких ионов он используется?
12. На чем основан метод Фольгарда? Какие, ионы могут быть определены с помощью этого метода?
13. Охарактеризуйте метод Фаянса. Какие индикаторы в нем используются?
14. В каких координатах строится кривая титрования в методе осадительного титрования?

Примеры решения задач.

Пример 1. Произведение растворимости PR_{CdS} равно $7,9 \cdot 10^{-27}$. Определите растворимость этого соединения.

Решение: Уравнение диссоциации $CdS \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$

$$PR_{CdS} = [Cd^{2+}][S^{2-}] = 7,9 \cdot 10^{-27}$$

Т.к. $[Cd^{2+}] = [S^{2-}]$, то $[Cd^{2+}]^2 = 7,9 \cdot 10^{-27}$

Откуда $[Cd^{2+}] = \sqrt{7,9 \cdot 10^{-27}} = 8,9 \cdot 10^{-14}$

Так как $[Cd^{2+}] = [CdS]$, то растворимость CdS :

$$S = 8,9 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

Пример 2. Смешали 100 мл 0,01 М раствора $MnCl_2$ и 100 мл 0,001 М раствора Na_2S , (произведение растворимости MnS равно $2,5 \cdot 10^{-10}$). Выпадет ли осадок?

Решение: Так как при смешивании растворов концентрация каждой соли уменьшится в 2 раза, то концентрация S^{2-} – 0,0005 моль/л и концентрация Mn^{2+} – 0,005 моль/л.

Отсюда: $PK_{MnS} = [Mn^{2+}][S^{2-}] = 0,005 \cdot 0,0005 = 25 \cdot 10^{-7} = 2,5 \cdot 10^{-6}$

Так как произведение концентраций ионов в растворе превышает произведение растворимости $PK > PP$, то осадок выпадет.

Пример 3. Рассчитайте массовую долю NaCl в техническом NaCl, если 0,3 г его растворили в воде и довели объем до 100 мл. На титрование 15 мл этого раствора было затрачено 12 мл 0,05 М раствора AgNO₃.

Решение: $C_{HNaCl} \cdot V_{NaCl} = C_{HAgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}$

$$C_{HNaCl} = \frac{C_{HAgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}}{V_{NaCl}} = \frac{12 \cdot 0,05}{15} = 0,04$$

$$T_{NaCl} = \frac{C_H \cdot M_{\Sigma(NaCl)}}{1000} = \frac{0,04 \cdot 58,5}{1000} = 0,0023 \text{ г/мл}$$

$$m(NaCl) = 0,0023 \cdot 100 = 0,23 \text{ г.}$$

$$\omega_{\%}(NaCl) = \frac{0,23 \cdot 100}{0,3} = 76,6 \%$$

Решите задачи

1. Растворимость BaSO₄ равна $1,02 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определите произведение растворимости.
2. В какой последовательности произойдет осаждение BaSO₄ и CaSO₄ из 0,01М растворов BaCl₂ и CaCl₂ при добавлении H₂SO₄, если $PP(BaSO_4) = 1 \cdot 10^{-10}$, а $PP(CaSO_4) = 2,3 \cdot 10^{-5}$.
3. Чему равно $PP(SrSO_4)$, если растворимость SrSO₄ составляет $7,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
4. Как изменится растворимость CuI в 0,01н растворе NaI по сравнению с чистой водой, если $PP(CuI) = 1,0 \cdot 10^{-12}$.
5. Смешали 100 мл 0,002н раствора AgNO₃ и 100 мл 0,002н раствора NaBr. Выпадет ли осадок, если $PP(AgNO_3) = 5,2 \cdot 10^{-13}$.
6. В каком случае скачок титрования будет наибольший, а в каком-наименьший, если раствором AgNO₃ титруют 0,1н растворы KI, KBr, KCl.
7. Рассчитайте массу BaCl₂, содержащегося в 200 мл раствора, если после прибавления к 20 мл этого раствора 35 мл 0,11н раствора AgNO₃, на обратное титрование избытка AgNO₃ израсходовано 20 мл 0,1н раствора NH₄SCN.
8. Рассчитайте массовую долю KCl в техническом KCl, если 1,5 г его растворили в воде и довели объем до 200 мл. На титрование 20 мл этого раствора было затрачено 15 мл 0,1н AgNO₃.

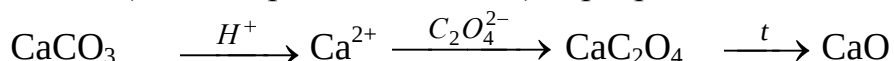
9. Рассчитайте массовую долю серебра в сплаве, если после растворения навески массой 0,3178 г на титрование этого раствора пошло 24,5 мл 0,1н раствора KSCN.
10. Рассчитайте массу хлорида натрия в 2,5 л раствора, на титрование 20,5 мл которого пошло 17,2 мл 0,105н AgNO_3 .

Вопросы к коллоквиуму №2

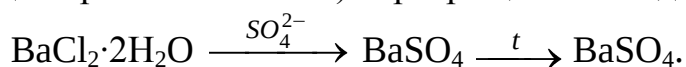
«Химические методы количественного анализа».

1. Что лежит в основе гравиметрического анализа. Методы гравиметрического анализа (осаждение, выделение, отгонка).
2. Отбор средней пробы и взятие навески. Расчет навески анализируемого вещества для кристаллических и аморфных осадков.
3. Основные операции гравиметрического анализа и последовательность их выполнения.
4. Условия образования и свойства аморфных осадков.
5. Условия образования и свойства кристаллических осадков.
6. Правила осаждения аморфных и кристаллических осадков.
7. Требования к осадкам. Выбор осадителя.
8. Образование осадков и их свойства в гравиметрическом анализе.
9. От каких факторов зависит размер и число частиц образующегося осадка.
10. Какими причинами обусловлено загрязнение осадков. Адсорбция. Ожухия. Изоморфизм.
11. Влияние на растворимость осадка pH, одноименных ионов, посторонних электролитов (солевой эффект), комплексообразования.
12. Какие требования предъявляют к осадителю в гравиметрическом анализе.
13. Какие требования предъявляют к осаждаемой и гравиметрической формам.
14. Фильтрование, высушивание и прокаливание осадков.
15. Какие типы реакций используют в объемном титриметрическом анализе, и каким требованиям они должны соответствовать.
16. Общие приемы титрования. Прямое, обратное, косвенное, реверсивное титрование.
17. Точка эквивалентности (Т.Э.) и способы ее определения. Конечная точка титрования (К.Т.Т.).
18. Способы получения титрованных растворов.
19. Сущность метода кислотно-основного титрования. Рабочие титрованные растворы. Ацидиметрия. Алкаиметрия.
20. Индикаторы кислотно-основного титрования. Ионная теория Оствальда. Ионно-хромофорная теория. Интервал перехода и показатель титрования (pT) индикатора.
21. Кривые титрования. Титрование сильных кислот и оснований.
22. Титрование слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой.

