

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

Химическое отделение

## **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Общая структура и программа курса,  
материалы для самостоятельной работы студентов**

Курс 2-й, III семестр

Учебно-методический комплекс

Новосибирск

2012

Пособие содержит программу лекционного курса, правила модульной системы и способ расчета индивидуального кумулятивного индекса успеваемости (ИКИ) студента, программу практикума, материалы для самостоятельной работы студентов: контрольные вопросы по отдельным разделам курса, варианты контрольных и экзаменационных работ, образец ведения лабораторного журнала, указания по расчету и представлению результатов, рекомендации по расчету равновесий в аналитической химии и примеры решения задач. Учебно-методический комплекс предназначен для студентов II курса факультета естественных наук, специальность «химия».

Составители:

канд. хим. наук, доц. Е. А. Притчина, д-р. хим. наук, проф.  
Л. Г. Лавренова, д-р. хим. наук, проф. И. В. Миронов, канд. хим.  
наук, доц. Т. Д. Федотова, канд. хим. наук, доц. Е. И. Берус

Рецензент:

д-р. хим. наук, проф. С. В. Коренев

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

© Новосибирский государственный  
университет, 2012

## ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

В преподавании курса «Аналитическая химия» используется модульная система, по результатам выполнения которой рассчитывается индивидуальный кумулятивный индекс (ИКИ) успеваемости студента. Данная система позволяет студенту проявить максимальную самостоятельность и инициативность в учебном процессе, а преподавателям – объективно оценить знания студента.

Работа в рамках системы ИКИ стимулирует студента находить оптимальный путь формирования собственного рейтинга, приучает его к самостоятельной работе с учебными пособиями, монографиями и справочной литературой по аналитической химии, а также к оптимальной организации работы в аналитическом практикуме. Все это, в конечном итоге, позволяет достичь желаемого профессионального уровня. Успешная работа по предлагаемой системе предполагает интенсивное сотрудничество преподавателей и студентов, которые должны четко представлять заданные «правила игры» и действовать в соответствии с ними.

Программа курса состоит из трех модулей и содержит ряд ключевых понятий, которые должны быть четко усвоены студентом, что возможно лишь при выполнении всех видов учебной работы.

Курс «Аналитическая химия» включает:

- 1) лекции и консультации лектора;
- 2) контрольные экспериментальные задачи (КЗ) – 12;
- 3) контрольные вопросы к разделам модуля (КВ) – 12;
- 4) домашние задания (ДЗ) – 3;
- 5) домашние контрольные задания (ДКЗ) – 3;
- 6) коллоквиумы – 3;
- 7) контрольные работы (КР) – 3;
- 8) курсовую работу;

- 9) зачет;
- 10) экзамен.

На лекциях рассматриваются теоретические основы классических методов аналитической химии и даются принципиальные установки по их практическому применению, что в дальнейшем помогает студентам осмысленно и грамотно выполнять контрольные экспериментальные задачи и курсовую работу.

Домашние задания сводятся к самостоятельному изучению по рекомендованным учебникам вопросов, связанных с планированием и техникой выполнения аналитических определений.

Домашние контрольные задания включают расчетные задачи по разделам модулей. После проверки домашнего контрольного задания преподаватель проводит коллоквиум в устной или письменной форме, где проверяет усвоение теоретического материала по данному модулю и самостоятельность при решении расчетных задач.

Для детального изучения материала, сдачи коллоквиума, подготовки к контрольным работам и экзамену студентам предлагаются контрольные вопросы по отдельным разделам модулей.

По окончании модуля лектор проводит консультацию по предстоящей контрольной работе. Индивидуальная работа со студентом проводится преподавателем, ведущим практические занятия. Контрольные работы и экзамен проводятся в письменном виде. Зачет проставляется при условии выполнения учебного плана, чему соответствует определенная сумма баллов.

Дисциплина «Аналитическая химия» является частью химического цикла основной образовательной программы (ООП) по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ». Дисциплина реализуется на факультете естественных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» кафедрой аналитической химии.

Содержание дисциплины включает рассмотрение следующих разделов: сложные химические равновесия, лежащие в основе качественного и количественного химического анализа; выбор метода и методики анализа, способ отбора пробы и ее подготовки к анализу; метрологические основы обработки результатов химического анализа.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций (ОК): ОК-5, ОК-6, ОК-7, ОК-9, ОК-14, ОК-15 и профессиональных компетенций (ПК): ПК-1, ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9.

Преподавание дисциплины включает следующие формы организации учебного процесса: лекции, контрольные экспериментальные задачи, домашние задания, контрольные вопросы, домашние контрольные задания, коллоквиумы, контрольные работы, курсовую работу, консультации, зачет, экзамен, самостоятельную работу.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля.

**Текущий контроль.** Преподавание дисциплины ведется по модульной системе. Программа курса состоит из трех модулей, по результатам выполнения которых рассчитывается ИКИ студента. Выполнение каждого модуля подразумевает как теоретическое изучение материала, так и экспериментальную работу в практикуме. ИКИ студента складывается из баллов, полученных при выполнении 12 контрольных задач и курсовой работы, трех домашних контрольных заданий и коллоквиумов, трех контрольных работ. При прохождении каждой контрольной точки студент получает определенное число баллов и, как и преподаватель, имеет возможность оценить свой рейтинг в текущий момент. Кроме того, преподаватель оценивает готовность студента к выполнению каждой экспериментальной работы. Выполнение контрольных экспериментальных задач, контрольных работ, домашних контрольных заданий и коллоквиумов является обязательным для всех студентов. Результаты текущего

контроля служат основанием для выставления оценок в ведомости контрольных недель на факультете. К концу семестра студенты имеют некоторую сумму баллов, которая при преодолении заранее определенного барьера (см. с. 26) позволяет получить зачет и итоговую оценку «хорошо» и «отлично» по курсу без экзамена. Студенты, пропустившие контрольную работу или не набравшие необходимую сумму баллов, не могут получить оценку по итогам семестра и обязательно должны сдавать экзамен.

**Итоговый контроль.** Для контроля усвоения дисциплины учебным планом предусмотрен зачет и экзамен. Экзамен проводится в письменном виде и включает теоретические вопросы и расчетные задачи по всему курсу. Экзамен проводится только для студентов, которые не получили оценки «хорошо» и «отлично» по результатам семестра и желающих повысить оценку с «4» на «5». Если баллы, полученные студентом на экзамене, превышают заранее определенный порог (см. с. 26), то они прибавляются к баллам, заработанным в семестре. Итоговая оценка по курсу выставляется в соответствии с заранее определенными критериями (см. с. 26). Переэкзаменовка проводится только для студентов с оценкой «неудовлетворительно». Вопрос повышения оценки (с «3» или «4») подразумевает повторную сдачу экзамена не ранее, чем через год.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 6,5 зачетных единиц, 234 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 28 лекционных часов, 108 часов лабораторных работ, 32 часа прохождения контрольных точек в течение семестра (включая решение домашних контрольных заданий и сдачу коллоквиумов), а также 66 часов самостоятельной работы студентов.

## **1. ЦЕЛИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ**

Дисциплина «Аналитическая химия» предназначена для ознакомления студентов с основополагающими принципами предмета. Основной целью освоения дисциплины является формирование у студентов системы теоретических понятий и категорий в области

аналитической химии и ее прикладных аспектов, овладение навыками выполнения химического анализа. Проблематика аналитической химии представлена в курсе в широком научном контексте, охватывающем принципиальные моменты общих вопросов аналитической химии, теории сложных химических равновесий и метрологических основ химического анализа.

Для достижения поставленной цели выделяются задачи курса, которые состоят в овладении студентами основами теории аналитической химии и ознакомлении со всеми стадиями аналитического процесса. Изучение теоретических вопросов аналитической химии сопровождается выполнением лабораторных работ и самостоятельной работой студентов по решению индивидуальных заданий на расчет гетерогенных и гомогенных равновесий, построение кривых титрования различных типов, вычисление результатов химического анализа, их статистическую обработку и правильное представление.

## **2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ООП**

Дисциплина «Аналитическая химия» является частью химического цикла ООП, базовая часть (общеобразовательные дисциплины) по направлению «020100 ХИМИЯ», уровень подготовки – бакалавр.

Дисциплина «Аналитическая химия» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- физическая химия (строение и свойства атомов, природа химической связи, понятие о кинетике и термодинамике химических реакций в растворах, основные законы, используемые для расчета ионных равновесий);
- неорганическая химия (строение и химические свойства основных простых веществ и химических соединений);
- органическая химия (строение и химические свойства основных классов органических соединений);

- основы компьютерной грамотности (навыки обращения с персональным компьютером).

Знания, полученные в ходе освоения дисциплины «Аналитическая химия», используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа;

- органическая химия;
- координационная химия;
- строение вещества;
- химическая термодинамика;
- химическая кинетика;
- сложные равновесия в растворах;
- дополнительные главы аналитической химии;
- метрологические основы химического анализа;
- методы разделения и концентрирования;
- современные методы хроматографического анализа;
- аналитическая химия объектов окружающей среды

### **3. КОМПЕТЕНЦИИ ОБУЧАЮЩЕГОСЯ, ФОРМИРУЮЩИЕСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

#### **Общекультурные компетенции:**

- умеет логически верно, аргументировано и ясно строить устную и письменную речь (ОК-5);

- использует основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применяет методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ОК-6);



- умеет работать с компьютером на уровне пользователя и способен применять навыки работы с компьютерами как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности (ОК-7);
- владеет основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, имеет навыки работы с компьютером как средством управления информацией (ОК-9);
- умеет работать в коллективе, готов к сотрудничеству с коллегами, способен к разрешению конфликтов и социальной адаптации (ОК-14);
- обладает способностью в условиях развития науки и техники к критической переоценке накопленного опыта и творческому анализу своих возможностей (ОК-15).

### **Профессиональные компетенции:**

- понимает сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности (ПК-1);
- владеет основами теории фундаментальных разделов химии (неорганической, аналитической, органической, физической, биохимии, химической технологии) (ПК-2);
- обладает способностью применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3);
- обладает навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-4);
- обладает навыками работы на современных приборах и оборудовании при проведении химических экспериментов (ПК-6);
- имеет опыт работы на современном стандартном оборудовании, применяемом в аналитических и физико-химических исследованиях (ПК-7);

- владеет методами регистрации и обработки результатов химических экспериментов (ПК-8);
- владеет методами безопасной работы в химической лаборатории и обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств, способностью проводить оценку возможных рисков (ПК-9);

**В результате освоения дисциплины обучающийся должен:**

- понимать роль химического анализа и знать место аналитической химии в системе наук;
- знать основные понятия аналитической химии: аналитический сигнал, аналитическая реакция, избирательность и достоверность аналитической реакции;
- владеть теоретическими основами методов разделения: осаждения, экстракции, хроматографии;
- знать теоретические основы методов химического анализа: гравиметрии и титриметрии;
- уметь рассчитывать ионные равновесия в растворах, лежащие в основе таких методов разделения и количественного определения, как осадительные, экстракционные, хроматографические, кислотно-основные, комплексообразовательные, окислительно-восстановительные, что является необходимым при выборе подходящих условий проведения анализа;
- владеть метрологическими основами анализа,
- владеть методологией выбора метода и методики анализа;
- знать и уметь реализовывать на практике все стадии аналитического процесса, начиная с отбора пробы и заканчивая расчетом и грамотным представлением результатов анализа.

#### 4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Общая трудоемкость дисциплины составляет 6,5 зачетных единиц, 234 академических часа.

№ п/п	Раздел дисциплины	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)						Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра) Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			Лекции	Лабораторные работы	Домашние задания	Контрольные работы	Самостоятельная работа	Зачет	
1.1	Аналитическая химия, ее задачи и методы	1	1	-	0,5		0,5		Домашнее задание
1.2	Основные законы расчета ионных равновесий	1	0,5	-	0,5		0,5		Домашнее задание
1.3	Осаждение как метод разделения	2	3	6	2		6		Домашнее задание Контрольная задача 1
1.4	Экстракция как метод разделения	3	4	6	2		6		Домашнее задание Контрольная задача 2
1.5	Хроматография как метод разделения	3	2	-	0,5		1		Домашнее задание
1.6	Метрологические основы химического анализа	4	2	-	1		1		Домашнее задание

1.7	Гравиметрический анализ	4-6	1	18	0,5	3	1			Домашнее задание Контрольные задачи 3, 4 Коллоквиум 1 <b>Контрольная работа</b>
2.1	Титриметрические методы анализа	7	0,5	-	0,5		1			Домашнее задание
2.2	Кислотно-основное титрование	7-9	5	18	3	4	10			Домашнее задание Контрольные задачи 5-7 Коллоквиум 2 <b>Контрольная работа</b>
3.1	Комплексонометрическое титрование	10	3	6	1		3			Домашнее задание Контрольная задача 8
3.2	Окислительно-восстановительное титрование	11-13	4	18	2		6			Домашнее задание Контрольные задачи 9-11
3.3	Осадительное титрование	14	2	6	0,5		1			Домашнее задание Контрольная задача 12
3.4	Анализ реальных объектов	15-18		24	1	4	1	1		Домашнее задание Защита курсовой работы Коллоквиум 3 <b>Контрольная работа</b> <b>Зачет</b>
							34	1	4	<b>Экзамен</b>
Итого по курсу:			28	102	15	11	73	1	4	

## ПРОГРАММА КУРСА ЛЕКЦИЙ

### **Модуль 1. Методы разделения и химической идентификации. Метрологические основы химического анализа. Гравиметрические методы анализа**

#### **1.1. Аналитическая химия, ее задачи и методы**

Аналитическая химия как наука о методах анализа вещества, ее место в системе наук. Аналитическая химия как служба. Идентификация и определение, общность этих направлений. Химические, физико-химические, физические и биологические методы анализа. Виды анализа: элементный, функциональный, изотопный, вещественный, фазовый. Классификация методов анализа по количеству определяемого вещества.

Аналитический сигнал. Признаки аналитической реакции. Категории избирательности аналитических реакций. Предел обнаружения. Органические реагенты. Мешающее влияние и способы его устранения: разделение, маскирование. Дробный и систематический анализ. Аналитические группы элементов в сероводородной схеме анализа.

Анализ реальных объектов. Пробоотбор и пробоподготовка. Представительность пробы. Факторы, определяющие постановку аналитической задачи: уровень содержания компонента, требуемая точность, экспрессность анализа, его стоимость. Метод и методика анализа. Основные этапы анализа.

#### **1.2. Основные законы, используемые при расчете химических равновесий**

Закон действующих масс, условие материального баланса и принцип электронейтральности.

Термодинамические и концентрационные константы химических равновесий. Ионная сила растворов. Коэффициенты активности ионов и способы их вычисления.

Ступенчатая ( $K$ ) и полная ( $\beta$ ) константы комплексообразования. Константы кислотной ( $K_a$ ) и основной ( $K_b$ ) ионизации, константы протонирования ( $K_H$ ,  $\beta_H$ ). Функция закомплексованности ( $\Phi$ ). Расчет долей форм ( $\alpha_i$ ).

### 1.3. Осаждение как метод разделения

Взаимосвязь между молярной растворимостью ( $s$ ), собственной растворимостью ( $s_0$ ) и произведением растворимости ( $K_s$ ). Влияние на растворимость посторонних ионов. Растворимость осадка в его насыщенном растворе в отсутствие и в присутствии одноименных ионов.

Принципы вычислений растворимости при наличии конкурирующих равновесий. Расчет растворимости при заданной концентрации ионов водорода, в присутствии постороннего комплексообразователя, в избытке осадителя, обладающего комплексообразующими свойствами. Минимальная растворимость осадков.

Дробное осаждение. Критерии количественного разделения.

### 1.4. Экстракция как метод разделения

Количественные характеристики экстракционных равновесий: константа ( $K_D$ ) и коэффициент ( $D$ ) распределения, константа экстракции ( $K_{ex}$ ), фактор (степень) извлечения вещества при  $n$ -кратной экстракции ( $R_n$ ). Критерии количественного разделения, коэффициент разделения ( $K_{B/A}$ ) и фактор обогащения ( $S_{B/A}$ ).

Типы экстракционных систем: физическое распределение и распределение, сопровождающееся химическими процессами.

Катионообменная экстракция. Распределение экстракционного реагента. Экстракция органическими кислотами. Экстракция внутримолекулярных соединений (незаряженных хелатов) и координационно ненасыщенных хелатов. Уравнения экстракции. Факторы, влияющие на величины констант экстракции и значения коэффициентов распределения металлов.  $pH$  полужатракции. Использование обменных реакций в аналитической практике.