23. Титрование смесей кислот. Титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований.
24. Комплексонометрия. Сущность метода. Требования к реакциям комплексообразования.
25. Рабочие титрованные растворы метода комплексонометрии. Комплексоны. Трилон Б.
26. Комплексонометрические индикаторы (металоиндикаторы). Способы комплексонометрического титрования. Кривые титрования.
27. Метод окислительно-восстановительного титрования. Характеристика ОВ-реакций с помощью ОВ-потенциалов. Связь ОВ-потенциалов с свободной энергией и константой равновесия.
28. Индикаторы метода окислительно-восстановительного титрования. Кривые титрования. Способы титрования.
29. Иодометрия. Принцип метода. Приготовление раствора иода и тиосульфата натрия. Индикаторы. Определение окислителей и восстановителей.
30. Осадительное титрование. Сущность метода. Индикаторы. Аргентометрия. Метод Мора. Метод Фольгарда.
31. Определить навеску CaCO_3 для гравиметрического анализа способом осаждения (осадок кристаллический). Превращения в ходе анализа:



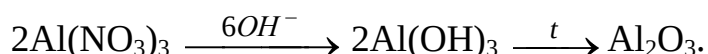
32. Определить навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для гравиметрического анализа методом осаждения (осадок кристаллический). Превращения в ходе анализа:



33. Определить навеску $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ для гравиметрического анализа методом осаждения (осадок аморфный). Превращения в ходе анализа:



34. Определить навеску $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для гравиметрического анализа методом осаждения (осадок аморфный). Превращения в ходе анализа:



35. Определить массовую долю кальция в $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, если по результатам анализа навеска $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составила 0,5113 г, а масса осадка CaSO_4 – 0,3852 г.
36. Определите массовую долю свинца в $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, если по результатам анализа навеска $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ составила 0,4864 г, а масса осадка PbSO_4 – 0,4126 г.
37. Определить массовую долю кальция в $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, если по результатам анализа навеска $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ составила 0,6215 г, а масса осадка CaSO_4 – 0,5198 г.
38. Выпадает осадок BaSO_4 при смешивании равных объемов 0,1 н BaCl_2 и 0,01 н Na_2SO_4 . $PP_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.
39. Выпадет ли осадок хлорида свинца при сливании 100 мл 0,002 н раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 100 мл 0,02 н раствора NaCl . $PP_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.
40. Рассчитайте, какой объем 0,2 н HCl необходим, чтобы оттитровать 150 мл 0,1 н NH_4OH . Чему будет равен рН в точке эквивалентности? ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

41. 200 мл 0,2н раствора KOH титруют 0,1н раствором HCl. Чему будет равно pH титруемого раствора, когда будет оттитровано 70% KOH.
42. 200 мл 0,2н раствора CH_3COOH титруют 0,1н раствором NaOH. Чему будет равно pH титруемого раствора, когда будет оттитровано 40% раствора CH_3COOH . ($K_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).
43. Рассчитать какой объем 0,2н HCN необходим, чтобы оттитровать 200 мл 0,1н KOH. Чему будет равно pH в точке эквивалентности? ($K_{\text{HCN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$).
44. 100 мл 0,1н раствора NH_4OH титруют 0,1н HCl. Чему будет равно pH титруемой смеси, когда будет оттитровано 50% раствора NH_4OH . ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).
45. Рассчитайте, какой объем 0,1н NH_4OH необходим, чтобы оттитровать 200 мл 0,05н раствора HCl. Чему будет равен pH в точке эквивалентности. ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).
46. 100,0 мл 0,1н раствора HCl титруют 0,1н раствором NaOH. Чему будет равно pH титруемого раствора, когда будет оттитровано 50 мл раствора HCl.
47. Для определения содержания CaCO_3 яичную скорлупу массой 0,218 г. растворили в 100 мл 0,5н раствора HCl. На титрование 10 мл полученного раствора израсходовали в среднем 10,43 мл 0,44н раствора NaOH. Рассчитайте массовую долю CaCO_3 в яичной скорлупе.
48. Навеску минерального удобрения доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ массой 3,75 г растворили в 200 мл 0,5н раствора соляной кислоты. На титрование 10,0 мл полученного раствора израсходовано в среднем 9,2мл 0,125н раствора KOH. Вычислите массовую долю $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ в образце удобрения.
49. К 200 мл раствора хлорида железа (II) добавили 30,0 мл 0,2н раствора трилона Б. На титрование избытка трилона затрачено 9,3 мл 0,108н раствора сульфата магния. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр хлорида железа (II) в исходном растворе.
50. 0,55 г препарата NaI растворили в воде и довели объем до 50 мл. К 10 мл полученного раствора добавили 10мл 0,1н AgNO_3 (избыток) и остаток оттитровали 0,05н раствором NH_4SCN , причем на титрование пошло 6 мл. Определить процентное содержание иодида натрия в исследуемом препарате и сделать вывод о возможности использования его в качестве лечебного средства (фармакопейная чистота препарата 99%).
51. Сколько граммов BaCl_2 содержится в 250 мл раствора, если после его прибавления к 25,0 мл его 40 мл 0,102 н раствора AgNO_3 , на обратное титрование израсходовано 15,0 мл 0,098 н раствора NH_4SCN .
52. 1,5 г препарата NaBr растворили в воде и довели объем до 100 мл. На титрование 10,5 мл полученного раствора пошло 12 мл 0,1н раствора AgNO_3 . Можно ли использовать препарат NaBr в лечебных целях, если фармакопейная чистота препарата должна быть не менее 99%.
53. Для определения H_2S в растворе к 25,0 мл раствора его прибавили 50 мл 0,0196 н раствора иода. Избыток не вошедшего в реакцию иода оттитровали 0,0204н раствором тиосульфата натрия, которого пошло 11,0 мл. Сколько граммов H_2S содержится в 1 л исследуемого раствора.

54. 1,7 г кристаллического препарата иода растворили в воде и довели объем до 100 мл. На титрование 10 мл полученного раствора было затрачено 12 мл 0,1н раствора тиосульфата натрия. Определите процентное содержание иода и возможность использования его для лечебных целей, если согласно государственной фармакопее содержание иода в препаратах должно быть не менее 99,5%.
55. Сколько граммов кальция содержится в 250 мл раствора CaCl_2 , если после прибавления к 25,0 мл его 40 мл 0,1н раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и после отделения образовавшегося осадка CaC_2O_4 на титрование оставшегося после реакции $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ пошло 15,0 мл 0,02н раствора KMnO_4 .

Тема 12. «Спектральные (оптические) методы исследования»

Основные вопросы темы

1. Общая характеристика и классификация инструментальных методов анализа.
2. Способы расчета концентрации веществ в инструментальных методах анализа: метод градуировочного графика, метод стандартных растворов, метод добавок.
3. Природа электромагнитного излучения. Основные характеристики и свойства электромагнитного излучения.
4. Какое электромагнитное излучение называют монохроматическим. Как его получают.
5. Основные принципы аналитической спектроскопии. Энергетические переходы в атомах и молекулах. Спектры атомов и молекул.
6. Атомно-эмиссионный спектральный анализ. Принцип метода. Аналитический сигнал и его измерение в эмиссионных спектроскопических методах. Принципиальная схема прибора. Область применения.
7. Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ. Принципы и возможности метода. Область применения. Пламенные фотометры.
8. Вторичное эмиссионное излучение. Причины возникновения и основные закономерности люминисценции. Флуориметрия. Приборы и оборудование. Область применения.
9. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Принцип метода. Аналитический сигнал и его измерение. Область применения. Принципиальная схема прибора.
10. Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ. Спектроскопия в УФ-видимой и ИФ-красной части спектра.
11. Принципы абсорбционной спектрофотометрии. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Отклонения от основного закона светопоглощения.
12. Пропускание и оптическая плотность. Молярный и удельный коэффициент поглощения.

13. Спектрофотометрия и фотоэлектроколориметрия. Приборы и оборудование. Область применения. В чем разница между фотоэлектроколориметром и спектрофотометром.
14. Рентгеноспектральный анализ. Принцип и возможности метода.
15. Нефелометрия и турбидиметрия. Приборы и оборудование. Возможности методов. Область применения.
16. Рефрактометрия. Принцип метода. Область применения.
17. Показатель преломления света. Дисперсия. Рефрактометры.

Примеры решения задач.

Пример 1. Рассчитайте энергию кванта электромагнитного излучения с длиной волны 400 нм.

Решение: Энергия кванта света рассчитывается по формуле $E = h \cdot \nu$, где h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Частота излучения ν рассчитывается по формуле $\nu = \frac{c}{\lambda}$, где c – скорость света, равная $3 \cdot 10^{10}$ см/с. Выражаем длину волны λ в см.
Т. к. $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$, а $1 \text{ см} = 10^{-2} \text{ м}$, то

$$\lambda = \frac{400}{10^7} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см} \quad \nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{4 \cdot 10^{-5}} = 0,75 \cdot 10^{15} \text{ Гц.}$$

Отсюда: $E = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 0,75 \cdot 10^{15} = 4,96 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$

Пример 2. Рассчитайте длину волны и частоту электромагнитного излучения с волновым числом $\bar{\nu} = 1000 \text{ см}^{-1}$.

Решение: Волновое число связано с длиной волны (λ) соотношением

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{1}{10^3} = 10^{-3} \text{ см.}$$

Находим частоту излучения из формулы $\nu = \frac{c}{\lambda}$

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{10^{-3}} = 3 \cdot 10^{13} \text{ Гц.}$$

Пример 3. В 2 мерные колбы объемом по 100 мл внесли по 10 мл сточной воды. В одну колбу добавили стандартный раствор CuSO_4 с $T = 0,001 \text{ г/мл}$. В обе колбы добавили гидроксид аммония, довели до метки и фотометрировали при одинаковых условиях. Оптическая плотность исследуемого раствора (A_x) была равна 0,24, а с добавлением стандарта ($A_{x+ст}$) – 0,36. Определить концентрацию меди в г/л в сточной воде.

Решение: Для определения концентрации исследуемого вещества методом добавок используют формулу: $C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{x+ct} - A_x}$, где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе, $C_{\text{ст}}$ – концентрация стандартного раствора, A_x – оптическая плотность исследуемого раствора, A_{x+ct} – оптическая плотность исследуемого раствора с добавленным стандартом.

$$C_x = 10^{-3} \frac{0,24}{0,36 - 0,24} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

Концентрация в граммах в 1 л раствора $2 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл} \cdot 10^3 \text{ мл} = 2 \text{ г/л}$.

Пример 4. Рассчитайте оптическую плотность раствора с коэффициентом пропускания равным 0,3.

Решение: Оптическая плотность (A) и коэффициент пропускания (T) связаны соотношением: $A = -\lg T = -\lg 0,3 = -(-0,52) = 0,52$.

Решите задачи

1. Какой из видов электромагнитного излучения имеет самую высокую энергию? Самую низкую? Рассчитайте энергию γ -излучения с длиной волны 0,1 нм и энергию ИФ-излучения с длиной волны 1000 нм.
2. Рассчитать энергию и частоту электромагнитного излучения с волновым числом $\bar{\nu} = 20000$.
3. Чему равен коэффициент пропускания и какой процент падающего света поглощается раствором, если оптическая плотность $A = 1$?
4. Коэффициент пропускания T растворов с разными концентрациями одного и того же вещества равны 20%, 60%. Рассчитайте оптическую плотность этих растворов.
5. Рассчитайте приготовление 500 мл стандартного раствора сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащего 5 мг Mg^{2+} в 1 мл раствора.
6. В две колбы объемом 50 мл внесли по 20 мл исследуемого раствора сульфата меди. В одну из них добавили стандартный раствор, содержащий 0,5 мг/мл ионов меди ($C_{\text{ст}}$). В обе колбы добавили раствор аммиака, довели до метки и фотометрировали при равных условиях. Оптическая плотность исследуемого раствора (A_x) составила 0,25, а раствора с добавкой меди (A_{x+ct}) 0,65. Рассчитайте концентрацию ионов меди в исследуемом растворе в мг/мл.
7. Оптическая плотность раствора исследуемого фосфата натрия $A = 0,5$. Для калибровочного графика использовали стандартные растворы фосфата натрия, содержащие 4, 8, 16 мг/мл, которые при фотометрировании имели оптическую плотность соответственно 0,3; 0,6 и 0,12. Постройте калибровочный график и определите молярную концентрацию фосфата натрия в растворе.
8. При фотометрическом исследовании хлорида кальция оптическая плотность стандартного раствора с концентрацией вещества 0,10 моль