Анионообменная экстракция. Уравнение экстракции. Факторы, влияющие на коэффициент распределения металлов.

Экстракция несольватированных ионных ассоциатов: уравнение экстракции, коэффициент распределения металла.

Экстракция нейтральными экстрагентами. Экстракция комплексных металлосодержащих кислот: уравнение экстракции, факторы, влияющие на коэффициент распределения металла. Зависимость состава ассоциата от основности экстрагента. Координационная экстракция: уравнение экстракции, факторы, влияющие на распределение металлов. Экстракция макроциклическими экстрагентами.

### **1.5. Хроматография как метод разделения, идентификации и количественного определения**

Связь хроматографии с другими методами разделения. Классификации хроматографических методов анализа. Молекулярная и хемосорбционная хроматографии. Колоночная и плоскостная хроматографии. Внутренние и внешние хроматограммы.

Коэффициент распределения компонента между неподвижной и подвижной фазами. Основное уравнение равновесной хроматографии. Параметры хроматограмм: мертвое время ( $t_M$ ), общее ( $t_R$ ) и исправленное ( $t_R'$ ) время удерживания компонента, коэффициент емкости ( $k'$ ) и коэффициент селективности ( $\alpha$ ) колонки, относительная скорость движения компонента ( $R_f$ ) в плоскостной хроматографии. Хроматограмма и ее использование для идентификации и количественного определения компонентов.

Зависимость ширины хроматографического пика от эффективности колонки. Теория теоретических тарелок: высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), число теоретических тарелок. Кинетическая теория: зависимость ВЭТТ от линейной скорости потока, вклад вихревой и продольной диффузии, массопереноса в подвижной и неподвижной фазах в ВЭТТ. Оптимальные ВЭТТ и линейная скорость потока. Разрешение ( $R_s$ ) как характеристика разделения пиков.

Сущность метода ионообменной хроматографии. Иониты. Уравнение ионного обмена на катионитах и ионитах. Использование ионообменной хроматографии в количественном анализе.

### **1.6. Метрологические основы химического анализа**

Основные метрологические характеристики метода анализа: погрешность (случайная, систематическая, абсолютная, относительная); правильность, прецизионность (сходимость, воспроизводимость). Точность анализа. Способы выявления и устранения систематических погрешностей. Стандартные образцы и их использование. Переведение систематических погрешностей в разряд случайных (релятивизация и рандомизация).

Статистическая обработка результатов измерений. Построение гистограмм. Закон нормального распределения случайных ошибок. Среднее и дисперсия генеральной совокупности. Доверительная вероятность и доверительный интервал. Среднее и стандартное отклонение ограниченной выборки. Критерий Стьюдента. Необходимое число параллельных определений. Методы оценки правильности. Прوماхи. Исключение данных. Сравнение средних и дисперсий двух независимых экспериментов.

Значащие цифры. Закон распространения погрешностей при вычислениях. Представление результатов анализа.

### **1.7. Гравиметрические методы анализа**

Гравиметрия как абсолютный метод анализа. Осаждаемая и весовая формы, требования, предъявляемые к ним. Гравиметрический фактор. Расчеты в гравиметрии. Расчет минимально допустимой массы определяемого компонента. Применение гравиметрического метода анализа.

Механизм образования осадка. Пересыщение, центры кристаллизации и рост частиц. Кристаллические и аморфные осадки. Старение осадков. Виды загрязнений осадков. Совместное осаждение,



соосаждение и послеосаждение. Условия аналитического осаждения. Гомогенное осаждение.

## **Модуль 2. Введение в титриметрические методы анализа. Кислотно-основные равновесия в водных растворах. Кислотно-основное титрование**

### **2.1 Введение в титриметрические методы анализа**

Общая характеристика титриметрии. Требования к реакциям, применяемым в титриметрии. Кривые титрования. Доля титрования. Эквивалентная и конечная точки титрования. Титранты и индикаторы. Первичные и вторичные стандарты. Принципы расчетов в титриметрии. Эквивалентная и молярная массы. Прямое, обратное, вытеснительное (заместительное) и косвенное титрование.

### **2.2 Кислотно-основные равновесия в водных растворах. Кислотно-основное титрование**

Теория Бренстеда-Лоури. Расчет долей форм ( $\alpha_i$ ) и функции Бьеррума ( $\bar{n}_H$ ). Способы вычисления  $pH$  различных кислотно-основных систем: сильных кислот и оснований, слабых кислот и оснований, смесей слабых кислот и сопряженных с ними оснований. Буферные растворы и их свойства, буферная емкость.

Сложные кислотно-основные системы: смеси сильных и слабых кислот, смеси сильных и слабых оснований, многоосновные кислоты, многокислотные основания, амфолиты. Простейшие аминокислоты, изоэлектрическая точка.

Кривые титрования сильных и слабых кислот (оснований), многоосновных кислот (многокислотных оснований), смесей сильных и слабых кислот (оснований), амфолитов. Кислотно-основные индикаторы. Погрешности определения, связанные с индикатором. Применение кислотно-основного титрования.

## **Модуль 3. Реакции комплексообразования, окисления-восстановления и осаждения в анализе. Комплексонометрическое, окислительно-восстановительное и осадительное титрование**

### **3.1 Реакции комплексообразования в анализе. Комплексонометрическое титрование**

Применение реакций комплексообразования в аналитической химии. Функции образования (Бьеррума,  $\bar{n}_L$ ). Расчет долей комплексных форм. Способы графического представления равновесий комплексообразования.

Комплексо- и комплексонометрия. Общие характеристики ЭДТА как титранта. Условные константы комплексообразования ( $\beta'$ ,  $\beta''$ ). Выбор оптимальных условий титрования. Селективное титрование.

Кривые комплексонометрического титрования. Металлохромные индикаторы, принципы их выбора. Индикаторные погрешности. Применение комплексонометрического титрования.

### **3.2 Окислительно-восстановительные реакции в анализе. Окислительно-восстановительное титрование**

Электродный потенциал окислительно-восстановительной пары. Уравнение Нернста и его применимость. Стандартный и формальный электродные потенциалы. Влияние на формальный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары конкурирующих равновесий: комплексообразования, осаждения. Зависимость формального электродного потенциала от  $pH$  среды. Расчет константы равновесия окислительно-восстановительной реакции.

Кривые окислительно-восстановительного титрования. Особые точки кривых титрования. Кривые титрования смесей. Индикация конечной точки в окислительно-восстановительном титровании. Погрешности определения, связанные с индикатором.

Применение окислительно-восстановительного титрования. Методы окислительно-восстановительного титрования: перманганато-

метрия, цериметрия, дихроматометрия, иодометрия и иодиметрия, броматометрия, бромометрия.

### **3.3. Осадительное титрование**

Методы осадительного титрования. Построение кривых аргентометрического титрования. Кривые титрования смесей. Способы обнаружения конечной точки титрования, индикаторы. Погрешности определения, связанные с индикатором. Метод Мора, Фольгарда и Фаянса. Применение метода осадительного титрования.

## **5. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

Виды/формы образовательных технологий. Отличительной особенностью курса является применение в нем модульно-рейтинговой системы, при реализации которой постоянно контролируется уровень знаний студента. Наличие обязательных для итоговой аттестации контрольных точек заставляет студента работать в течение всего семестра. Для того чтобы заинтересовать студента в подготовке к каждому занятию, практические занятия начинаются с краткого опроса, по результатам которого студент может быть не допущен к выполнению контрольной задачи, что, в свою очередь, влияет на итоговую оценку студента. Обратная связь обеспечивается тем, что лектор ведет занятия, как минимум, в одной из подгрупп, и может оперативно скорректировать лекционный курс в зависимости от результатов, полученных при прохождении контрольных точек.

Важной формой обучения являются домашние контрольные задания, индивидуальные для каждого студента. После проверки домашнего контрольного задания преподаватель проводит обсуждение по результатам его выполнения в форме беседы со студентом, в которую при желании может вмешиваться любой студент. Усвоение теоретического материала по данному модулю проверяется на коллоквиуме, который может проводиться в устной или письменной форме. Кроме того, студент может получить у преподавателя и лек-

тора ответы на все интересующие его вопросы по предмету. Таким образом, на занятиях реализуется интерактивная форма обучения.

Практикум по аналитической химии содержит контрольные задачи по всем основным разделам теоретического курса и выполняется в лабораториях кафедры аналитической химии. Во время приема выполненной практической работы студент должен объяснить свои выводы о качественном и/или количественном составе аналита, при этом привлекаются теоретические знания по соответствующим разделам лекционного курса.

Практикум по аналитической химии завершается выполнением курсовой работы. Объектами анализа в курсовых работах являются реальные объекты: неорганические и органические кислоты, основания, соли, фармацевтические препараты, природные воды. Таким образом, выполнение курсовой работы является проверкой полученных в аналитическом практикуме навыков по проведению количественного химического анализа, расчету результатов анализа, их обработке и корректному представлению. Для сдачи курсовой работы и получения допуска к ее защите преподавателю предоставляется отдельный отчет, оформленный по определенным правилам: титульный лист, введение, экспериментальная часть, обсуждение результатов, список литературы. Кроме используемой методики анализа данного объекта, в отчете должны быть кратко описаны 2–3 альтернативных методики и их сравнение с используемой. Обязательно описание свойств объекта анализа, которые лежат в основе приводимых методик. Защита курсовой работы проводится на последнем занятии подгруппы, вопросы задает как преподаватель, так и студенты. При оценке курсовой работы учитывается правильность и воспроизводимость результата анализа, качество представленного отчета, умение кратко и понятно изложить материал и ответить на вопросы.

Следует отметить, что практически все преподаватели, участвующие в преподавании курса «Аналитическая химия», являются профессиональными исследователями в области аналитической хи-

мии. Преподаватели, ведущие курс, регулярно готовят и издают учебно-методические пособия по различным разделам курса.

Неким отдаленным продолжением курса «Аналитическая химия» является факультативный курс «Горячие точки в химии».

## **6. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ. ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ УСПЕВАЕМОСТИ, ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ПО ИТОГАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ**

При прохождении курса «Аналитическая химия» студенты работают по системе ИКИ (индивидуальный кумулятивный индекс). Данная система предусматривает прохождение контрольных точек: контрольные задачи, контрольные работы, домашние контрольные задания и коллоквиумы, которые оцениваются баллами. Система составлена таким образом, что текущий контроль охватывает все разделы курса. Поэтому итоговая аттестация не предусматривает обязательного итогового экзамена – оценку за курс «хорошо» и «отлично» можно получить автоматически, набрав соответствующее количество баллов в семестре. Студент, не получивший достаточного количества баллов или желающий повысить оценку, сдает письменный экзамен, который проводится во время экзаменационной сессии.

Контрольные точки являются обязательными, их прохождение – необходимое условие для получения зачета и оценки по результатам семестра (без экзамена). Каждая контрольная точка должна быть пройдена в строго установленный срок, который указывается в календарном плане. Практическая работа считается выполненной, если ее оценка составляет не менее 60 % от максимального числа баллов. Повторное выполнение работы позволяет получить лишь 75 % от максимального числа баллов. Отставание студента по уважительной причине учитывается преподавателем индивидуально.

Контрольные работы не переписываются. Студенты, пропустившие контрольную работу, независимо от причины, не могут получить оценку по итогам семестра и обязательно должны сдавать экзамен. Обсуждение контрольных работ проводит преподаватель подгруппы, с ним же решаются все спорные вопросы.

**Для изучения курса рекомендуется следующая литература.**

### **I. Учебники**

1. *Кристиан Г.* Аналитическая химия: в 2 томах. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009.
2. *Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др.* Основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 2000-2008. Кн. 1, 2.
3. *Жебентяев А. И., Жерносек А. К., Талуть И. Е.* Аналитическая химия. Химические методы анализа. М.: Новое знание, 2010.
4. Аналитическая химия: в 3 т. / Под ред. Л. Н. Москвина. М.: Академия, 2008.
5. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1, 2.
6. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2001.
7. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2002.
8. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Альянс, 2008.

### **II. Методические издания кафедры**

1. *Лавренова Л. Г., Миронов И. В., Федотова Т. Д. и др.* Основы аналитической химии. Новосибирск: НГУ, 2005.

2. *Притчина Е. А., Лавренова Л. Г., Федотова Т. Д.* Практическое руководство по химическим методам анализа. Новосибирск: НГУ, 2008.

3. *Артюхин П. И.* Гетерогенные равновесия в системе осадок соли – раствор. Новосибирск: НГУ, 1991.

4. *Ларионов С. В., Лавренова Л. Г.* Экстракционные методы разделения элементов. Новосибирск: НГУ, 1991.

5. *Лавренова Л. Г., Миронов И. В., Берус Е. И.* Справочные данные для расчетов в аналитической химии. 2-е изд. Новосибирск: НГУ, 2006.

### **УСЛОВИЯ СИСТЕМЫ И СПОСОБ РАСЧЕТА ИКИ**

1. Обязательными составляющими курса являются контрольные экспериментальные задачи (КЗ), домашние контрольные задания (ДКЗ), коллоквиумы, контрольные работы, курсовая работа, зачет.

2. Выполнение контрольных экспериментальных задач, домашних контрольных заданий, коллоквиумов, контрольных и курсовой работ оценивается определенным числом баллов (в разбалловке приведено максимальное число) и регламентируется календарным планом. Преподаватель имеет право не допустить студента к выполнению следующей экспериментальной задачи, если предыдущая не принята. Домашнее контрольное задание сдается только в срок, определенный календарным планом. Отставание студента по уважительной причине учитывается преподавателем индивидуально.

3. Баллы за контрольные экспериментальные задачи учитывают качество выполнения эксперимента в соответствии с требованиями, предъявляемыми к аналитическим определениям, грамотное представление результатов, а также соблюдение правил поведения в аналитической лаборатории и техники безопасности. Преподаватель может снизить баллы за несвоевременную сдачу результатов экспериментальных задач, небрежное отношение к химической посуде, реактивам и оборудованию. Работа считается выполненной, если ее

оценка составляет не менее 60 % от максимального числа баллов. Повторное выполнение работы позволяет получить лишь 75 % от максимального числа баллов. Все экспериментальные работы проводятся только во время занятий по расписанию группы. Время для «отработок» в практикуме не предусмотрено! Для отстающих по уважительной причине студентов вопрос решается с преподавателем индивидуально.

4. Домашнее задание (ДЗ) как вид учебной работы не оценивается баллами. Контроль его выполнения проводится при кратком устном опросе и позволяет преподавателю определить готовность студента к выполнению экспериментальной работы. Преподаватель имеет право не допустить студента к работе без дополнительной проработки домашнего задания, так как от этого во многом зависит правильное проведение аналитических операций и, в конечном итоге, успешное выполнение эксперимента.

5. С контрольными вопросами (КВ) данного раздела студент может ознакомиться до выполнения эксперимента, обратив особое внимание на те из них, которые непосредственно относятся к данной задаче. Работа со всеми блоками контрольных вопросов данного модуля проводится студентом самостоятельно с использованием любой рекомендованной литературы во внеаудиторное время. Добросовестное отношение к этой работе обеспечивает осознанное выполнение экспериментальных задач с хорошим результатом и является необходимым условием для сдачи коллоквиумов и успешного выполнения контрольных работ.

6. Домашние контрольные задания выдаются каждому студенту индивидуально. Решение задач должно включать уравнения реакций для рассматриваемых равновесий и соответствующие константы, подробный ход решения (с указанием принятых допущений), численный ответ и его качественную интерпретацию. Домашние контрольные задания выполняются в отдельных тетрадях или на сброшюрованных листах и сдаются преподавателю только в определенное календарным планом время. После проверки домашнего



контрольного задания преподаватель проводит коллоквиум в устной или письменной форме, проверяя усвоение материала по данному модулю и самостоятельность при решении расчетных задач. Только после этого выставляются баллы за ДКЗ.

7. Контрольная работа (КР) проводится в конце каждого модуля для всего курса одновременно и включает теоретические вопросы и задачи по материалам модуля. На контрольных работах и экзамене каждый студент должен иметь справочник по аналитической химии и калькулятор. Пользоваться мобильным телефоном на экзамене и контрольных работах запрещено, в случае нарушения этого правила, студент удаляется из аудитории, а его работа не рассматривается. Работа оценивается комиссией преподавателей. Контрольные работы не переписываются. Студенты, пропустившие контрольную работу, независимо от причины, не могут получить оценку по итогам семестра и обязательно должны сдавать экзамен. Результаты контрольных работ, а также ответы и решения к ним объявляются в назначенное время. Обсуждение контрольных работ проводит преподаватель подгруппы, с ним же решаются все спорные вопросы.