- составила 0,25 ($A_{\text{ст}}$), а оптическая плотность исследуемого раствора 0,15 (A_{x}). Рассчитайте массу вещества в 3 л такого раствора.
9. Рассчитайте массу кристаллогидрата $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 7 л стандартного раствора с содержанием 2 мг Zn^{2+} в 1 мл раствора.
10. В две мерные колбы одинакового объема внесли по 5 мл раствора нитрата ртути неизвестной концентрации. В одну из них добавили стандартный раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ концентрации 0,001 моль/л. В обе колбы добавили все необходимые реактивы и фотометрировали. Оптическая плотность исследуемого раствора (A_{x}) составила 0,12, раствора с добавленным стандартом – 0,48. Определите концентрацию нитрата ртути в исследуемом растворе в г/л.
11. При фотометрическом исследовании хлорида кобальта оптическая плотность стандартного раствора с концентрацией вещества 0,2 моль/л составила 0,42 ($A_{\text{ст}}$), а оптическая плотность исследуемого раствора 0,28 (A_{x}). Рассчитайте массу вещества в 2 л такого раствора.

Тема 13. «Хроматографические методы анализа»

Основные вопросы темы

1. Что лежит в основе методов хроматографического анализа? Что такое адсорбция, десорбция, элюция? На чем основан элюентный способ проведения хроматографического анализа?
2. Что понимается под хроматограммой, хроматографическим пиком? Основные характеристики хроматографического пика: высота, ширина, площадь.
3. В чем сущность метода теоретических тарелок. Как рассчитывается количество теоретических тарелок? Высота эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ).
4. Основные хроматографические параметры: время удерживания, удерживаемый объем, коэффициент разрешения.
5. Приборы и оборудование для хроматографического анализа.
6. На чем основана газо-адсорбционная, газо-жидкостная и жидкостная хроматография.
7. Как количественно оцениваются хроматограммы после газовой и жидкостной хроматографии? В чем сущность метода простой нормировки, нормировки с калибровочными коэффициентами, абсолютной калибровки.
8. В чем сущность распределительной хроматографии? Как проводится распределительная хроматография на бумаге? Что такое коэффициент R_f ? Как количественно оценивается бумажная хроматограмма?

9. На чем основана ионообменная хроматография? Как происходит ионный обмен? Что такое коэффициент распределения? Обменная емкость?
10. Как проводится тонкослойная хроматография?
11. Что лежит в основе гель-хроматографии? Какой принцип разделения молекул?
12. На чем основана аффинная хроматография? Почему она называется биоспецифической?

Примеры решения задач.

Пример 1. Ширина основания хроматографического пика (w) этанола равна 12 мм. Время удерживания (t_R) в единицах длины диаграммной ленты – 60 мм. Рассчитать число теоретических тарелок данной колонки.

Решение: Число теоретических тарелок (N) колонки рассчитывается по формуле:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 16 \cdot \left(\frac{60}{12} \right)^2 = 16 \cdot 25 = 400$$

Пример 2. Рассчитайте после хроматографии массовую долю компонентов газовой смеси, состоящей из метана и пропана методом нормировки с калибровочными коэффициентами, если площадь хроматографических пиков составила у пропана и метана соответственно 35 и 84 мм², а калибровочные коэффициенты 0,64 и 0,82.

Решение: В методе нормировки с калибровочными коэффициентами массовая доля компонентов рассчитывается по формуле: $\omega = \frac{S_i \cdot K_i}{\sum S_i \cdot K_i}$, где

S_i – площадь пика, K_i – поправочный коэффициент, зависящий от чувствительности детектора.

Сумма площадей пиков пропана и метана с учетом калибровочных коэффициентов составила: $35 \cdot 0,64 + 84 \cdot 0,82 = 22,4 + 68,88 = 91,28$ мм².

Отсюда: $\omega_{\text{пропана}} = \frac{22,4}{91,28} \cdot 100\% = 24,5\%$

$$\omega_{\text{метана}} = \frac{68,88}{91,28} = 75,5\%.$$

Пример 3. Рассчитайте число теоретических тарелок (N) и высоту эквивалентную теоретической тарелке (H), если время удерживания (t_R) компонента А – 10 минут, ширина пика (w) – 1,2 мин, а длина колонки – 30 см.

Решение: Число теоретических тарелок будет равно:

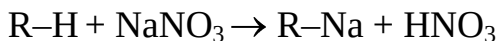
$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 16 \cdot \left(\frac{10}{1,2} \right)^2 = 16 \cdot 69,4 = 1110 \text{ (число тарелок - всегда целое число)}$$

Высота эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ)

$$H = \frac{L}{N} = \frac{300}{1110} = 0,27 \text{ мм.}$$

Пример 4. Взяли 10 мл раствора нитрата натрия и пропустили через хроматографическую колонку с катионитом в форме H^+ -форме. На титрование раствора вышедшего из колонки затратили 12 мл 0,2н раствора NaOH. Рассчитать массу нитрата натрия в 100 мл раствора.

Решение: а) При пропускании нитрата натрия через колонку в H-форме, происходит обмен ионов Na^+ на эквивалентное число ионов H^+ .



б) Определим объем NaOH, затраченный на титрование HNO_3 , вышедшей с колонки после пропускания 100 мл раствора $NaNO_3$. На титрование HNO_3 после пропускания 10 мл $NaNO_3$ затрачено 12 мл NaOH, а после пропускания 100 мл соответственно в 10 раз больше (120 мл)

в) Рассчитаем число моль – эквивалентов NaOH в 120 мл 0,2 н раствора в 1000 мл – 0,2 моль

в 120 мл – x $x = 0,024$ моль

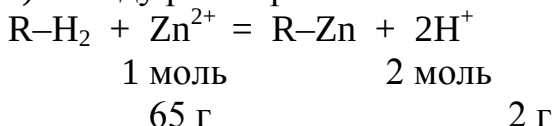
г) Согласно закону эквивалентов: $n_3(NaOH) = n_3(HNO_3) = n_3(NaNO_3) = 0,024$

$m = n_3 \cdot M_3$; $M_3(NaNO_3) = 85$ г/моль;

$m(NaNO_3) = 85 \text{ г/моль} \cdot 0,024 \text{ моль} = 2,04 \text{ г.}$

Пример 5. В 0,1 М раствор хлорида цинка объем 200 мл при определенном значении pH внесли 7,0 г катионита в H^+ -форме. После установления ионного равновесия между раствором и катионитом масса последнего стала равна 7,5 г. Рассчитайте коэффициент распределения ионов Zn^{2+} между катионитом и равновесным раствором.