8. Запись всех результатов выполнения экспериментальных работ ведется только в лабораторном журнале (ЛЖ). Лабораторный журнал является важнейшим документом экспериментатора, который следует вести регулярно по ходу выполнения эксперимента. Не допускается «черновая» запись результатов или «оформление» журнала дома. Вырывать листы из лабораторного журнала нельзя, он является документом. Неправильно сделанные записи аккуратно зачеркиваются одной чертой. Отчеты о выполнении экспериментальных работ должны включать название работы, дату ее выполнения, уравнения реакций и краткие условия аналитического определения, наблюдения исполнителя, все первичные данные и результаты анализа. Прием задач отмечается в журнале подписью преподавателя. Регулярное грамотное ведение журнала по общепринятым правилам является обязательным и оценивается баллами в конце семестра. Пример ведения лабораторного журнала приведен на с. 75.

9. Результаты успеваемости студента (в баллах) в течение семестра фиксируются преподавателем в индивидуальной карточке. Подведение результатов и объявление итоговых оценок в соответствии с индивидуальным кумулятивным индексом для студентов, выполнивших все виды обязательных учебных работ, проводится в последнюю неделю декабря.

10. Максимальное число баллов по сумме всех видов обязательной работы в течение семестра равно 2000. Для получения зачета надо набрать не менее 1200 баллов.

11. По результатам семестра выставляются только оценки «хорошо» и «отлично» согласно следующим критериям:

1700 баллов и более – «отлично»,

1500 – 1699 баллов – «хорошо».

Студенты, набравшие в семестре менее 1500 баллов, для получения оценки по курсу обязаны сдавать экзамен.

12. Экзамен оценивается в 400 баллов и проводится в письменном виде для студентов, которые по результатам семестра не получили оценку и желающих повысить оценку с «4» на «5». Если баллы, полученные студентом на экзамене, превышают 100, то они прибавляются к баллам, заработанным в семестре. Итоговая оценка по курсу выставляется в соответствии со следующими критериями:

1900 баллов и более – «отлично»,

1700 – 1899 баллов – «хорошо»,

1500 – 1699 баллов – «удовлетворительно»,

менее 1499 баллов – «неудовлетворительно».

13. Переэкзаменовка проводится в конце сессии только для студентов с оценкой «2». Вопрос повышения оценки (с «3» или «4») подразумевает повторную сдачу экзамена не ранее, чем через 1 год.

14. Высокая итоговая сумма баллов по курсу «Аналитическая химия» позволяет студенту в дальнейшем претендовать на получение стипендии по аналитической химии имени академика Анатолия Васильевича Николаева. Результирующий рейтинг студента определяется в конце 3-го курса, при его подсчете не учитываются баллы, полученные студентом на экзаменах. Кроме общей высокой суммы баллов, для получения стипендии все оценки, полученные студентом на 2 и 3 курсе, должны быть не ниже «5». Решение о выделении студенту стипендии имени А. В. Николаева принимается на заседании Ученого совета Института неорганической химии СО РАН по представлению кафедры аналитической химии.

### **ПОЛОЖЕНИЕ О КУРСОВОЙ РАБОТЕ**

Курсовая работа является заключительным этапом работы студента в аналитическом практикуме и нацелена на проверку полученных теоретических знаний и экспериментальных навыков по классическим методам аналитической химии (гравиметрия, титриметрия). В ходе выполнения курсовой работы студент должен продемонстрировать понимание предоставляемой для анализа методики, грамотное ее осуществление, владение методами расчета и обработки результатов анализа и его метрологических характеристик.

Выполнение курсовой работы позволяет студенту шире познакомиться с различными методами количественного анализа и их возможностями. Для анализа студентам предлагаются реальные объекты (органические и неорганические соединения, фармацевтические препараты, природные и минеральные воды и т.п.), поэтому методики включают операции пробоподготовки и пробоотбора. Это является важным дополнением к ранее выполняемым задачам, где объектами анализа являлись, в основном, чистые растворы.

На эксперимент по выполнению курсовой работы отводятся два занятия в конце семестра. Студенты, не выполнившие к этому моменту плановые контрольные экспериментальные задачи, могут не допускаться преподавателем к выполнению курсовой работы.

Вариант курсовой работы предлагается преподавателем с учетом пожеланий студента. Ее выполнение предполагает самостоятельную осознанную работу студента, начиная с подготовительного этапа (подбор посуды, приготовление растворов, расчеты навесок и т.п.) и заканчивая грамотным расчетом результатов анализа. Для успешного выполнения курсовой работы до начала работы в практикуме необходимо ознакомиться с предлагаемой методикой, понять ее теоретическое обоснование, обдумать все этапы анализа, сделать предварительные расчеты.

В рабочем журнале желательно составить план анализа и обсудить его с преподавателем, при этом возможны некоторые изменения или модификация предлагаемой методики. При выполнении эксперимента от студента требуется максимальная самостоятельность, а роль преподавателя сводится только к консультациям по принципиальным вопросам. Вопросы технического обеспечения работы студента решаются с помощью инженера.

При выполнении курсовой работы все первичные данные вносятся в лабораторный журнал, где также делаются все расчеты. Для сдачи работы и допуска к защите преподавателю предоставляется отдельный рукописный или печатный отчет (сброшюрованные листы), оформленный по определенным правилам: титульный лист, введение, экспериментальная часть, обсуждение результатов, список литературы. Кроме используемой методики анализа данного объекта, в отчете должны быть кратко описаны 2-3 альтернативных методики и их сравнение с реализованной на практике. Обязательно описание свойств объекта анализа, которые лежат в основе приводимых методик (с уравнениями реакций и соответствующими константами). В отчет включаются все первичные данные, схемы расчета, конечный результат со статистической обработкой в соответствии с заданиями в варианте курсовой работы. При этом следует внимательно отнестись к корректному представлению численных данных (значащие цифры, размерность).

Защита курсовой работы (краткое изложение и ответы на вопросы) проводится на последнем занятии подгруппы. При оценке курсовой работы учитываются правильность и воспроизводимость полученного результата анализа, качество представленного отчета, умение кратко и понятно излагать материал и отвечать на вопросы, а также степень самостоятельности студента, его экспериментальные навыки и соблюдение правил техники безопасности при ее выполнении.

Качественное выполнение курсовой работы является показателем успешного освоения классических методов аналитической химии, высокий балл за ее выполнение существенно повышает шанс получить отличную итоговую оценку, а в перспективе и стипендию по аналитической химии имени академика А. В. Николаева.

### **ПЕРЕЧЕНЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАДАЧ**

К31 – Анализ катионов III аналитической группы.

К32 – Экстракционное разделение элементов и их идентификация.

К33 – Гравиметрическое определение сульфат-ионов в растворе серной кислоты.

К34 – Гравиметрическое определение никеля(II) с диметилглиоксимом.

К35 – Алкалиметрическое титрование минеральных кислот.

К36 – Алкалиметрическое титрование органических кислот.

К37 – Ацидиметрическое титрование оснований.

К38 – Комплексонометрическое определение цинка.

К39 – Перманганатометрическое определение железа(II).

К310 – Дихроматометрическое определение железа(II).

К311 – Иодометрическое определение меди(II).

К312 – Аргентометрическое определение хлорид-ионов по методу Мора.

Курсовая работа. Объектами анализа в курсовой работе являются органические и неорганические кислоты и основания, соли, фармацевтические препараты, природные воды.

### **ПЕРЕЧЕНЬ КОНТРОЛЬНЫХ ВОПРОСОВ**

КВ1 – Типы аналитических реакций. Маскирование и разделение.

КВ2 – Осаждение как метод разделения и идентификации.

КВ3 – Экстракция как метод разделения и идентификации.

КВ4 – Хроматография как метод разделения и идентификации.

КВ5 – Представление результатов анализа.

КВ6 – Гравиметрия.

КВ7 – Титриметрия.

КВ8 – Кислотно-основное титрование.

КВ9 – Комплексонометрия.

КВ10 – Окислительно-восстановительное титрование.

КВ11 – Осадительное титрование.

КВ12 – Анализ реальных объектов.

## ПЕРЕЧЕНЬ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ

ДЗ1 – Техника выполнения аналитических операций в методах разделения и идентификации. Схема анализа катионов III группы.

ДЗ2 – Техника гравиметрического анализа. Аналитические весы.

ДЗ3 – Техника титриметрического анализа. Мерная посуда.

## ПЕРЕЧЕНЬ ДОМАШНИХ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

ДКЗ1 включает задачи на следующие темы:

- расчет растворимости осадков в насыщенном водном растворе в отсутствие и в присутствии посторонних ионов; в насыщенном растворе, содержащем общий с осадком ион;
- вычисление растворимости осадков при заданном  $pH$ ;
- вычисление растворимости осадков в случае образования комплексов с осаждающим анионом или посторонним лигандом;
- расчет полноты разделения компонентов методом осаждения;
- вычисление значения  $pH$  полуэкстракции, коэффициента распределения и степени извлечения компонентов в виде внутрикомплексных соединений с учетом влияния всех факторов:  $pH$  водной фазы, концентрации маскирующих реагентов, соотношения объемов фаз, числа ступеней экстракции;
- расчет полноты экстракционного разделения компонентов;
- расчет оптимального количества осадителя в гравиметрии;
- расчет содержания компонентов по данным гравиметрии;
- оценку воспроизводимости и правильности результатов анализа, связь этих понятий со случайными и систематическими погрешностями метода анализа.

ДК32 включает задачи на следующие темы:

- построение кривых титрования слабых кислот и оснований, подбор индикатора и расчет для него индикаторной погрешности;
- приготовление буферных растворов с заданным значением  $pH$  и буферной емкости;
- расчет  $pH$  сильных, слабых кислот и их смесей; сильных, слабых оснований и их смесей; многоосновных кислот, многокислотных оснований, амфолитов;
- расчет долей форм в сложных кислотно-основных системах;
- вычисление содержания компонентов по данным кислотно-основного титрования со статистической обработкой.

ДК33 включает задачи на следующие темы:

- построение кривых комплексометрического титрования, выбор металлохромного индикатора и расчет для него индикаторной погрешности;
- расчет формального потенциала окислительно-восстановительной пары при заданном значении  $pH$ , в присутствии осадителя, постороннего лиганда;
- построение кривых окислительно-восстановительного титрования, выбор индикатора и расчет индикаторной погрешности;
- построение кривых аргентометрического титрования;
- вычисление результатов комплексометрического, окислительно-восстановительного и осадительного титрования;
- сравнение результатов анализа, полученных двумя независимыми методами;
- законы распространения случайных погрешностей.



## МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### КВ1. Типы аналитических реакций. Маскирование и разделение

1. Определите понятия: аналитический сигнал и аналитическая реакция. Как эти понятия связаны с идентификацией и количественным определением компонентов?
2. Перечислите признаки аналитической реакции.
3. Назовите основные типы аналитических реакций.
4. Что такое избирательность аналитической реакции?
5. Какие требования предъявляются к аналитическим реагентам? Приведите примеры специфических, селективных и групповых аналитических реагентов. Напишите уравнения реакций.
6. Что такое предел обнаружения химического компонента? В каких единицах он выражается?
7. Какими приемами можно повысить избирательность аналитической реакции?
8. Какие существуют методы устранения мешающего влияния компонентов? В чем они заключаются?
9. Приведите три примера аналитических определений, в ходе которых применяют маскирование мешающих компонентов. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.
10. В каких случаях для аналитического определения применяется метод разделения? Приведите примеры такого подхода.
11. В чем заключается принципиальное отличие метода дробного анализа от систематического? Поясните различие этих методов на конкретных примерах.
12. Как Вы определяли кобальт(II) в присутствии железа(III)? Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

13. Какие соединения называются внутрикомплексными (незаряженными хелатами)? Чем обусловлено их широкое использование в химическом анализе? Приведите примеры аналитических реакций образования внутрикомплексных соединений с указанием структурных формул реагентов и образующихся соединений.

### **КВ2. Осаждение как метод разделения и идентификации**

1. Определите понятия: молярная и собственная растворимость, произведение растворимости и объясните их взаимосвязь на конкретных примерах.

2. В каких случаях можно сравнивать растворимость солей в воде по сопоставлению значений их произведений растворимости? В каких случаях это неправильно и почему? Какие еще константы следует учитывать при расчете растворимости труднорастворимых солей в воде?

3. Как избыток осадителя влияет на полноту осаждения мало-растворимого соединения? Всегда ли это приводит к одинаковому эффекту? Приведите примеры различного влияния избытка осадителя на полноту осаждения труднорастворимых соединений.

4. Как влияет на растворимость осадка присутствие в растворе посторонних и одноименных с осадком ионов? Приведите примеры, демонстрирующие эти влияния.

5. Рассчитайте растворимость сульфата бария а) в воде, б) в 0,10 М растворе хлорида калия, в) в 0,033 М растворе хлорида бария, г) в 0,10 М растворе соляной кислоты. Сравните влияние различных факторов на растворимость сульфата бария и укажите доминирующий.

6. Приведите примеры осадков, растворимость которых увеличивается при уменьшении  $pH$ , увеличении  $pH$ , и дайте объяснение (уравнения реакций, константы).

7. Как зависит от  $pH$  растворимость гидроксидов амфотерных металлов? Объясните вид зависимости уравнениями реакций. Чему равна минимальная растворимость гидроксидов такого типа?

8. Для открытия свинца(II) к испытуемому раствору прибавляют равный объем 0,020 М иодида калия. При какой минимальной концентрации свинца начнется образование осадка? При расчете влиянием ионной силы раствора пренебречь.

9. Можно ли количественно разделить марганец(II) и цинк(II) в растворе с концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л каждого пропуская в него сероводорода при комнатной температуре до насыщения?

10. Можно ли разделить медь(I) и кадмий(II) при насыщении сероводородом 0,050 М раствора их тетрациано-комплексов при  $pH = 9,0$  и равновесной концентрации цианид-иона 0,010 моль/л при комнатной температуре?

11. Напишите уравнения реакций, характеризующие кислотно-основные свойства 8-оксихинолина. Как это используется для дробного осаждения металлов этим реагентом?

12. Какой групповой реагент в сероводородной схеме анализа позволяет объединить ряд катионов в III аналитическую группу? Какие это катионы? Укажите состав образующихся осадков.

13. Какой реагент позволяет разделить алюминий(III) и цинк(II) при осаждении их в виде гидроксидов? Укажите соответствующие равновесия и константы.

### **КВЗ. Экстракция как метод разделения и идентификации**

1. В чем сущность метода экстракционного разделения? Что является движущей силой процесса экстракции? Какие условия следует выполнить, чтобы перевести компонент из водной фазы в органическую?

2. Что такое экстрагент, какими свойствами он должен обладать? Какие требования предъявляются к разбавителю?

3. Как выражаются количественные характеристики процесса экстракции: константа распределения, коэффициент распределения, фактор (степень) извлечения при  $n$ -кратной экстракции, коэффициент разделения, фактор обогащения? Как они связаны между собой?
4. Какие вещества экстрагируются по механизму физического распределения? От чего зависят их коэффициенты распределения?
5. С помощью каких реагентов и в каком виде экстрагируют комплексные металлосодержащие кислоты? Назовите механизм экстракции, напишите уравнение экстракции. От каких факторов зависит эффективность процесса?
6. Какой процесс является определяющим в координационной экстракции? Какие факторы влияют на распределение металлов?
7. Какие равновесия лежат в основе анионообменной экстракции? От каких факторов зависит полнота извлечения компонентов в органическую фазу? Напишите уравнение экстракции и получите выражение для коэффициента распределения.
8. Что общего и чем различаются катионообменная экстракция и экстракция внутрикомплексных соединений (незаряженных хелатов)? Напишите уравнения экстракции.
9. Какое значение для экстракции внутрикомплексных соединений имеют кислотно-основные свойства хелатообразующих реагентов? Что такое  $pH$  полуэкстракции и как его определить?
10. Что такое обменно-экстракционный ряд? В чем его значение для аналитической химии?
11. Какими способами можно повысить избирательность экстракционного разделения катионов металлов в виде хелатов?
12. Какие факторы позволяют обеспечить экстракционное разделение катионов металлов с помощью дитизона? Напишите уравнения реакций.

13. Дитизон и 8-оксихинолин, применяемые для экстракции катионов металлов в виде хелатов, находятся в органической фазе в избытке, поэтому возникает задача их реэкстракции. Предложите способы реэкстракции 8-оксихинолина и дитизона. Приведите уравнения реакций.

14. Можно ли добиться 99 %-ого извлечения вещества из 100 мл его водного раствора в 50 мл органической фазы при однократной экстракции ( $D = 20$ )? Какая степень извлечения достигается после трех стадий экстракции порциями экстрагента по 20 мл?

#### **КВ4. Хроматография как метод разделения и идентификации**

1. В чем отличие хроматографии от известных Вам классических методов разделения (осаждение, испарение, возгонка, экстракция)? За счет чего достигается бóльшая эффективность хроматографических методов разделения?

2. Какие типы фазовых равновесий используются в хроматографии? Назовите соответствующие им хроматографические методы.

3. Что такое хроматографическая система, из чего она состоит? От чего зависит скорость движения компонента в хроматографической системе? Чем определяется принципиальная возможность разделения компонентов в ней?

4. Что такое хроматограмма, хроматографическая зона, хроматографический пик? Как по хроматограмме определить качественный и количественный состав анализируемой смеси?

5. Чем отличаются методы ВХ и ТСХ от колоночного варианта хроматографического разделения? Какой величиной характеризуется положение хроматографической зоны в этих методах, от каких факторов эта величина зависит?

6. В чем особенности методов хемосорбционной хроматографии? Назовите эти методы и объясните, какие процессы лежат в их основе. Что такое модифицированные сорбенты?

7. Объясните, как происходит образование хроматографических зон в осадочной хроматографии. В чем отличие этого метода от дробного осаждения?

8. Возможно ли разделение роданид- и хромат-ионов, взятых в равных концентрациях, на бумаге, пропитанной нитратом серебра?

9. Чем определяется порядок расположения хроматографических зон при разделении методом адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии? Приведите пример.

10. Чем определяется порядок расположения хроматографических зон при разделении методом окислительно-восстановительной хроматографии? Приведите пример.

11. Какие модифицированные сорбенты Вы можете предложить для разделения смесей следующих ионов, взятых в равных концентрациях: а) методом осадочной хроматографии: карбонат-, сульфат-, оксалат- и фосфат-ионов; б) методом окислительно-восстановительной хроматографии: железо(III), олово(II) и хром(III); в) методом адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии: железо(III), кобальт(II), цинк(II) и свинец(II)? Напишите уравнения реакций и укажите порядок расположения хроматографических зон.

12. Через хроматографическую колонку, заполненную сильнокислотным катионитом в  $H^+$ -форме, пропускают 100 мл водного раствора, содержащего 1,11 г хлорида кальция, колонку промывают 100 мл воды. Вычислите значение  $pH$  полученного раствора.

13. В чем сущность процесса ионообменной хроматографии? Приведите уравнения реакций, протекающих при пропускании водного раствора, содержащего сульфат и нитрат магния, через хроматографическую колонку с а) сильнокислотным катионитом в  $H^+$ -форме; б) сильноосновным анионитом в  $Cl^-$ -форме.

14. Предложите способы разделения с использованием ионитов и окислительно-восстановительных реакций для водных растворов, содержащих: а) железо(III) и хром(III); б) магний(II) и марганец(II).

## КВ5. Представление результатов анализа

1. Что такое случайные и систематические погрешности? Как они связаны с воспроизводимостью и правильностью анализа?
2. Укажите все способы выявления и устранения систематических погрешностей.
3. Какие статистические критерии используют для обнаружения и выбраковки промахов анализа?
4. С помощью каких величин аналитик характеризует воспроизводимость анализа? Приведите формулы для их расчета.
5. Дайте определение понятию доверительный интервал. От каких факторов зависит его величина?
6. Чем отличается способ расчета доверительного интервала для генеральной совокупности (нормальное распределение) и небольшой выборки (t-распределение)?
7. Сколько параллельных определений следует сделать, чтобы уменьшить величину доверительного интервала в два раза, считая, что значение выборочного стандартного отклонения неизменно, а первоначальное число определений равно 4 ( $P_{доп} = 0,95$ )?
8. По результатам четырех параллельных определений содержания железа в образце руды установлено, что выборочное стандартное отклонение составляет 0,05 %, а среднее значение равно 5,25 %. Присутствует ли систематическая погрешность в результате анализа, если истинное содержание железа равно 5,30 %?
9. Как с помощью статистических критериев сравнить результаты анализа, полученные в двух независимых сериях экспериментов? Представьте схему решения задачи на собственном примере.
10. Что такое значащие цифры, от чего зависит их число в результате измерения? Как определить число значащих цифр, если известна абсолютная или относительная погрешность измерения?

11. Сформулируйте правило корректного представления измененной или вычисленной величины на основе понятий: значащие цифры и погрешность измерения.

12. Представьте запись следующих чисел в нормальном виде: 0,987; 2450; 0,007800; 0,10; 2,45; 10,890. Сколько значащих цифр в этих числах?

13. Запишите следующие величины: 0,2515; 2,0009; 0,07000; 15,60; 1000 а) с тремя значащими цифрами б) с четырьмя значащими цифрами.

14. Правильно запишите значение концентрации 1,0895 М раствора соляной кислоты, если погрешность его определения равна а)  $\pm 0,5\%$ ; б)  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

15. Как определить число значащих цифр для результата вычислений при сложении, вычитании, умножении, делении?

16. Навеску декагидрата тетраборнокислого натрия (буры) массой 1,5670 г растворили в мерной колбе на 100,0 мл и отобрали аликвоту объемом 5,00 мл. Сколько молей ионов натрия содержится в этой аликвоте?

17. Навеску 0,5360 г оксалата натрия поместили в мерную колбу объемом 100,0 мл и довели до метки водой. Представьте корректную запись молярной концентрации полученного раствора.

18. Для определения влажности почвы в тигель массой 10,8768 г поместили навеску массой 2,2500 г, после высушивания масса тигля с образцом составила 13,0980 г. Рассчитайте и представьте корректную запись процентного содержания воды в почве.

19. Аликвоты объемом 20,00 мл 0,1000 М раствора серной кислоты, приготовленного из стандарт-титра, титровали 0,2245 М раствором щелочи, расход титранта в пяти параллельных определениях составил (мл): 17,75; 17,78; 17,72; 17,80; 17,75. Допущена ли систематическая погрешность в ходе приготовления раствора кислоты?



20. Образец содержит железо(II) и железо(III). По данным химического анализа суммарное содержание железа равно 45,60 % ( $s_r = 0,005$ ), а содержание железа(II) – 35,44 % ( $s_r = 0,008$ ). Оцените величину относительного стандартного отклонения для величины процентного содержания железа(III).

21. Рассчитайте результат аргентометрического определения содержания хлорида натрия (мас. %) в образце и оцените его относительную погрешность по следующим данным:  $m_{\text{образца}} = 0,5070 \pm 0,0002$  г;  $c_{\text{Ag}} = 0,03860 \pm 0,00009$  М;  $V_{\text{Ag}} = 23,35 \pm 0,05$  мл.

### КВ6. Гравиметрия

1. В чем принципиальное отличие гравиметрии от других химических и физико-химических методов анализа? Чем определяется минимально возможная погрешность гравиметрии? От каких факторов зависит правильность и точность гравиметрического анализа?

2. Как рассчитать результат гравиметрического анализа? Какой должна быть минимальная масса весовой формы осадка, чтобы относительная погрешность ее определения не превышала 0,10%?

3. Что такое гравиметрический фактор? Приведите два примера расчета гравиметрических факторов, правильно их запишите и обоснуйте число значащих цифр в них. Сравните вычисленные значения с табличными.

4. Сформулируйте требования к осаждаемой и весовой формам.

5. Укажите все способы переведения осаждаемой формы в весовую. Приведите примеры гравиметрических определений, когда эти формы совпадают и не совпадают по химическому составу.

6. Как величина гравиметрического фактора влияет на минимально допустимую массу определяемого элемента и погрешность анализа? Какой метод следует выбрать при определении никеля (в количестве 25 мг) – осаждение в виде диметилглиоксимата или гидроксида и почему?

7. Выберите весовые формы для анализа указанных количеств веществ: а) 45 мг цинка(II) – оксид или пирофосфат, б) 10 мг алюминия(III) – оксид или оксихинолят. Обоснуйте выбор расчетом.

8. Как рассчитать оптимальное количество осадителя в гравиметрии и как оно влияет на погрешность анализа? Перечислите все факторы, которые следует при этом учесть.

9. Сформулируйте условия осаждения, вызревания, промывки кристаллических и аморфных осадков в гравиметрии. В чем заключается разница методического подхода к осаждению этих осадков?

10. В чем смысл и преимущества гомогенного осаждения? Как оно осуществляется? Приведите два примера используемых для этого реагентов с условиями осаждения и уравнениями реакций.

11. Какие процессы протекают при выдерживании осадка в контакте с маточным раствором? В каких случаях это играет положительную роль, в каких – отрицательную?

12. Какие способы промывания осадка используют в гравиметрии? Как правильно выбрать состав промывной жидкости в зависимости от природы осадка и ее объем?

13. Сформулируйте оптимальные условия определения сульфат-иона в виде сульфата бария. Какие этапы анализа могут привести к появлению систематических погрешностей? Как избежать их или свести к минимуму?

14. Как определить серу в железном колчедане (пирите)? Опишите все химические процессы, приводящие к получению весовой формы. Приведите формулу для расчета процентного содержания серы в пирите.

15. Какие свойства диметилглиоксима как представителя класса органических осадителей следует учесть при использовании его в гравиметрии? Чем определяется возможность селективного определения никеля с помощью этого реагента?

16. Обоснуйте условия осаждения, созревания, фильтрования и высушивания диметилглиоксимата никеля. Какие этапы анализа могут привести к появлению систематических погрешностей? Как избежать или минимизировать их?

17. Рассчитайте растворимость диметилглиоксимата никеля в насыщенном растворе с  $pH = 9,00$ , содержащем аммиак в равновесной концентрации  $0,10$  моль/л. Достаточно ли  $30\%$ -ого избытка осадителя для количественного осаждения  $30$  мг никеля(II) из  $100$  мл раствора в этих условиях?

18. Рассчитайте минимальную навеску для проведения гравиметрического анализа с погрешностью менее  $0,10\%$ : а) сплава с содержанием никеля  $\sim 8\%$  при осаждении его диметилглиоксимом; б) минерала с содержанием алюминия  $\sim 20\%$  при осаждении его в виде гидроксида.

19. Для определения воды в гидрате сульфата кальция навеску  $0,2402$  г этого вещества высушили при  $105^{\circ}\text{C}$ . Масса сухого вещества составила  $0,2259$  г. Рассчитайте и представьте корректную запись процентного содержания воды и стехиометрии гидрата.

20. При гравиметрическом определении железа осаждением его аммиаком и взвешиванием в виде  $Fe_2O_3$  был получен результат  $10,12\%$ . В дальнейшем было установлено, что помимо основной весовой формы осадок содержал  $8,00\%$  примеси  $Fe_3O_4$ . Чему равно действительное содержание железа в пробе?

### **КВ7. Введение в титриметрические методы анализа**

1. Укажите все типы реакций, используемых в титриметрии. Каким требованиям они должны удовлетворять?

2. Сравните методы титриметрии и гравиметрии по точности и экспрессности. Обоснуйте ваши заключения.

3. Что такое кривая титрования? В каких координатах принято ее представлять для разных титриметрических методов? Приведите схематические изображения кривых титрования.

4. Какие константы используются при расчете кривых титрования в различных титриметрических методах?

5. Дайте определение понятий: скачок титрования; точка эквивалентности; конечная точка. Запишите закон эквивалентов для прямого титрования методами пипетирования и отдельных навесок.

6. Определите критерии выбора индикатора для титрования и требования к соотношению концентраций индикатора и титранта (определяемого вещества).

7. Дайте определение индикаторной погрешности и приведите ее взаимосвязь с долей титрования.

8. Перечислите все факторы, от которых зависит погрешность титриметрического анализа, и способы ее минимизации.

9. Дайте определение фактора эквивалентности в кислотно-основном и окислительно-восстановительном титрованиях, молярной и нормальной концентрации, приведите уравнение их взаимосвязи. Приведите примеры для этих методов.

10. Какие приемы используются в титриметрии для приготовления растворов с точной концентрацией (приведите примеры с конкретными расчетами)?

11. В чем заключается процесс стандартизации титранта? Каким требованиям должен удовлетворять первичный стандарт?

12. Получите формулу для расчета массы навески первичного стандарта с молярной массой  $M$  и фактором эквивалентности  $f$ , на титрование которого расход титранта с нормальной концентрацией  $N$  составит 20–25 мл.

13. В чем заключается сущность метода обратного титрования? Когда он применяется? Приведите пример и формулу для расчета.

14. В чем заключается метод замещения (вытеснения)? Приведите пример с уравнениями реакций и расчетной формулой.

### **КВ8. Кислотно-основные равновесия в водных растворах.**

#### **Кислотно-основное титрование**

1. Какие титранты используются для определения слабых кислот и оснований. Укажите критерии количественного (с погрешностью менее 0,5 %) титрования слабых кислот и оснований.

2. В каких случаях кривая кислотно-основного титрования имеет симметричный вид? Укажите значение  $pH$  в точке эквивалентности для этих случаев.

3. От чего зависит величина скачка на кривой кислотно-основного титрования?

4. Как из кривой титрования слабой кислоты (слабого основания) оценить значения их констант диссоциации?

5. Что такое показатель титрования и интервал перехода окраски индикатора, от чего они зависят?

6. Сформулируйте принцип выбора индикатора при кислотно-основном титровании и связь значений  $pT$  индикатора и  $pH$  точки эквивалентности.

7. Как оценить индикаторную погрешность титрования сильных и слабых кислот и оснований в случаях: а) раствор недотитрован; б) раствор перетитрован?

8. Рассчитайте значения  $pH$  в точках эквивалентности на кривых титрования: а) 0,10 М раствора молочной кислоты, б) 0,10 М раствора аммиака, в) 0,10 М раствора борной кислоты, г) 0,10 М раствора цианида калия.

9. Приведите примеры веществ, используемых в качестве первичных стандартов для стандартизации растворов кислот и щелочей. Укажите для них молярные массы эквивалентов и индикаторы.

10. Почему титр рабочего раствора щелочи меняется во времени? Как приготовить раствор щелочи, свободный от примеси карбонат-иона, и сделать его более устойчивым?

11. Что такое карбонатная погрешность титрования? Почему титрование сильных кислот щелочью лучше проводить с метиловым красным в качестве индикатора, а не с фенолфталеином?

12. Выберите индикатор для стандартизации раствора соляной кислоты по буре. Напишите уравнение реакции и рассчитайте массу эквивалента буры.

13. Укажите факторы эквивалентности соляной, серной и фосфорной кислот при титровании их щелочью по а) метиловому оранжевому; б) тимолфталеину.

14. Рассчитайте значения  $pH$  0,10 М растворов: а) аскорбиновой кислоты; б) фосфорной кислоты; в) серной кислоты; г) морфолина; д) гидроксида лития.

15. Рассчитайте значения  $pH$  растворов, полученных смешением равных объемов: а) 0,20 М соляной кислоты и 0,20 М бензойной кислоты; б) 0,20 М аммиака и 0,10 М гидроксида натрия; в) 0,20 М уксусной кислоты и 0,10 М гидроксида натрия; г) 0,10 М гидрокарбоната натрия и 0,10 М гидроксида натрия.

16. Нарисуйте схематически на одном графике кривые титрования 0,10 М растворов кислот 0,10 М раствором щелочи, укажите на них координаты точек эквивалентности: а) соляной; б) 2-аминобензойной; в) синильной.

17. Сколько скачков будет на кривых титрования кислот: а) янтарной; б) сернистой; в) аскорбиновой; г) фосфорной? Изобразите схематически кривые титрования и дайте объяснение.

18. Можно ли методом кислотно-основного титрования осуществить раздельное определение кислот в смесях: а) соляная и хлоруксусная; б) соляная и 2-аминобензойная; в) соляная и синильная? Ответ обоснуйте.