Решение: а) Между раствором и катионитом устанавливается равновесие:



2 моль ионов водорода (2) г обмениваются на 1 моль ионов Zn^{2+} (65 г). Масса катионита при этом увеличивается на 63 г (65–2). По условиям задачи масса катионита увеличилась на 0,5 г.

б) Рассчитаем массу ионов Zn^{2+} в 200 мл 0,1 М исходного раствора.

в 1000 мл раствора содержится (0,1 · 65) г Zn^{2+}

в 200 мл x г $x = 1,3$ г.

в) Рассчитаем массу ионов Zn^{2+} , поглощенную катионитом.

Если поглощается 65 г Zn^{2+} – на 63 г увеличивается масса катионитов
y – 0,5г

$$y = 0,52 \text{ г}$$

г) Рассчитаем массу ионов Zn^{2+} в равновесном растворе: $1,3 - 0,52 = 0,78 \text{ г}$

д) Рассчитаем коэффициент распределения ионов Zn^{2+} между катионитом и равновесным раствором по формуле:

$$K = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{V_{\text{катионита}}}{V_{\text{раствора}}} = \frac{0,52 \cdot 200}{0,78 \cdot 7} = 19,$$

где m_1 - масса ионов в катионите,

m_2 - масса ионов в равновесном растворе.

Решите задачи

1. Рассчитать массовую долю компонентов газовой смеси, состоящей из пропана, бутана и пентана по результатам газовой хроматографии методом простой нормировки, если площадь хроматографических пиков составила в мм² (пропан-82, бутан-164, пентан-112).
2. Ширина основания хроматографического пика метана равна 15 мм. Число теоретических тарелок для метана на данной колонке равно 1200. Скорость движения диаграмной ленты равно 950 мм/ч. Вычислите время удерживания метана.
3. Рассчитать число теоретических тарелок и высоту эквивалентную теоретической тарелке, если время удерживания компонента А-15 мин, ширина пика 1,8 мин., а длина колонки 45 см.
4. Рассчитать можно ли эффективно разделить компоненты А и В, если время удерживания компонента А-8 мин., компонента В-15 мин., ширина пика компонента А-1,4 мин., а компонента В-2,4 мин.
5. В 0,05н раствор хлорида железа (III) объемом 100 мл при определенном значении рН внесли 5,0 г катионита в H^+ форме. После установления ионного равновесия между раствором и катионитом масса последнего стала равна 5,16 г. Рассчитайте коэффициент распределения ионов Fe^{3+} между катионитом и равновесным раствором.
6. Ширина основания хроматографического пика азота составляет 18 мм. Время удерживания 48 мм. Рассчитайте число теоретических тарелок хроматографической колонки.
7. 15 мл раствора хлорида натрия пропустили через колонку с анионитом в $ОН^-$ -форме. На титрование раствора, вышедшего из колонки затратили 8,5 мл 0,2н раствора HCl . Рассчитайте массу хлорида натрия в 500 мл раствора и составьте схему ионного обмена.
8. Рассчитайте массовую долю компонентов газовой смеси, состоящей из этанола, метанола и нитробензола, если по результатам хроматографии площади пиков составили соответственно 352, 284, 12 мм², а калибровочные коэффициенты 0,6, 0,32 и 0,84.
9. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные :

m , мг	0,2	0,4	0,6	0,8
h , мм	18	37	52	0,68

 Для 0,5 мг исследуемого раствора получили пик высотой 42 мм. Постройте калибровочный график и рассчитайте массовую долю (%) этилового спирта в образце.

10. При разделении катионов Hg^{2+} и Cu^{2+} методом бумажной хроматографии с использованием в качестве подвижной фазы смеси н-бутанола + HCl , получены следующие результаты: расстояния от линии старта до линии подъема фронта растворителя ($h_{\text{р-ля}}$) равно 90 мм; от линии старта до центра пятна, образованного катионом ртути ($h_{\text{Hg}^{2+}}$) – 65 мм; от линии старта до центра пятна, образованного катионом меди ($h_{\text{Cu}^{2+}}$) – 6,5 мм. Рассчитайте коэффициенты подвижности (R_f) и коэффициенты разделения ионов.
11. При разделении методом ТСХ смеси, содержащей 2 компонента (X и Y), была получена хроматограмма, на которой расстояние от линии старта до линии фронта растворителя $h_{\text{р-ля}} = 80$ мм, расстояние от линии старта до центров пятен X и Y соответственно равны $h_X = 25$ мм; $h_Y = 48$ мм. Используемые в качестве свидетелей аминокислоты глицин и цистеин имели подвижность $h_{\text{глицин}} = 24$ мм; $h_{\text{цистеин}} = 49$ мм. Определите природу компонентов X и Y и вычислите их коэффициенты подвижности.

Тема 14. «Электрохимические методы исследования»

Основные вопросы темы

1. Что лежит в основе электрохимических методов. Назовите основные электрохимические методы.
2. Дайте понятия о прямых и косвенных электрохимических методах. Для чего они используются.
3. Электрохимическая ячейка и ее назначение.
4. Уравнение Нерста и его использование.
5. Потенциометрия. Принцип метода. Прямая потенциометрия. Потенциометрическое титрование.
6. Какие электроды называются индикаторными? Электродами сравнения? Привести примеры.
7. Что такое мембранный ионоселективный электрод и для чего он используется? Приведите строение стеклянного электрода.
8. Кондуктометрия. Принцип метода. Возможности использования.
9. В чем сущность прямой кондуктометрии, кондуктометрического титрования.
10. Какой вид имеют кривые кондуктометрического титрования: в зависимости от силы электролита.
11. Законы электролиза. Что такое выход по току?
12. На чем основан электрогравиметрический анализ?
13. На чем основан метод кулонометрии? В чем сущность прямой кулонометрии? Кулонометрического титрования?