19. Какие из солей можно определять методом кислотно-основного титрования: гидросульфат натрия, гидрокарбонат калия, бромид аммония, фосфат натрия? Напишите уравнения реакций, укажите индикаторы.

20. Оцените индикаторную погрешность титрования 0,10 М раствора дихлоруксусной кислоты эквимолярным раствором щелочи по: а) фенолфталеину, б) феноловому красному. Какой из индикаторов предпочтительнее?

21. Для определения содержания аммония в его солях используют метод дистилляции аммиака при нагревании сильнощелочного раствора с поглощением аммиака раствором серной кислоты. Избыток серной кислоты оттитровывают раствором щелочи. Напишите уравнения реакций, обоснуйте выбор индикатора и выведите формулу для расчета содержания аммония в процентах, если  $N_1$  и  $N_2$  – нормальные концентрации серной кислоты и щелочи соответственно;  $V_1$  и  $V_2$  – их объемы в мл;  $m$  – масса навески образца в г.

22. В раствор щелочи пропустили углекислый газ, после чего этот раствор оттитровали 0,10 М раствором соляной кислоты. При этом зафиксировали две конечные точки при  $pH = 8,60$  и  $4,50$ , которым соответствовали объемы титранта 15,00 мл и 20,00 мл от начала титрования. Определите качественный состав титруемого раствора и мольное отношение присутствовавших в нем компонентов.

23. Что такое буферные растворы? Из каких компонентов они состоят? Приведите примеры кислых и щелочных буферов.

24. Приведите формулу для расчета значения  $pH$  буферных растворов и их буферной емкости.

25. Какие компоненты используют для приготовления фосфатных буферных растворов с а)  $pH = 4,00$ ; б)  $pH = 7,90$ . Рассчитайте мольное соотношение компонентов.

26. Почему аминокислоты обнаруживают свойства амфолитов? Приведите соответствующие равновесия и значения констант.

27. Приведите формулы для расчета значений  $pH$  водных растворов аминокислот и  $pH$  в изоэлектрической точке.

### КВ9. Комплексометрия

1. Какие константы используют для описания процесса ступенчатого комплексообразования в водных растворах? Напишите формулы для расчета функций, описывающих глубину процесса комплексообразования:  $\Phi$ ,  $\alpha_i$ ,  $\bar{n}_L$ .

2. Каким требованиям должна удовлетворять реакция комплексообразования, чтобы ее можно было положить в основу метода комплексометрического титрования? Дайте определение аналитической формы вещества.

3. Укажите все характеристики ЭДТА как важнейшего аналитического реагента. Чем определяются его широкие возможности как титранта?

4. Зачем в комплексометрии вводят условные константы образования комплексов  $\beta'$ ,  $\beta''$ ? Как их рассчитывают?

5. Рассчитайте величину условной константы образования комплекса  $MY^{n-4}$ , обеспечивающей полноту связывания катиона металла в комплексонат в точке эквивалентности более 99,9 %.

6. Как определяется оптимальный интервал значений  $pH$  в комплексометрических определениях? Укажите все равновесия с участием ионов металла, ЭДТА и металлохромного индикатора.

7. Объясните принцип действия и подбора металлохромных индикаторов. Как приготовить раствор «свидетеля» для прямого и обратного комплексометрического титрования?

8. Рассчитайте значение условной константы устойчивости комплекса  $MIn^{n-m}$ , обеспечивающее совпадение конечной точки с точкой эквивалентности при титровании раствором ЭДТА. Переход окраски наблюдается при 50 % превращении индикатора.



9. Какие условия необходимо выполнить для селективного определения катионов  $M_1^{n+}$  и  $M_2^{m+}$  титрованием ЭДТА с погрешностью не более 1,0 % при их совместном присутствии в равных аналитических концентрациях?

10. Рассчитайте индикаторную погрешность титрования 0,010 М раствора никеля(II) эквимолярным раствором ЭДТА при  $pH = 5,00$  с индикатором, для которого в условиях титрования  $\beta'_{NiInd} = 1,0 \cdot 10^8$ . Переход окраски наблюдается при 90 % превращении индикатора.

11. По каким веществам стандартизуют раствор ЭДТА? Опишите приготовление одного из первичных стандартов, укажите для него условия титрования и индикатор.

12. В каких случаях в комплексометрии используют методы обратного и вытеснительного титрования? Напишите уравнения реакции для конкретного примера.

13. Как и в каких условиях ( $pH$ , индикаторы) определяют общую жесткость воды методом комплексометрии. В каких единицах ее измеряют? Укажите критерии «жесткой» и «мягкой» воды.

### **КВ10. Окислительно-восстановительные равновесия.**

#### **Окислительно-восстановительное титрование**

1. Что такое стандартный и формальный окислительно-восстановительные потенциалы? В чем их различие? Какие из них более важны для аналитической практики и почему?

2. Какой должна быть по величине константа равновесия, чтобы окислительно-восстановительная реакция протекала количественно (полнота превращения более 99,9 %). Из каких потенциалов рассчитывают эту величину в конкретных условиях?

3. Как из кривой титрования определить потенциалы сопряженных окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции? Какие это потенциалы – стандартные или формальные?

4. Как рассчитать фактор эквивалентности, молярную массу эквивалента и нормальную концентрацию раствора в методах окислительно-восстановительного титрования?

5. Какие способы фиксации точки эквивалентности используются в окислительно-восстановительном титровании? Каковы принципы действия и подбора индикаторов для этого метода?

6. Напишите формулу для расчета индикаторной погрешности из величин формальных потенциалов соответствующей полуреакции и индикатора, если конечная точка титрования находится: а) до точки эквивалентности; б) после точки эквивалентности?

7. Обоснуйте расчетом возможность использования иодометрического метода для количественного определения меди(II), хотя из сравнения стандартных потенциалов пар  $Cu^{2+}/Cu^+$  и  $I_2/2I^-$  это кажется невозможным.

8. Приведите примеры влияния  $pH$  на направление окислительно-восстановительной реакции.

9. Получите выражение для расчета потенциала в точке эквивалентности и вычислите его для титрования в 1,0 М растворе серной кислоты (без учета коэффициентов активности): а) железа(II) перманганатом калия; б) олова(II) сернокислым церием(IV).

10. В чем состоят особенности приготовления, хранения и стандартизации титранта в перманганатометрии? Рассчитайте оптимальную величину навески дигидрата щавелевой кислоты для стандартизации ~0,050 N раствора титранта.

11. Охарактеризуйте возможности и ограничения метода перманганатометрии. Напишите уравнения реакций этого титранта с соляной кислотой и пероксидом водорода.

12. Приведите примеры использования дихромата калия как первичного стандарта и титранта. В чем его достоинства и недостатки?

13. Как приготовить, хранить и стандартизовать раствор тиосульфата натрия? Почему его концентрация меняется при выдерживании? Напишите уравнения реакций.

14. Для определения процентного содержания кальция в известняке навеску минерала растворяют в минимальном количестве кислоты, кальций осаждают в виде оксалата, осадок отделяют и растворяют в серной кислоте, после чего титруют полученный раствор перманганатом калия с известной концентрацией. Напишите уравнения реакций всех стадий анализа, приведите расчетную формулу.

15. Предложите методику определения  $Fe(II)$  и  $Fe(III)$  при совместном присутствии, основанную на аналитических реакциях окисления-восстановления и осаждения. Напишите уравнения реакций и схему расчета. Как вычислить абсолютную и относительную погрешности определения  $Fe(II)$  и  $Fe(III)$ , если известны относительные погрешности каждого из этих методов?

### КВ 11. Осадительное титрование

1. Назовите известные Вам методы осадительного титрования. Какие способы индикации конечной точки в них используются?

2. В каких координатах строят кривые осадительного титрования?

3. От чего зависит величина скачка на кривой осадительного титрования, рассчитанного с заданной погрешностью?

4. Какие должны быть по абсолютной величине произведения растворимости осадков  $MA$  и  $MB$  и насколько порядков отличаться друг от друга, чтобы эквимольную смесь ионов  $A^{n-}$  и  $B^{n-}$  можно было раздельно оттитровать осадителем  $M^{n+}$  с погрешностью менее 1,0 %? По ходу расчета принять, что конкурирующие равновесия с участием ионов, образующих осадок, отсутствуют.

5. Постройте кривые аргентометрического титрования смесей хлорид- и иодид-ионов, хлорид- и бромид-ионов. Обоснуйте возможность раздельного определения анионов.

6. Возможно ли отдельное определение эквивалентных количеств хлорид- и роданид-ионов методом аргентометрического титрования? Ответ обоснуйте.

7. Перечислите способы обнаружения конечной точки в аргентометрическом титровании.

8. В чем заключается метод Мора, для определения каких ионов его используют? Какое должно быть значение  $pH$  растворов?

9. Рассчитайте концентрацию хромат-иона, которую следует создать в растворе, чтобы свести к нулю индикаторную погрешность при титровании хлорид- и бромид-ионов методом Мора.

10. Какую концентрацию хромат-ионов в методе Мора используют на практике? Оцените индикаторную погрешность для титрования 0,050 М растворов хлорид- и бромид-ионов в этом случае.

11. Для определения каких ионов используют метод Фольгарда? В чем он заключается? Почему его проводят только в кислой среде?

12. Можно ли определять хлорид-ионы по Фольгарду?

13. Каков принцип действия индикаторов, применяемых в методе Фаянса? Когда его используют?

14. Какие вещества используются как первичные стандарты в аргентометрии?

### **КВ12. Анализ реальных объектов**

1. Что является целью качественного и количественного химического анализа? Как задачи анализа связаны с понятием аналитический сигнал?

2. Как методы анализа подразделяются: а) по количеству (концентрации) определяемого вещества; б) по характеру измеряемого свойства?

3. Что такое деструктивный и недеструктивный (*in situ*) анализ?
4. Что такое планирование анализа? Какие факторы следует учитывать при выборе метода анализа?
5. Перечислите все этапы анализа реального объекта.
6. Какое значение имеет операция отбора пробы при анализе реального объекта? Какими способами обеспечивается ее представительность в зависимости от природы и масштаба объекта?
7. Чем определяется размер пробы для анализа? Какие операции составляют процесс пробоподготовки? Перечислите способы перевода пробы в растворимое состояние.
8. В каких случаях при анализе объекта приходится выполнять операции разделения и концентрирования? Какие методы концентрирования при этом используются?
9. От каких факторов зависит случайная погрешность определения реального объекта? Как сделать ее минимальной? Как отличаются погрешности прямого и косвенного определения компонентов в пробе и почему?
10. Какими способами можно проверить отсутствие систематической погрешности при анализе сложного объекта?
11. Какие измерительные операции определяют точность гравиметрии и титриметрии как методов количественного анализа? В чем принципиальное отличие и взаимосвязь этих методов? В чем отличие инструментальных (физико-химических и физических) методов анализа от химических?

## ПРИМЕРЫ КОНТРОЛЬНЫХ И ЭКЗАМЕНАЦИОННЫХ РАБОТ

### КР1–I

1. Что такое маскирование? Приведите примеры маскирования (уравнения реакций, тип аналитического сигнала).

2. Что такое  $pH$  полуэкстракции? Как рассчитать эту величину, для чего она используется?

3. Рассчитайте растворимость свежесожденного гидроксида железа(III) в воде при  $pH = 8,00$  и  $10,00$ . Можно ли открыть железо в этих растворах после отделения осадков аналитической реакцией с пределом обнаружения  $1,0 \cdot 10^{-7}$  г/мл?

4. Для разделения серебра(I) и кадмия(II) через раствор с постоянным значением  $pH = 6,00$  и концентрацией катионов равной  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л пропустили углекислый газ до аналитической концентрации  $1,10$  г/л. Произошло ли количественное (99 %) разделение катионов?

5. Можно ли количественно (99,9 %) разделить свинец(II) и медь(II) из раствора с аналитической концентрацией катионов равной  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $pH = 4,00$  с помощью экстракции равным объемом  $0,10$  М раствора ацетилацетона в бензоле?

### КР1–II

1. Напишите уравнение анионообменной экстракции. Какие частицы и какими экстрагентами извлекаются в органическую фазу?

2. Предложите способ разделения железа(II) и хрома(III) методом окислительно-восстановительной хроматографии. Напишите уравнения реакций. От чего зависит порядок расположения зон?

3. Во сколько раз изменится растворимость сульфида свинца в 0,025 М растворе азотной кислоты по сравнению с насыщенным водным раствором. Можно ли открыть свинец(II) в этих растворах реакцией с пределом обнаружения равным  $1,2 \cdot 10^{-6}$  г/мл?

4. Для разделения анионов к раствору с постоянным значением  $pH = 2,00$ , содержащему по 0,010 моль/л бромида и молибдата натрия, по каплям добавляют раствор нитрата серебра. Возможно ли количественное (99 %) разделение анионов? При расчете влиянием ионной силы раствора пренебречь.

5. Можно ли достигнуть количественного разделения металлов из раствора с  $pH = 1,00$ , содержащего по  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л меди(II) и алюминия(III), однократной экстракцией равным объемом 0,050 М раствора купферона (*HCup*) в хлороформе?

## КР2-1

1. При титровании слабой двухосновной кислоты щелочью получены следующие результаты:  $D = 0,00$   $pH = 2,50$ ;  $D = 0,50$   $pH = 4,00$ ;  $D = 1,00$   $pH = 6,00$ . Оцените значения  $K_{a_1}$ ,  $K_{a_2}$ ,  $c_{H_2A}^0$ .

2. Сравните  $pH$  и буферную емкость двух растворов: 0,20 М  $CH_3COOH$  + 0,10 М  $CH_3COONa$  и 0,10 М  $Py$  + 0,20 М  $PyH^+$  ( $Py$  – пиридин).

3. Какие виды загрязнений осадков вы знаете? Какие способы применяют для повышения чистоты осадков?

4. Навески образцов медно-никелевого сплава (г): 0,1580; 0,2240; 0,1424; 0,1175 растворили в разбавленной азотной кислоте и после дополнительной обработки провели количественное осаждение никеля(II) диметилглиоксимом. Массы весовых форм составили (г): 0,5629; 0,8062; 0,5073; 0,4233 соответственно. Рассчитайте со-

держание (мас. %) меди в сплаве. Что можно сказать о правильности анализа, если паспортное содержание меди составляет 16,00 %?

5. Имеется ряд растворов с концентрацией каждого компонента 0,10 моль/л: а)  $NH_3$ , б)  $NH_4Ac$ , в)  $NaHCO_3$ , г)  $AlCl_3$ , д)  $NaAc$ , е)  $HCl$ , ж)  $KHSO_4$ , з)  $NaOH + NH_4Cl$ . Расположите растворы в порядке возрастания значения  $pH$ , ответ поясните расчетом.

6. Смесь гидро- и дигидрофосфата натрия или калия используется для приготовления стандартного буферного раствора в  $pH$ -метрии. Приготовили 100 мл такого раствора с  $pH = 7,00$  и аналитической концентрацией  $c_{PO_4^{3-}} = 0,100$  моль/л. К этому раствору добавили 14,5 % раствор соляной кислоты, при этом значение  $pH$  изменилось на 5,0 единиц. Рассчитайте доли форм фосфата в начальном и конечном растворе. Какой объем соляной кислоты был добавлен? Общим изменением объема раствора пренебречь.

7. Буферный раствор с  $pH = 4,00$  приготовлен на основе муравьиной ( $HForm$ ) и уксусной ( $HAc$ ) кислот и их солей, при этом аналитические концентрации  $c_{Form} = c_{Ac} = 0,100$  моль/л. Сколько мл 10,10 % раствора гидроксида натрия надо добавить к 100 мл этого раствора, чтобы изменить его значение  $pH$  на 1,0 единицу. Ответ поясните расчетом.

## КР2–II

1. Как изменится доверительный интервал при неизменной воспроизводимости анализа, если а) число измерений увеличить с пяти до десяти, б) для пяти измерений изменить доверительную вероятность с 0,95 на 0,99?

2. Что такое гомогенная кристаллизация? Гомогенное осаждение? Приведите примеры.



3. Что определяет величину фактора эквивалентности кислоты или основания? Приведите примеры.

4. Кислоту  $H_2A$  титруют сильной щелочью. Вычислите значение  $pH$  при  $D = 0,0; 0,5; 1,0; 2,0$ ; если  $pK_1 = 3,00$ ,  $pK_2 = 7,00$ . Нарисуйте схематично кривую титрования с указанием особых точек.

5. При гравиметрическом определении содержания кальция(II) его осаждают в виде оксалата с последующим прокаливанием осадка при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  до карбоната. При проведении осаждения из 100 мл раствора, содержащего около 0,20 г  $Ca^{2+}$ , при  $pH = 1,00$  используют двукратный избыток осадителя – оксалата аммония. Рассчитайте полноту осаждения кальция в данных условиях и оцените связанную с этим систематическую погрешность. Вычислите содержание кальция в образце (мас. %), если для анализа были взяты 4 навески (г): 0,4702; 0,5048; 0,4503; 0,4800; массы полученных весовых форм составили соответственно (г): 0,4580; 0,4942; 0,4364; 0,4700. Оцените доверительный интервал ( $P_{\text{дов}} = 0,95$ ).

6. К 100 мл ацетатного буфера с  $pH = 5,06$  и  $c_{Ac} = 0,100$  моль/л добавили 20,0 мл 0,500 М раствора соляной кислоты. Как изменилось значение  $pH$  раствора?

7. Аналитик титровал пробу раствора объемом  $25,00 \pm 0,10$  мл. Расход  $0,1092\text{ N}$  ( $\pm 0,5\%$ ) раствора титранта составил  $19,55 \pm 0,05$  мл. Рассчитайте нормальную концентрацию анализируемого раствора и погрешность ее определения.

## КР2–III

1. При выполнении каких условий начинается образование осадка труднорастворимого соединения? Что такое степень пересыщения?

2. Раствор слабого двухкислотного основания  $B$  ( $pK_{b_1} = 4,00$ ;  $pK_{b_2} = 8,00$ ;  $c_B^0 = 0,100$  М) титруют 0,100 М раствором сильной кислоты. Приведите формулы для расчета и вычислите значения  $pH$  раствора при  $D = 0,0$ ; 0,5; 0,9; 1,0; 1,1; 1,5; 1,9; 2,0; 2,1.

3. Одним из способов определения содержания многих РЗЭ является осаждение их оксалатов с последующим прокаливанием осадка до оксида. Для навесок концентрата РЗЭ (г): 0,5628; 0,6030; 0,4856; 0,5040; 0,6525 массы весовых форм соответственно равны (г): 0,2300; 0,2485; 0,1983; 0,2060; 0,2670. Рассчитайте массовую долю РЗЭ (считая на лантан) в концентрате. Совпадает ли этот результат с данными титриметрии:  $0,350 \pm 0,003$  ( $n = 6$ ,  $P_{дог} = 0,95$ )?

4. Навеску  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  массой 35,60 г растворили примерно в 1,0 л воды. Какой объем 6,433 % раствора соляной кислоты нужно добавить к этому раствору, чтобы значение  $pH$  стало равно 7,00?

5. Расположите следующие растворы (аналитические концентрации всех компонентов равны 0,10 моль/л) в порядке возрастания их значения  $pH$ : а)  $Na_3PO_4$ ; б)  $CH_3COONa$ ; в)  $H_2SO_4$ ; г)  $K_2HPO_4$ ; д)  $HCl$ ; е)  $KHSO_4$ ; ж)  $CH_3COOH + HCl$ ; з)  $KH_2PO_4$ ; и)  $NH_3 + NH_4Cl$ ; к)  $NH_3 + CH_3COOH$ . Ответ поясните расчетом.

## КР2–IV

1. В чем отличие гомогенной кристаллизации сульфата бария и хлорида серебра? Какое влияние оказывает это отличие на гранулометрический состав осадков?

2. Раствор соли  $Na_2A$  ( $c_A^0 = 0,10$  М;  $pK_{b_1} = 3,00$ ;  $pK_{b_2} = 7,00$ ) титруют раствором соляной кислоты. Вычислите значения  $pH$  раствора при  $D = 0,0$ ; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0. Разбавлением пренебречь.

3. От чего зависит интервал перехода окраски кислотно-основного индикатора? Как вычислить индикаторную погрешность?

4. Образцы сурьмяно-свинцового сплава массой (г): 0,3540; 0,5020; 0,3190; 0,2634 растворили в разбавленной азотной кислоте и провели количественное осаждение свинца(II) сульфат-ионом. После прокаливания массы весовых форм равны (г): 0,2270; 0,3252; 0,2046; 0,1705 соответственно. Рассчитайте содержание (мас. %) сурьмы в сплаве. Что можно сказать о правильности анализа, если паспортное содержание сурьмы составляет 54,00 %?

5. Расположите следующие растворы (аналитические концентрации всех компонентов равны 0,10 моль/л) в порядке возрастания их значения  $pH$ : а)  $NaOH$ ; б)  $NH_4Ac$ ; в)  $HProp$ ; г)  $Na_2CO_3$ ; д)  $Hprop + NaProp$ ; е)  $HNO_3$ . Ответ поясните расчетом ( $HProp$  – пропионовая кислота).

6. Выделяющийся в технологическом процессе сернистый газ поглощают раствором гидроксида натрия. На титрование 100,0 мл этого раствора с исходным  $pH = 7,50$  до  $pH = 4,50$  пошло 11,00 мл 0,1000 М раствора соляной кислоты. Какие формы присутствуют в растворе в начале и конце титрования? Рассчитайте концентрацию (г/л) поглощенного сернистого газа в растворе.

### КРЗ–I

1. Вычислите величину условной константы образования комплексоптата  $MY$ , необходимую для выполнения комплексометрического титрования 0,010 М раствора соли металла с погрешностью не более 0,5 %. Разбавление не учитывать.

2. Каким должно быть значение условной константы образования комплекса  $MInd$  для сведения индикаторной погрешности к нулю, если изменение окраски раствора наблюдается при 90 % превращении индикатора? Разбавление не учитывать.

3. Вычислите индикаторную погрешность для титрования восстановителя  $Red_2$  окислителем  $Ox_1$  ( $3Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons 3Red_1 + Ox_2$ ) с индикатором, у которого  $E_{инд}^{0'} = 0,188 В$ . Общее число электронов в реакции равно 3,  $E_1^{0'} = 0,455 В$ ,  $E_2^{0'} = 0,138 В$ . Позволяет ли разность формальных окислительно-восстановительных потенциалов этих пар достичь в точке эквивалентности полноты превращения 99,9 %?

4. Образец стали (основные компоненты – железо и никель) массой 3,1462 г растворили в соляной кислоте с добавлением азотной кислоты, полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500,0 мл и проанализировали двумя методами.

1. На комплексонометрическое титрование при  $pH = 5,0$  в присутствии тартрат-ионов в равновесной концентрации 0,10 моль/л аликвот анализируемого раствора объемом 10,00 мл израсходовали в среднем 19,40 мл 0,05500 М раствора ЭДТА.

2. На титрование аликвот анализируемого раствора объемом 50,00 мл после количественного восстановления  $Fe(III)$  до  $Fe(II)$  израсходовали в среднем 24,00 мл 0,1250 N раствора дихромата калия.

Рассчитайте условные константы образования комплексов металлов с ЭДТА и обоснуйте возможность их количественного определения. Можно ли провести титрование без тартрат-иона? Вычислите процентное содержание железа и никеля в стали.

5. Водный раствор содержит оксалат натрия и щавелевую кислоту. Для определения его количественного состава провели анализ двумя методами.

1. На титрование аликвот раствора объемом 25,00 мл 0,1250 N раствором перманганата калия в сернокислой среде расход титранта в пяти параллельных опытах составил (мл): 38,65; 38,58; 38,60; 38,67; 38,55.

2. На титрование аликвот раствора объемом 25,00 мл 0,05000 М раствором гидроксида натрия по фенолфталеину расход титранта в шести параллельных опытах составил (мл): 18,56; 18,59; 18,46; 18,59; 18,55; 18,65.

Рассчитайте молярную концентрацию кислоты и соли в растворе. Вычислите их относительное стандартное отклонение.

6. Раствор объемом 50,00 мл, содержащий натриевые соли серной, фосфорной и азотной кислот, пропустили через хроматографическую колонку с сильнокислотным катионитом в  $H^+$ -форме, взятым в избытке. Элюат и промывные воды собрали в мерную колбу объемом 500,0 мл. Из полученного раствора отобрали аликвоты объемом 25,00 мл и проанализировали их следующими методами.

1. Титрование 0,05000 М раствором гидроксида натрия по фенолфталеину. Расход титранта – 17,50 мл.

2. Титрование 0,05000 М раствором гидроксида натрия по метиловому оранжевому. Расход титранта – 12,50 мл.

3. Действием цинковых опилок в сильнощелочной среде при нагревании восстановили нитрат-ион до аммиака, который отогнали в 50,00 мл 0,05000 N раствора серной кислоты. После поглощения выделившегося аммиака на титрование избытка кислоты израсходовали 22,50 мл 0,1000 М раствора щелочи по метиловому красному.

Рассчитайте содержание солей (г/мл) в исходном растворе.

### **КРЗ–II**

1. Каким должен быть порядок значений условных констант образования комплексонов двух металлов ( $c_1 = c_2 = 0,010$  моль/л) и их отношение, чтобы было возможно раздельное определение этих металлов с погрешностью, не превышающей 0,1 %?

2. Оцените индикаторную погрешность титрования мышьяковистой кислоты в растворе с  $pH = 1,00$  раствором церия(IV), если  $E_{инд}^{\sigma} = 0,56 В$ .

3. Содержание цинка(II) и железа(III) определяют комплексонометрически. На титрование 20,00 мл анализируемого раствора при  $pH = 2,00$  израсходовали в среднем 14,40 мл 0,06050 М раствора ЭДТА. А на титрование 15,00 мл анализируемого раствора при  $pH = 6,00$  в присутствии ацетат- и фторид-ионов в равновесных концентрациях 1,0 моль/л и 0,10 моль/л соответственно потратили в среднем 21,60 мл этого же раствора ЭДТА. Рассчитайте значения условных констант образования комплексонов цинка(II) и железа(III) для первого и второго титрования, определите, какие компоненты титруются в этих условиях. Рассчитайте молярные концентрации цинка и железа в растворе.

4. Навеску технического препарата нитрита калия массой 0,9151 г растворили в мерной колбе объемом 200,0 мл и проанализировали методом обратного титрования. К 25,00 мл анализируемого раствора добавили 20,00 мл стандартного раствора перманганата калия, по окончании реакции для восстановления оставшегося перманганата ввели 20,00 мл стандартного раствора щавелевой кислоты, после чего на титрование избытка щавелевой кислоты затратили в среднем 24,55 мл стандартного раствора перманганата калия. Стандартизацию раствора перманганата калия провели по дигидрату щавелевой кислоты (1,7019 г растворили в мерной колбе на 250,0 мл), при этом на титрование аликвоты объемом 15,00 мл расход титранта в среднем составил 15,85 мл. Все титрования проводили в сильноокислой среде. Напишите уравнения всех полуреакций и рассчитайте процентное содержание нитрита калия в образце.

5. Раствор фосфорной кислоты с примесью серной кислоты анализировали двумя методами.

1. Аликвоты анализируемого раствора объемом 20,00 мл титровали 0,2024 М раствором гидроксида натрия по тимолфталейну, в четырех параллельных опытах объем титранта составил (мл): 24,95; 24,80; 24,90; 24,95.

2. Из аликвот анализируемого раствора объемом 10,00 мл осадили магний-аммоний-фосфат, весовую форму получили прокаливанием, для пяти параллельных опытов массы пирофосфата магния составили (г): 0,1116; 0,1120; 0,1119; 0,1120; 0,1122.

Рассчитайте средние значения молярных концентраций серной и фосфорной кислот и их относительные стандартные отклонения.

### КРЗ–III

1. Каким должен быть порядок значений условных констант образования комплексонов двух металлов ( $c_1 = c_2 = 0,010$  моль/л) и их отношение, чтобы было возможно раздельное определение этих металлов с погрешностью, не превышающей 1,0? %.

2. Оцените индикаторную погрешность титрования мышьяковистой кислоты в растворе с  $pH = 1,00$  раствором церия(IV), если  $E_{инд}^0 = 1,62$  В.

3. Содержание цинка(II) и магния(II) определяли комплексонометрически. На титрование 25,00 мл анализируемого раствора в ацетатном буфере с  $pH = 5,00$  и равновесной концентрацией ацетатионов 0,50 моль/л потратили в среднем 22,50 мл 0,05580 М раствора ЭДТА. На титрование 10,00 мл анализируемого раствора в аммиачном буфере с  $pH = 9,00$  и равновесной концентрацией аммиака 0,20 моль/л израсходовали в среднем 18,00 мл этого же раствора ЭДТА. Рассчитайте значения условных констант образования комплексонов цинка и магния в первом и втором титрованиях, определите, какие компоненты титруются в этих условиях. Рассчитайте молярные концентрации компонентов в растворе.

4. Навеску кристаллогидрата сульфита натрия массой 1,0710 г растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл и проанализировали методом обратного титрования. К 20,00 мл раствора сульфита натрия добавили 25,00 мл стандартного раствора дихромата калия, после окончания реакции на титрование избытка дихромата затратили в среднем 14,50 мл раствора железа(II). Стандартный раствор дихромата калия приготовили по навеске: 1,2381 г в мерной колбе объемом 500,0 мл. Концентрацию раствора железа(II) установили титрованием стандартным раствором дихромата калия: на аликвоты объемом 25,00 мл потратили в среднем 19,90 мл раствора титранта. Напишите уравнения всех полуреакций. Рассчитайте массу сульфита натрия в анализируемом растворе и количество молекул воды в кристаллогидрате.

5. Раствор карбоната натрия с примесью щелочи проанализировали двумя методами.

1. Аликвоты объемом 10,00 мл титровали 0,1552 М раствором соляной кислоты по метиловому оранжевому и для пяти параллельных опытов объемы титранта составили (мл): 41,10; 41,25; 41,32; 41,22; 41,30.

2. Из аликвот объемом 20,00 мл осадили карбонат кальция, который прокалили при 900 °С, для четырех параллельных опытов массы весовой формы составили (г): 0,3365; 0,3380; 0,3360; 0,3355.

Вычислите средние значения молярных концентраций карбоната и гидроксида натрия и их относительные стандартные отклонения.

## ЭКЗАМЕН-I

1. При экстракции металлов хелатообразующими реагентами в органическую фазу переходит также избыток реагента. Предложите и обоснуйте метод реэкстракции избытка таких реагентов, как 8-меркаптохинолин (тиооксин) и ацетилацетон (уравнения реакций).



2. Методом круговой осадочной хроматографии на бумаге, импрегнированной солью  $Pb^{2+}$ , проводят анализ раствора, содержащего  $C_2O_4^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $S^{2-}$  в равных концентрациях  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Определите порядок расположения хроматографических зон и схематично изобразите хроматограмму. Что изменится, если концентрацию иодид-иона увеличить до  $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л?

3. Какие из указанных солей можно определять методом прямого кислотно-основного титрования: гидросульфат натрия, сульфат аммония, дигидрофосфат натрия. Ответ обоснуйте. Напишите уравнения реакций, укажите титранты и индикаторы (без расчета).

4. Раствор слабой одноосновной кислоты с концентрацией  $0,07500$  моль/л объемом  $20,00$  мл титруют  $0,1000$  М раствором гидроксида натрия. При добавлении  $7,50$  мл титранта значение  $pH$  раствора составляет  $5,00$ . Каким будет значение  $pH$  раствора в точке эквивалентности? Выберите индикатор для титрования и оцените индикаторную погрешность.

5. Рассчитайте минимальное значение  $pH$ , при котором возможно комплексометрическое определение магния, если его концентрация равна  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а заданная погрешность анализа не более  $0,1$  %. Чем определяется максимально допустимое значение  $pH$  для этого определения?

6. Если сравнить стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар  $Cu^{2+}/Cu^+$  и  $I_2/2I^-$ , иодометрическое определение  $Cu^{2+}$  представляется невозможным. Обоснуйте возможность этой аналитической реакции в соответствующих условиях.

7. При гравиметрическом определении молибдена с 8-оксихинолином в образце стали №1 получены следующие результаты для четырех параллельных опытов:

масса навески, г	0,4888	0,3920	0,4950	0,4990
масса весовой формы, г ( $t = 130^{\circ}\text{C}$ )	0,2456	0,1980	0,2525	0,2496

Вычислите процентное содержание молибдена ( $P_{\text{дог}} = 0,95$ ). Считая значение относительного стандартного отклонения постоянным, найдите число параллельных определений, при котором абсолютная погрешность анализа (доверительный интервал) для образца стали №2 с содержанием молибдена 15,56 % не превысит 0,10.