Ответьте на вопросы

1. Какие электроды относятся к электродам I рода, какие к электродам II рода?
2. Какой электрод используется в качестве индикаторного при определении pH раствора? Как он устроен?
3. Какие электроды относятся к мембранным ионоселективным?
4. В каких координатах следует строить калибровочный график в методе прямой потенциометрии, чтобы он был линейным?
5. В чем сущность метода потенциометрического титрования?
6. Какая зависимость положена в основу метода прямой кондуктометрии?
7. Что называется удельной электропроводностью? Эквивалентной электропроводностью?
8. На чем основано кондуктометрическое титрование? Какой вид имеет кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием, слабой кислоты сильным основанием?
9. Как влияет на электропроводность концентрация ионов и их подвижность? Температура раствора? Вязкость растворителя и его диэлектрическая проницаемость?
10. Сформулируйте основные законы электролиза. На чем основан электрогравиметрический метод?
11. Что такое электрохимическая поляризация и как она влияет на процесс электролиза?
12. Какие законы положены в основу кулонометрических определений?

Примеры решения задач.

Пример 1. Вычислить потенциал медного электрода, помещенного в раствор нитрата меди, относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, если в 150 см^3 раствора содержится $24,2 \text{ г Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Решение: Стандартный потенциал пары Cu^{2+}/Cu равен $0,345 \text{ В}$, потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода равен $0,201 \text{ В}$. Медный электрод, опущенный в раствор соли меди, является электродом первого рода, его потенциал зависит от природы потенциалоопределяющей пары и концентрации катиона Cu^{2+} (окисленной формы):

$$\varphi = \varphi^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

Концентрацию иона Cu^{2+} определяют из соотношения:

$$C_{\text{н}} (\text{Cu}^{2+}) = C_{\text{н}} (\text{Cu(NO}_3)_2)$$

$$C_{\text{н}} = \frac{m}{M \cdot V}; \quad C_{\text{н}}(\text{Cu}^{2+}) = \frac{24,2}{241,6 \cdot 0,15} = 0,668 \text{ моль/л.}$$

Подставляем значение $C_{\text{н}}(\text{Cu}^{2+})$ в уравнение Нернста:

$$E = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg 0,668 = 0,345 - 0,0051 = 0,340 \text{ В.}$$

Потенциал одного электрода, относительно другого, определяют, как разность потенциалов этих электродов, измеренных относительно нормального водородного. При этом всегда от большей величины отнимают меньшую. Следовательно ЭДС элемента, составленного из медного и насыщенного хлорсеребряного электродов.

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{xc} = 0,340 - 0,201 = 0,139 \text{ В.}$$

Пример 2. Потенциал хингидронного электрода по отношению к нормальному каломельному равен 0,170 В при 20°C. Вычислить pH раствора.

Решение: $pH = -\lg[H^+]$. Потенциал хингидронного электрода (E_x) связан с концентрацией ионов водорода в растворе или pH уравнением:

$$E_x = 0,699 + 0,059 \lg[H^+] = 0,699 - 0,059 pH.$$

Электродвижущая сила элемента, составленного из хингидронного (E_x) и каломельного (E_k) электродов, равна

$$E = E_x - E_k = 0,170 \text{ В.}$$

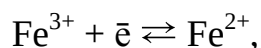
$E_k = 0,282 \text{ В}$ (находят по справочнику). Следовательно,

$$0,170 = 0,699 - 0,059pH - 0,282;$$

$$pH = \frac{0,699 - 0,282 - 0,170}{0,059} = 4,19.$$

Пример 3. Вычислить потенциал платинового электрода, помещенного в раствор $FeSO_4$, на 99% оттитрованного раствором $KMnO_4$.

Решение: Потенциал платинового электрода – электрода третьего рода – определяется природой сопряженной окислительно-восстановительной пары и концентрацией ее окисленной и восстановленной форм. В данном растворе имеется пара



для которой

$$\varphi^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ В}; \varphi = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Поскольку исходный раствор оттитрован на 99%, то $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 99/1 = 99$. Следовательно,

$$E = 0,77 + 0,059 \lg 99 = 0,89 \text{ В.}$$

Решите задачи

1. Вычислить потенциал алюминиевого электрода, помещенного в раствор, содержащий 27 г $AlCl_3$ в 200 см^3 раствора, относительно стандартного водородного электрода.
2. Вычислить потенциал хингидронного электрода, находящегося в растворе кислоты с $pH = 2$, по отношению к стандартному водородному электроду.

3. Чему равен потенциал водородного электрода в 0,1 М растворе хлороводородной (соляной) кислоты?
4. Чему равен потенциал водородного электрода в 0,02 М растворе уксусной кислоты?
5. Платиновый электрод помещен в раствор, содержащий 15,8 г KMnO_4 и 2,23 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 0,5 л раствора; $\text{pH} = 1$. Вычислить его потенциал относительно стандартного водородного электрода.
6. Рассчитать потенциал водородного электрода в 0,05 М растворе NH_4OH , оттитрованном 0,05 М раствором HCl на а) 10%; б) 50%; в) 99,9%; г) 100%; д) 100,1%.

Литература

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В.Н.Алексеев, под ред. П.Г.Атосяна.-5-е изд.-М.:Химия,1973 – 584 с.
2. Барковский, Е.В. Аналитическая химия/Е.В. Барковский. – Мн.: Высшая школа, 2004. – 351 с.
3. Бессеровдородные методы качественного полумикроанализа / под ред. А.П. Крешкова – 2-е изд.-М.:Высшая школа,1979 – 271 с.
4. Коренман, Я.И Практикум по аналитической химии / Я.И. Коренман, Р.П. Лисицкая. – Воронеж, ВГТА, 2002, - 408 с.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Ч.1. Качественный анализ / А.П. Крешков.-М.: Химия, 1970.- 471 с.
6. Логинов Н.Я. и др. Аналитическая химия. М., «Просвещение»,1975.-487 с
7. Тикунова И. В. Практикум по аналитической химии и физико – химическим методам анализа / И.В. Тикунова, Н.А. Шаповалов, А.И. Артеменко.-М.: Высшая школа, 2006.-208с.
8. Цитович И.К. Курс аналитической химии.–СПб., Издательство «Лань», 2004.-496 с.

Таблица 1

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																																																																					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																				
1	IA	H водород 1,00794																																																																			
																			2																																																		
																																				VIIA																																	
2	He гелий 4,0026																																																																				
																		10																																																			
																																			F фтор 18,9984																																		
3	Li литий 6,941	IIA	4	Be бериллий 9,0122													9	O кислород 15,9994	16	S сера 32,066	17	Cl хлор 35,452	18	Ar аргон 39,948																																													
																									11	Na натрий 22,9898	Mg магний 24,305	12	Al алюминий 26,9815	13	Si кремний 28,086	14	P фосфор 30,9738	15	N азот 14,007	7	C углерод 12,011	6	B бор 10,811	5																													
																																									19	K калий 39,0983	Ca кальций 40,078	20	Sc скандий 44,956	21	Ti титан 47,87	22	V ванадий 50,942	23	Cr хром 51,996	24	Mn марганец 54,938	25	Fe железо 55,845	26	Co кобальт 58,933	27	Ni никель 58,693	28	Cu медь 63,546	29	Zn цинк 65,39	30	Ga галлий 69,723	31	Ge германий 72,61	32	As мышьяк 74,972
37	Rb рубидий 85,468	Sr стронций 87,62	38	Y итрий 88,906	39	Zr цирконий 91,224	40	Nb ниобий 92,906	41	Mo молибден 95,94	42	Tc технеций [98]	43	Ru рутений 101,07	44	Rh родий 102,905	45	Pd палладий 106,42	46	Ag серебро 107,868	47	Cd кадмий 112,411	48	In индий 114,82	49	Sn олово 118,71	50	Sb сурьма 121,76	51	Te теллур 127,60	52	I йод 126,904	53	Xe ксенон 131,29																																			
																																			55	Cs цезий 132,905	Ba барий 137,327	56	La лантан 138,906	57*	Hf гафний 178,46	58	Ta тантал 180,948	59	W вольфрам 183,84	60	Re рений 186,207	61	Os осмий 190,23	62	Ir иридий 192,22	63	Pt платина 195,08	64	Au золото 196,967	65	Hg ртуть 200,59	66	Tl таллий 204,383	67	Pb свинец 207,2	68	Bi висмут 208,980	69	Po полоний [209]	70	At астат [210]	71	Rn радон [202]
87	Fr франций [223]	Ra радий [226]	88	Ac актиний [227]	89**	La лантан 138,906	90	Hf гафний 178,46	91	Ta тантал 180,948	92	W вольфрам 183,84	93	Re рений 186,207	94	Os осмий 190,23	95	Ir иридий 192,22	96	Pt платина 195,08	97	Au золото 196,967	98	Hg ртуть 200,59	99	Tl таллий 204,383	100	Pb свинец 207,2	101	Bi висмут 208,980	102	Po полоний [209]	103	At астат [210]																																			
																																			107	Sg сигбогий [266]	108	Bh борий [264]	109	Hs хасений [269]	110	Mt меттневий [268]	111	(Uuu) [272]	112	(Uub) [277]	113	(Uut) [282]	114	(Uuq) [285]	115	(Uuh) [289]	116	(Uuo) [293]	117	(Uus) [294]	118	(Uu) [291]	119	(Uu) [292]	120	(Uu) [293]	121	(Uu) [294]	122	(Uu) [295]	123	(Uu) [296]	124

Таблица 2

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

Анионы	Катионы																
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ag ⁺
OH ⁻		P	P	P	P	M	H	H	H	H	H	-	H	H	H	H	-
F ⁻	P	P	P	P	M	H	H	H	P	P	P	-	M	P	M	M	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	H
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	M	P	P	P	P	H
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P	-	H	P	P	P	-	H
S ²⁻	P	P	P	P	H	M	-	H	H	H	H	H	-	-	H	-	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	M	H	H	H	H	-	-	-	H	-	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	-	-	-	-	-	-	-	-	M
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	-	H
SiO ₃ ²⁻	H	P	P	-	H	H	H	H	H	H	H	-	-	-	H	-	-
HCOO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Электрохимический ряд активности металлов

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Mo Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pt Au

Таблица 3

Константы диссоциации кислот и оснований, К (25°)

Название кислоты	Формула	К
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Бромноватистая	HBrO	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$
Сернистая, K_1	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная, K_1	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$
K_2		$1,3 \cdot 10^{-13}$
Угольная, K_1	$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная (орто), K_1	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-2}$
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$
K_3		$4,2 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Хлорноватистая	HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Циановодородная	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$
Аммиака раствор	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид свинца (II), K_1	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$
K_2		$3,00 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид серебра	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Гидроксид цинка, K_1	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
K_2		$1,5 \cdot 10^{-9}$

Таблица 4

**Стандартные электродные потенциалы φ°
в водных растворах при 25°C**

Электродный процесс	φ° , В
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-$	0,54
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,59
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,955
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	1,69
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,46
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,15

Кафедра химии УО ВГАВМ имени профессора Ф.Я. Беренштейна в ее современном виде сформирована в апреле 1998 года.

Заведующий кафедрой - доцент, кандидат биологических наук В.П. Баран. На кафедре в настоящее время работают также профессор, доктор биологических наук В.М. Холод (возглавлял кафедру до июля 2006 года); доценты, кандидаты биологических наук И.Ю. Постраш, И.В. Котович, Д.В. Елисеев, Л.Н. Громова; доцент, кандидат ветеринарных наук О.П. Позывайло; доцент, кандидат сельскохозяйственных наук И.В. Сучкова; кандидат ветеринарных наук, ассистент Ю.Г. Соболева; старшие преподаватели Н.В. Румянцева, С.Л. Радченко, Т.В. Пипкина, О.В. Господарик; ассистент С.И. Сидорова.

На кафедре ведется преподавание следующих дисциплин: «Общая химия с основами аналитической» (1 ФВМ и 1 ФВМ, НИСПО, 1 ЗИФ и 1 ЗИФ, НИСПО), «Биоорганическая и биологическая химия» (1 и 2 ФВМ; 1 и 2 ФВМ, НИСПО), «Биохимия мяса и молока» (специальность «Ветеринарная санитария и экспертиза»), «Аналитическая химия», «Органический и неорганический синтез», «Физическая и коллоидная химия» (специальность «Ветеринарная фармация»).

Кафедра ведет большую учебно-методическую работу, обеспечивая учебный процесс учебно-методическими пособиями и компьютерными программами. Впервые в Республике Беларусь в 2005 году издано учебное пособие «Клиническая биохимия» (В.М. Холод, А.П. Курдеко).