## ЭКЗАМЕН-II

1. Для разделения однозамещенных дитизонатов серебра(I) и ртути(II) используют реэкстракцию 1,0 М раствором  $\text{NaCl}$  в 0,10 М  $\text{HCl}$ . Рассчитайте коэффициенты распределения катионов и фактор обогащения при равных объемах водной и органической фаз и равновесной концентрации дитизона в  $\text{CCl}_4 - 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

2. Кратко укажите оптимальные условия осаждения сульфата бария в гравиметрии. Достаточно ли 30 %-ого избытка хлорида бария для количественного осаждения 0,30 г сульфат-иона из 300 мл раствора с  $\text{pH} = 2,00$ ? В расчете учтите все факторы, влияющие на растворимость.

3. Стандартный образец двухкомпонентного сплава с массовым отношением  $\text{Pd/Ag} = 0,6720$  растворяют в азотной кислоте и проводят количественное осаждение палладия(II) диметилглиоксимом. По результатам четырех параллельных опытов определите, присутствует ли в анализе систематическая погрешность ( $P_{\text{дог}} = 0,95$ ):

масса навески, г	0,3540	0,5020	0,3190	0,2634
масса весовой формы, г ( $t = 130^{\circ}\text{C}$ )	0,4520	0,6436	0,4067	0,3383

4. Рассчитайте значение  $pH$  раствора, получившегося при добавлении 20 мл 0,17 М раствора соляной кислоты к 200 мл ацетатного буфера с  $pH = 5,06$  и  $c_{NaAc} = 0,10$  моль/л.

5. Рассчитайте все функции, характеризующие глубину процесса комплексообразования, для таллия(III) в растворе с равновесной концентрацией иодид-иона  $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Какую из иодидных форм таллия(III) можно использовать в качестве аналитической, если допустимая погрешность анализа составляет 1 %?

6. Какими должны быть величины условных констант образования комплексонов и их отношение, чтобы два металла при совместном присутствии в равных концентрациях 0,010 моль/л можно было раздельно определить титрованием ЭДТА с погрешностью менее 1,0 %?

7. Для количественного определения свинца используют метод замещения: свинец(II) осаждают в виде хромата, промытый осадок отделяют, растворяют в кислоте, добавляют избыток иодида калия и оттитровывают выделившийся иод раствором тиосульфата натрия. Напишите уравнения всех полуреакций. Приведите формулу для расчета массы свинца по объему титранта с известным значением нормальности. Почему невозможно прямое титрование дихромат-ионов тиосульфатом?

8. Раствор первичного стандарта для комплексонометрии готовят из  $(0,9859 \pm 0,0002)$  г гептагидрата сульфата магния в мерной колбе объемом  $(200,0 \pm 0,4)$  мл. На титрование аликвот этого раствора объемом  $(20,00 \pm 0,02)$  мл израсходовано в среднем  $(19,83 \pm 0,04)$  мл раствора ЭДТА. Рассчитайте концентрацию ЭДТА и оцените погрешность ее определения.

## РАСЧЕТ И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Аналитические определения редко бывают прямыми; чаще искомое значение находят по его зависимости от двух или большего числа величин, найденных прямыми измерениями.

Каждая из стадий анализа характеризуется своей погрешностью, которая входит в общую погрешность анализа. Например, если раствор готовится по точной навеске вещества в мерной колбе известного объема, то его концентрация является функцией трех независимых величин: массы навески, объема колбы и молярной массы вещества. Относительная погрешность определения молярной массы веществ – величина гораздо меньшая по сравнению с относительными погрешностями измерения массы и объема, поэтому практически не сказывается на погрешности концентрации раствора. Таким образом, погрешность концентрации приготовленного раствора складывается из погрешностей взвешивания и измерения объема.

Для расчетов, как правило, приходится использовать атомные и молярные массы. Они должны быть взяты со всеми значащими цифрами. Для разных элементов атомные массы определены с разной погрешностью, что находит отражение в различном числе знаков после запятой. В таблице атомных масс (см. справочник по аналитической химии) погрешность последней значащей цифры равна  $\pm 1$  или  $\pm 3$ , если она выделена мелким шрифтом. Округление атомных и молярных масс только до целых значений приводит к грубому искажению (завышению или занижению) результатов расчета.

Результат анализа должен быть выражен числом, которое содержит только значащие цифры. Значащие цифры – это все достоверно известные цифры данного числа плюс первая недостоверная цифра.

Для оценки достоверности результатов анализа следует учитывать реальные возможности используемого метода или методики. В качестве статистических критериев при этом выступают стандартное отклонение абсолютное ( $s$ ) или относительное ( $s_r$ ), доверитель-

ный интервал ( $\Delta_{\text{дов}}$ ). При отсутствии конкретных данных считают, что погрешность ( $\delta$ ) последней цифры равна  $\pm 1$ .

Нуль, стоящий в середине или в конце числа, является значащей цифрой. При правильной записи результата анализа нули, которые не являются значимыми, следует исключить, а результат представить в виде числа с нормальной формой представления:  $a \cdot 10^n$ , где  $a < 10$ . Например, если число 1000 содержит три значащие цифры, то правильно его представить в виде  $1,00 \cdot 10^3$ . Если в нем четыре значащие цифры, то число следует записать как  $1,000 \cdot 10^3$ .

Нули, стоящие в начале числа, не являются значащими, они лишь показывают место запятой в десятичной дроби. Например, значение массы образца 0,10000 г можно представить в виде  $1,0000 \cdot 10^{-1}$  г, если взвешивание проводили на микровесах с погрешностью  $\delta = \pm 0,00002$  г. Если взвешивание проводили на аналитических весах с погрешностью  $\delta = \pm 0,0002$  г, то правильное представление результата – 0,1000 г или  $1,000 \cdot 10^{-1}$  г.

Незначащие цифры исключают, округляя число. При этом если отбрасываемая цифра меньше 5, то последняя значащая цифра не изменяется. Если отбрасываемая цифра больше или равна 5, то последняя значащая цифра увеличивается на единицу.

Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, то применяют и другое правило: округляют последнюю значащую цифру до ближайшего четного числа.

Пример. Вычислим из результатов четырех параллельных определений 20,25; 20,20; 20,30; 20,15 мл средний объем титранта:

$$\bar{V} = (20,25 + 20,20 + 20,30 + 20,15)/4 = 20,22_5 = 20,22 \text{ мл.}$$

Количество значащих цифр в числе, полученном в результате вычислений, определяется из сравнения погрешностей чисел в соответствии с перечисленными ниже правилами.

1) При сложении и вычитании нескольких величин результат вычисления записывается с таким числом знаков после запятой, как в слагаемом с наименьшим числом десятичных знаков, потому что оно известно с наибольшей абсолютной погрешностью ( $\delta$ ).

Пример. Найдем молярные массы сульфат-иона и сульфата бария:

$$A_S = 32,06 \pm 0,01; \quad A_O = 15,9994 \pm 0,0001; \quad A_{Ba} = 137,34 \pm 0,01;$$

$$M_{SO_4^{2-}} = 32,06 + 4 \cdot 15,9994 = 96,06; \quad M_{BaSO_4} = 137,34 + 96,06 = 233,40.$$

2) При умножении и делении количество значащих цифр конечного результата определяется числом, имеющим наибольшую относительную погрешность ( $\delta_r$ ) и наименьшее количество значащих цифр.

Пример. Вычислим значение гравиметрического фактора для определения сульфат-иона в виде сульфата бария и массу сульфат-иона для случая, когда масса весовой формы равна 0,3050 г:

$$F = M_{SO_4^{2-}} / M_{BaSO_4} = 96,06 / 233,40 = 0,4116;$$

$$m_{SO_4^{2-}} = F \cdot m_{BaSO_4} = 0,4116 \cdot 0,3050 = 0,1255 \text{ г.}$$

3) Логарифмические величины должны содержать в мантиссе такое же количество значащих цифр, как и использованные при расчете нестепенные числа. Цифры, полученные при логарифмировании степенного члена, не являются значащими.

Пример. Рассчитаем отрицательный логарифм произведения растворимости сульфата бария по значению  $K_s$  и константу образования комплекса бария с сульфат-ионом из значения логарифма этой величины (см. справочник по аналитической химии):

$$K_s = 1,1 \cdot 10^{-10}; \quad pK_s = -\lg K_s = 9,97;$$

$$\lg \beta_1 = 2,36; \quad \beta_1 = 10^{\lg \beta_1} = 2,3 \cdot 10^2.$$

4) При возведении числа в степень относительная погрешность результата увеличивается в число раз, равное степени.

Таким образом, при возведении в квадрат относительная погрешность увеличивается в два раза, а при извлечении квадратного корня она уменьшается в два раза.

Пример. Рассчитаем растворимость сульфата бария в насыщенном водном растворе:

$$s = s_0 + [Ba^{2+}] = K_s \cdot \beta_1 + \sqrt{K_s};$$

$$s_0 = 1,1 \cdot 10^{-10} \cdot 2,3 \cdot 10^2 = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

$$\delta_r(K_s) = \pm 0,1 \cdot 10^{-10} / 1,1 \cdot 10^{-10} \sim \pm 1 \cdot 10^{-1};$$

$$[Ba^{2+}] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5}; \quad \delta_r \sim \pm 5 \cdot 10^{-2}; \quad \delta \sim \pm 5 \cdot 10^{-7};$$

$$s = 2,5 \cdot 10^{-8} + 1,05 \cdot 10^{-5} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Перечисленные выше правила обращения со значащими цифрами при математических операциях можно строго обосновать на основе закона распространения погрешностей.

Результаты гравиметрических и титриметрических определений в полумикроанализе должны быть представлены в большинстве случаев в виде чисел, содержащих четыре значащие цифры, что связано с погрешностью измерения массы веществ на аналитических весах  $\delta = \pm 0,0002$  г и относительной погрешностью измерения объемов растворов с помощью мерной посуды (мерные колбы, пипетки Мора) второго класса точности  $\delta_r = \pm 0,10$  %. Абсолютная

погрешность отсчета объема по бюретке составляет 0,03–0,05 мл, поэтому результаты следует всегда записывать с четырьмя значащими цифрами, т.е. до сотых долей миллилитра. Однако если расход титранта составил, например, 9,00 мл, то записать объем титранта можно только с тремя значащими цифрами и результат анализа, рассчитанный с использованием такого объема, тоже не может содержать более трех значащих цифр.

По ходу расчетов часто приходится прибегать к округлению промежуточных результатов. Переписывание в тетрадь всех цифр, которые дает калькулятор, сильно усложняет и загромождает расчеты. Чтобы не происходило накопления ошибки округления, в промежуточных расчетах следует сохранять на одну цифру больше, чем требуют правила обращения со значащими цифрами, в окончательном результате эта цифра округляется.

При представлении окончательного результата следует использовать простое правило: результат анализа и его погрешность должны соответствовать друг другу, т. е. в погрешности не может быть знаков, которых нет в результате анализа. Далее результат анализа следует округлить в соответствии с вычисленной погрешностью. Например, при обработке результатов определения массы соляной кислоты получено (г):  $\bar{m} = 6,515 \cdot 10^{-1}$ ;  $\Delta_{дог} = 0,018 \cdot 10^{-1}$ . В этом случае некорректно записывать результат анализа с четырьмя значащими цифрами, так как доверительный интервал показывает, что уже второй десятичный знак является недостоверным. Правильная запись результата анализа:  $m = (6,52 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$  г.

**Пример.** Представим результат анализа никеля при его определении в виде диметилглиоксимата по следующим данным:

№ опыта	1	2	3	4
масса пустого тигля, г	12,5524	11,3875	12,0250	11,9505
масса тигля с осадком, г	12,7028	11,5377	12,1756	12,1013



Результат гравиметрического анализа вычисляется по формуле:

$$m_{Ni} = F \cdot m_{\text{в. ф.}} = \frac{A_{Ni}}{M_{Ni(HD)_2}} m_{\text{в. ф.}} = \frac{58,71}{288,93} m_{\text{в. ф.}} = 0,2032 \cdot m_{\text{в. ф.}}$$

Значение гравиметрического фактора можно взять из справочника по аналитической химии или вычислить из атомной массы никеля и молярной массы диметилглиоксимата никеля. Рассчитанные массы никеля приведены ниже:

№ опыта	1	2	3	4
масса весовой формы, г	0,1504	0,1502	0,1506	0,1508
масса никеля, г	0,03056	0,03052	0,03060	0,03064

Для представления результата анализа рассчитывается среднее значение массы никеля и доверительный интервал:

$$\bar{m} = \sum m_i / n; \quad \bar{m}_{Ni} = 0,03058 \text{ г};$$

$$s = \sqrt{(m_i - \bar{m})^2 / (n - 1)}; \quad s = 0,00005 \text{ г};$$

$$\Delta_{\text{до в}} = \pm t(P_{\text{до в}}, f) \cdot s / \sqrt{n}; \quad t(0,95; 3) = 3,18; \quad \Delta_{\text{до в}} = \pm 0,00008 \text{ г};$$

В итоге результат анализа записывается в виде:

$$m_{Ni} = (3,058 \pm 0,008) \cdot 10^{-2} \text{ г}.$$

## РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСИЙ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В большинстве случаев в реальных системах наряду с основным химическим равновесием приходится учитывать ряд конкурирующих процессов. Подход к решению таких задач описан ниже.

- 1) Написать уравнения всех реакций, которые могут протекать.
- 2) Записать выражения для констант равновесия и найти в соответствующих таблицах справочника по аналитической химии значения констант. Если необходимые константы приведены в справочной таблице в логарифмическом виде, то при взятии антилогарифмов пользуются правилом 3 обращения со значащими цифрами (см. пример на с. 70).
- 3) Написать для компонентов, присутствующих в системе, уравнения материального баланса.
- 4) Подсчитать число неизвестных величин. Оно должно быть равно числу имеющихся уравнений (включая выражения для констант равновесия), только в этом случае задача имеет точное алгебраическое решение. Если уравнений меньше, чем неизвестных, то надо дополнить систему пропущенными независимыми уравнениями. Если такие уравнения не находятся, то задача не может быть решена точно. Для поиска приближенного решения задачи надо сделать допущения, позволяющие сократить число неизвестных.
- 5) Сделать необходимые допущения, чтобы упростить решение задачи или уменьшить число неизвестных.
- 6) Для нахождения неизвестных решить систему уравнений. При выполнении алгебраических операций использовать правила 1–4 обращения со значащими цифрами и их округления (см. с. 70-71).
- 7) Проверить правильность допущений, сделанных по ходу решения задачи.

Применение данного подхода к решению различных задач на равновесия в аналитической химии проиллюстрировано в разделе 4.

## ОБРАЗЕЦ ВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Дата

Контрольная задача

### Определение количества $HCl$ по стандартному раствору $NaOH$

1) Приготовление 1,0 л 0,10 М раствора  $NaOH$  из концентрированного раствора:

$$\rho_{NaOH} = 1,420 \text{ г/см}^3; c_{NaOH} = 13,84 \text{ моль/л (табличное значение);}$$

$$V_{NaOH} = 1,0 \cdot 0,10 / 13,84 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 7,2 \text{ мл.}$$

2) Приготовление 0,1000 М раствора  $HCl$  из стандарт-титра.

3) Стандартизация  $NaOH$  по 0,1000 М  $HCl$  (индикатор – метиловый красный). Для расчета молярной концентрации  $NaOH$  используется закон эквивалентов:

$$c_{NaOH} V_{NaOH} = c_{HCl} V_{HCl}.$$

$$V_{HCl} = 25,00 \text{ мл}; c_{HCl} = 0,1000 \text{ моль/л}$$

№ опыта	1	2	3
$V_{NaOH}$ , мл	24,15	24,10	24,15
$c_{HCl}$ , моль/л	0,1035	0,1037	0,1035

$$\overline{c_{NaOH}} = (0,1035 + 0,1037 + 0,1035) / 3 = 0,1036 \text{ моль/л;}$$

4) Стандартизация раствора гидроксида натрия по навескам янтарной кислоты  $H_2A$ :  $K_{a_1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_{a_2} = 2,3 \cdot 10^{-6}$ . Оба протона кислоты титруются одновременно, индикатор – фенолфталеин.