За последние 6 лет преподавателями кафедры опубликован ряд учебно-методических пособий, среди них «Биохимия гомонов» (И.В. Котович, Н.Ю. Германович); «Биохимия витаминов» (Н.Ю. Германович, Н.В. Румянцева, И.В. Котович, В.П. Баран), «Практикум по общей химии с основами аналитической для студентов заочной формы обучения» (В.М. Холод и др.), «Основы динамической биохимии» (И.В. Котович, В.П. Баран, Н.В. Румянцева), «Общая химия с основами аналитической» (В.М. Холод и др.), «Химия и биология гетерофункциональных соединений» (И.В. Котович, Д.В. Елисеев), «Качественный химический анализ», «Количественный анализ. Химические и инструментальные методы» (В.М. Холод, О.В. Господарик, Т.В. Пипкина).

Сотрудники кафедры активно занимаются научно-исследовательской работой. Область научных исследований - «Биохимическая адаптация обмена веществ растущих и продуктивных животных к новым промышленным технологиям, нарушения метаболизма и способы его коррекции». За последние несколько лет под руководством доктора биологических наук, профессора В.М. Холода на кафедре защищено 9 кандидатских диссертаций (Л.Н. Чернега, И.Ю. Постраш, Н.Ю. Германович, И.В. Котович, Л.Н. Громова, В.П. Баран, Д.Т. Соболев, Ю.Г. Соболева, Н.В. Румянцева).

В.М. Холод является соавтором практического пособия «Методы диагностики болезней животных» (2005 год).

Сотрудниками кафедры изданы «Рекомендации по диагностике и профилактике нарушений обмена железа у крупного рогатого скота» (В.М. Холод, И.Ю. Постраш), 2002 г.; «Методические указания по контролю за состоянием обмена веществ у цыплят-бройлеров» (И.В. Котович, В.П. Баран, В.М. Холод и др.), 2003 г.; «Методические указания для лабораторий ветеринарного контроля и исследовательских биохимических лабораторий» (А.А. Мацинович, А.П. Курдеко, О.П. Позывайло), 2005 г.; «Рекомендации по использованию в диагностике патологии печени гепатоспецифического метаболического профиля сыворотки крови крупного рогатого скота» (В.М. Холод, Ю.Г. Соболева), 2008 г.

При кафедре работает научно-исследовательский студенческий кружок, участники которого регулярно выступают на внутривузовских и международных конференциях. Студенческие команды академии, в подготовке которых активно принимали участие сотрудники кафедры химии, неоднократно побеждали и занимали призовые места в международных олимпиадах по биологии и химии.

Витебская ордена «Знак Почета» государственная академия ветеринарной медицины (до 01.10.1994 года - Витебский «Знак Почета» ветеринарный институт имени Октябрьской революции) была открыта в ноябре 1924 года и является одним из ведущих аграрных вузов страны. За время своего существования ВУЗ обучил и направил на производство свыше 40 тысяч специалистов.

Основными учебными подразделениями академии являются факультеты ветеринарной медицины, биотехнологический, заочного обучения, повышения квалификации, довузовской подготовки, аграрный колледж и филиалы в гг. Речица и Пинск. В академии работает центральная научно-исследовательская лаборатория, научно-исследовательский институт прикладной ветеринарии и биотехнологии, лаборатория информационной технологии.

Учебный процесс в академии обеспечивают более 300 преподавателей. Среди них 7 академиков и членов-корреспондентов Национальной академии наук Беларуси и ряда зарубежных академий, 25 докторов наук, профессоров, более чем две трети преподавателей имеют ученую степень кандидатов наук. При академии открыты аспирантура и докторантура по ветеринарным, сельскохозяйственным и биологическим специальностям, работают советы по защите диссертаций на получение ученой степени доктора и кандидата наук по пяти научным специальностям.

Ведущим подразделением академии является факультет ветеринарной медицины, в который входят 18 кафедр, 6 клиник, виварий, ветеринарная лечебница с учебными классами в деревне Подберезье и учебная база на Витебском мясокомбинате. На факультете открыты специализации по ветеринарной бактериологии и вирусологии, ветеринарной гинекологии и биотехнологии размножения животных, болезням птиц, болезням свиней.

С 2008 года в академии начата подготовка по специальностям «Ветеринарная фармация» и «Ветеринарная санитария и экспертиза» с получением квалификации «провизор ветеринарной медицины» и «ветеринарно-санитарный врач» соответственно.

В состав биотехнологического факультета входят 10 кафедр. Его производственной основой являются базовые хозяйства, племпредприятия области, животноводческие комплексы. На факультете открыты специализации по племенному делу и птицеводству.

В 1959 году был открыт факультет заочного обучения, который включает ветеринарное и зооинженерное отделения, на котором было подготовлено свыше 6000 специалистов сельского хозяйства с высшим образованием.

С 1966 года в академии работает факультет повышения квалификации и переподготовки кадров. Основной его задачей является повышение квалификации и переподготовки специалистов ветеринарного и зоотехнического профиля. Учебные планы содержат новейшие достижения ветеринарной и зоотехнической науки, что позволяет направить учебный процесс на изучение оптимальных вариантов развития животноводства.

Студенты проживают и обучаются в академическом городке, расположенном в центре Витебска. Это компактный блок из 7 общежитий, учебных корпусов, клиник и лабораторий, большого спортивного комплекса, дома культуры, столовой, студенческого кафе и профилактория для оздоровления студентов.

В академии интенсивно развивается учебно-материальная база. Вступил в строй новый учебно-лабораторный корпус, библиотека комплектуется учебной и художественной литературой, кафедры академии пополняются новым современным учебным и научным оборудованием.

Учебное издание

Холод Валерий Михайлович,
Пипкина Татьяна Владимировна,
Господарик Ольга Викторовна

Задание
для самостоятельной работы студентов
по аналитической химии

Учебно-методическое пособие

Ответственный за выпуск В. П. Баран
Технический редактор Р. И. Тихонова
Компьютерный набор и верстка О.В. Господарик
Корректор Л. С. Пименова

Подписано в печать Формат 60 x 90 1/16. Бумага писчая.

Гарнитура Times New Roman. Ризография.

Усл. п. л. 3,5. Усл. изд. л. 2,48. Тираж 100 экз. Заказ №

Издатель и полиграфическое исполнение УО «Витебская ордена «Знак Почета»
государственная академия ветеринарной медицины»

ЛИ №: 023300/0133019 от 16.03.2009 г
210026, г. Витебск, ул. 1-ая Доватора 7/11.
тел. 8(0212) 35-99-82