Оптимальная масса навески янтарной кислоты вычисляется по закону эквивалентов для объема титранта ( $NaOH$ ) ~20 мл:

$$c_{NaOH}V_{NaOH} = m_{H_2A} / M_{экв}(H_2A);$$

$$f_{экв}(H_2A) = 1/2; M_{экв}(H_2A) = M(H_2A) / 2 = 118,089 / 2 = 59,046;$$

$$m_{H_2A} = c_{NaOH}V_{NaOH}M_{экв}(H_2A) = 0,10 \cdot 0,020 \cdot 59,046 \cong 0,12 \text{ г.}$$

Пределы варьирования массы янтарной кислоты:

$$m_{H_2A}^{min} = 0,10 \text{ г;}$$

$$V_{NaOH}^{max} \sim 24 \text{ мл; } m_{H_2A}^{max} = 0,10 \cdot 0,024 \cdot 59,046 \cong 0,14 \text{ г.}$$

Взятие навесок янтарной кислоты

№ опыта	1	2	3
$m$ (кальки с навеской), г	0,2265	0,2123	0,2368
$m$ (кальки после ссыпания), г	0,1015	0,1020	0,1011
$m(H_2A)$ , г	0,1250	0,1103	0,1357

Титрование янтарной кислоты раствором гидроксида натрия

$V_{NaOH}$ , мл	20,35	17,90	22,05
$c_{NaOH}$ , моль/л	0,1040	0,1044	0,1042

$$\overline{c_{NaOH}} = (0,1040 + 0,1044 + 0,1042) / 3 = 0,1042 \text{ моль/л,}$$

Оценка воспроизводимости молярной концентрации  $NaOH$ :

$$\frac{c_{max} - c_{min}}{c} 100\% = \frac{0,1044 - 0,1040}{0,1042} 100\% \cong 0,4\%.$$

5) Титрование раствора  $HCl$  стандартным раствором  $NaOH$ .

$$c_{NaOH}V_{NaOH} = c_{HCl}V_{HCl}; \quad c_{NaOH} = 0,1042 \text{ моль/л.}$$

$$V_{HCl} = 25,00 \text{ мл}$$

№ опыта	1	2	3
$V_{NaOH}$ , мл	19,80	19,90	19,85
$c_{HCl}$ , моль/л	0,08253	0,08294	0,08273

$$V_{HCl} = 20,00 \text{ мл}$$

№ опыта	4	5	6
$V_{NaOH}$ , мл	15,80	15,85	15,90
$c_{HCl}$ , моль/л	0,08232	0,08258	0,08284

$$V_{HCl} = 25,00 \text{ мл}$$

№ опыта	7	8	9
$V_{NaOH}$ , мл	19,70	19,75	19,75
$c_{HCl}$ , моль/л	0,08211	0,08232	0,08232

$$\overline{c_{HCl}} = 0,08252 \text{ моль/л}; \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{(n-1)}} = 2,8 \cdot 10^{-4};$$

$$t(f = 8, P_{дог} = 0,95) = 2,31; \quad \Delta_{дог} = t \cdot s / \sqrt{n} = 2,2 \cdot 10^{-4};$$

$$c_{HCl} = (8,252 \pm 0,022) \cdot 10^{-2} = (8,25 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$m_{HCl} = c_{HCl} \cdot V_{колбы} \cdot M_{HCl}; \quad V_{колбы} = 250,0 \text{ мл}; \quad M_{HCl} = 36,461;$$

$$\underline{m_{HCl}} = (8,252 \pm 0,022) \cdot 10^{-2} \cdot 0,2500 \cdot 36,461 = \underline{(0,752 \pm 0,002) \text{ г.}}$$

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Задача 1.** В раствор с постоянным значением  $pH = 4,00$ , содержащий по  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л солей кадмия(II) и марганца(II), добавили 8-оксихинолин до аналитической концентрации  $5,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Произошло ли количественное разделение катионов?

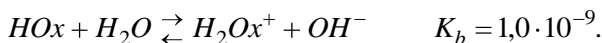
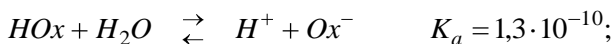
### Решение

Для того чтобы ответить на вопрос, поставленный в задаче, необходимо рассчитать для заданных условий равновесную концентрацию оксихинолят-иона в растворе, растворимость оксихинолятов кадмия и марганца и степень извлечения катионов в осадок.

При  $pH = 4,00$  концентрация гидроксид-ионов в растворе составляет  $1,0 \cdot 10^{-10}$  моль/л, принимая во внимание величины констант образования гидрокомплексов кадмия(II) и марганца(II), можно сказать, что в этих условиях их вкладом следует пренебречь.

1. Записывают уравнения реакций с участием катионов и оксихинолина и находят для них в справочнике по аналитической химии значения констант:





2. Составляют систему из выражений для констант равновесий, уравнений для расчета растворимости оксихинолятов кадмия и марганца и материального баланса по оксихинолину. В последнем уравнении учитывают только формы оксихинолина в растворе, так как вследствие того, что аналитические концентрации катионов и оксихинолина различаются более чем на два порядка, расходом оксихинолина на осаждение катионов можно пренебречь.

$$K_s(Cd(Ox)_2) = [Cd^{2+}] \cdot [Ox^-]^2 = 1,00 \cdot 10^{-22};$$

$$\beta_1(Cd(Ox)^+) = \frac{[Cd(Ox)^+]}{[Cd^{2+}] \cdot [Ox^-]} = \frac{[Cd(Ox)^+] \cdot [Ox^-]}{K_s(Cd(Ox)_2)} = 1,6 \cdot 10^7;$$

$$\beta_2(Cd(Ox)_2) = \frac{[Cd(Ox)_2]}{[Cd^{2+}] \cdot [Ox^-]^2} = \frac{s_0(Cd(Ox)_2)}{K_s(Cd(Ox)_2)} = 2,5 \cdot 10^{13};$$

$$K_s(Mn(Ox)_2) = [Mn^{2+}] \cdot [Ox^-]^2 = 5,00 \cdot 10^{-20};$$

$$\beta_1(Mn(Ox)^+) = \frac{[Mn(Ox)^+]}{[Mn^{2+}] \cdot [Ox^-]} = \frac{[Mn(Ox)^+] \cdot [Ox^-]}{K_s(Mn(Ox)_2)} = 6,3 \cdot 10^6;$$

$$\beta_2(Mn(Ox)_2) = \frac{[Mn(Ox)_2]}{[Mn^{2+}] \cdot [Ox^-]^2} = \frac{s_0(Mn(Ox)_2)}{K_s(Mn(Ox)_2)} = 4,0 \cdot 10^{12};$$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [Ox^-]}{[HOx]} = 1,3 \cdot 10^{-10};$$

$$K_b = \frac{[H_2Ox^+] \cdot [OH^-]}{[HOx]} = \frac{[H_2Ox^+] \cdot K_w}{[HOx] \cdot [H^+]} = 1,0 \cdot 10^{-9};$$

$$s_{Cd} = [Cd^{2+}] + [Cd(Ox)^+] + [Cd(Ox)_2];$$

$$s_{Mn} = [Mn^{2+}] + [Mn(Ox)^+] + [Mn(Ox)_2];$$

$$c_{HOx} = [H_2Ox^+] + [HOx] + [Ox^-] + [Cd(Ox)^+] + 2[Cd(Ox)_2] + \\ + [Mn(Ox)^+] + 2[Mn(Ox)_2].$$

Задача может быть решена точно, так как число неизвестных равно числу имеющихся независимых уравнений.

3. Вычисляют равновесную концентрацию оксихинолят-иона в растворе. Вводят для удобства суммарную равновесную концентрацию всех форм оксихинолина в растворе за исключением его комплексов с катионами:

$$[HOx]' = [H_2Ox^+] + [HOx] + [Ox^-].$$

Используя константы кислотной и основной ионизации 8-оксихинолина, делают следующие преобразования:

$$[HOx]' = [Ox^-] \cdot \left( \frac{[H^+]^2 K_b}{K_a \cdot K_w} + \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right) = [Ox^-] \cdot \Phi_{Ox}.$$

Рассчитывают функцию закомплексованности оксихинолят-ионов протонами при  $pH = 4,00$ :

$$\Phi_{Ox} = \left( \frac{(1,0 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-9}}{1,3 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}} + \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{1,3 \cdot 10^{-10}} + 1 \right) = 8,5 \cdot 10^6.$$

Если вкладом оксихинолятных комплексов кадмия и марганца пренебречь, то равновесная концентрация оксихинолят-ионов равна:



$$[Ox^-] = [HOx]' / \Phi_{Ox} = 5,0 \cdot 10^{-2} / 8,5 \cdot 10^6 = 5,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Если вкладом оксихинолятных комплексов не пренебрегают, то для нахождения равновесной концентрации оксихинолят-иона расписывают уравнение материального баланса по оксихинолину:

$$c_{HOx} = [Ox^-] \Phi_{Ox} + K_s^{Cd(Ox)_2} \cdot \left( \frac{\beta_1^{Cd(Ox)_2}}{[Ox^-]} + 2\beta_2^{Cd(Ox)_2} \right) + K_s^{Mn(Ox)_2} \cdot \left( \frac{\beta_1^{Mn(Ox)_2}}{[Ox^-]} + 2\beta_2^{Mn(Ox)_2} \right);$$

Подставляя в выражение значения констант, функции закомплексованности и аналитической концентрации оксихинолина, получают:

$$5,0 \cdot 10^{-2} = 8,5 \cdot 10^6 [Ox^-] + 1,00 \cdot 10^{-22} \cdot \left( \frac{1,6 \cdot 10^7}{[Ox^-]} + 5,0 \cdot 10^{13} \right) + 5,00 \cdot 10^{-20} \cdot \left( \frac{6,3 \cdot 10^6}{[Ox^-]} + 8,0 \cdot 10^{12} \right);$$

В итоге уравнение материального баланса записывают в виде:

$$[Ox^-]^2 \cdot 8,5 \cdot 10^6 - 5,0 \cdot 10^{-2} [Ox^-] + 3,2 \cdot 10^{-13} = 0.$$

Очевидно, что для нахождения равновесной концентрации оксихинолят-ионов в этом случае даже не стоит тратить время на решение квадратного уравнения:

$$[Ox^-] = 5,0 \cdot 10^{-2} / 8,5 \cdot 10^6 = 5,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Концентрация оксихинолят-ионов, вычисленная с учетом вклада оксихинолятных комплексов катионов и без него, совпадают. Этот факт свидетельствует о том, что приближение о незначимости вклада оксихинолятных комплексов катионов оправдано. Такое приближение могло быть сделано сразу, что упрощает решение, но затем обязательно должно быть проверено.

4. Для нахождения растворимости оксихинолята кадмия используют уравнение материального баланса по кадмию(II) в растворе:

$$s_{Cd} = \frac{K_s}{[Ox^-]^2} \cdot (1 + \beta_1[Ox^-] + \beta_2[Ox^-]^2) = \frac{K_s \cdot \Phi_{Cd}}{[Ox^-]^2};$$

$$\Phi_{Cd} = 1 + 1,6 \cdot 10^7 \cdot 5,9 \cdot 10^{-9} + 2,5 \cdot 10^{13} \cdot (5,9 \cdot 10^{-9})^2 = 1,09;$$

$$s_{Cd} = \frac{1,00 \cdot 10^{-22} \cdot 1,09}{(5,9 \cdot 10^{-9})^2} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

5. Рассчитывают степень извлечения кадмия(II) в осадок:

$$R_{Cd} = \left( 1 - \frac{s_{Cd}}{c_{Cd}^0} \right) \cdot 100\% = \left( 1 - \frac{3,1 \cdot 10^{-6}}{3,0 \cdot 10^{-4}} \right) \cdot 100\% = \underline{\underline{99\%}}.$$

6. Растворимость оксихинолята марганца вычисляют из уравнения материального баланса по марганцу(II) в растворе:

$$s_{Mn} = \frac{K_s}{[Ox^-]^2} \cdot (1 + \beta_1[Ox^-] + \beta_2[Ox^-]^2) = \frac{K_s \cdot \Phi_{Mn}}{[Ox^-]^2};$$

$$\Phi_{Mn} = 1 + 6,3 \cdot 10^6 \cdot 5,9 \cdot 10^{-9} + 4,0 \cdot 10^{12} \cdot (5,9 \cdot 10^{-9})^2 = 1,04;$$

$$s_{Mn} = \frac{5,00 \cdot 10^{-20} \cdot 1,04}{(5,9 \cdot 10^{-9})^2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} > c_{Mn}^0 = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Так как растворимость оксихинолята марганца в заданных условиях намного превышает аналитическую концентрацию марганца(II) в растворе, то он вообще не осаждается.

7. Если за критерий количественного разделения катионов принимают:  $R_{Cd} \geq 99\%$ ,  $R_{Mn} \leq 1\%$ , то кадмий(II) и марганец(II) можно разделить количественно.

**Задача 2.** Для разделения железа(III) и меди(II) из водного раствора с постоянным значением  $pH = 4,00$  и аналитической концентрацией катионов  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л каждого провели двукратную экстракцию равным объемом  $0,10$  М раствора бензоилацетона в бензоле, добавив для маскирования фторид-ионы до равновесной концентрации  $0,10$  моль/л. Вычислите, какой катион извлекается в бензол и значение фактора обогащения. Количественно ли разделяются катионы?

### Решение

Бензоилацетон является слабой кислотой, поэтому в задаче имеет место экстракция внутрикомплексных соединений. Решение задачи сводится к нахождению коэффициентов распределения и степени извлечения катионов в заданной экстракционной системе. По ходу решения задачи делается ряд обоснованных приближений:

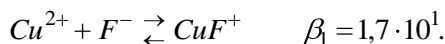
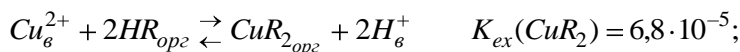
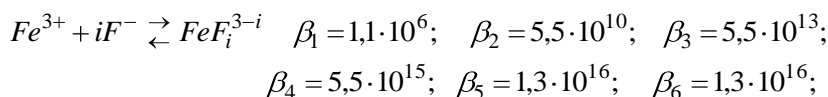
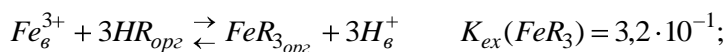
- при  $pH = 4,00$  вклад в закомплексованность гидроксокомплексов железа и меди по сравнению со вкладом фторидных комплексов меньше на несколько порядков, поэтому их можно не учитывать;
- концентрацией бензоилацетонатов железа и меди в водной фазе можно пренебречь, так как константы распределения хелатов обычно имеют достаточно большую величину;
- равновесная концентрация бензоилацетона в бензоле принимается равной аналитической, так как количество молей катионов и экстрагента различаются на два порядка, константа распределения бензоилацетона большая по величине  $K_D = 1,4 \cdot 10^3$ , константа его кислотной диссоциации мала  $K_a = 2,0 \cdot 10^{-9}$ , при  $pH = 4,00$  бензоилацетон распределяется в водную фазу в очень малой степени:

$$R_{HR} = \frac{D_{HR} \cdot r}{D_{HR} \cdot r + 1} 100\%; \quad D_{HR} = \frac{[HR]_{орг}}{[HR]_в + [R^-]_в} = \frac{K_D}{1 + K_a/[H^+]};$$

$$D_{HR} = \frac{1,4 \cdot 10^3}{1 + 2,0 \cdot 10^{-9} / 1,0 \cdot 10^{-4}} = 1,4 \cdot 10^3;$$

$$R_{HR} = \frac{1,4 \cdot 10^3}{1,4 \cdot 10^3 + 1} 100\% = 99,9\%.$$

1. Записывают уравнения всех равновесий и значения констант:



2. Расписывают константы всех равновесий по закону действующих масс:

$$K_{ex}(FeR_3) = \frac{[FeR_3]_{opz} [H^+]_g^3}{[Fe^{3+}]_g [HR]_{opz}^3};$$

$$\beta_i(FeF_i^{3-i}) = \frac{[FeF_i^{3-i}]}{[Fe^{3+}] \cdot [F^-]^i}, \quad i = 1 \div 6;$$

$$K_{ex}(CuR_2) = \frac{[CuR_2]_{opz} [H^+]_g^2}{[Cu^{2+}]_g [HR]_{opz}^2};$$

$$\beta_1(CuF^+) = \frac{[CuF^+]}{[Cu^{2+}] \cdot [F^-]}.$$

3. По определению, коэффициент распределения катиона металла и степень извлечения катиона при  $n$ -кратной экстракции равны:

$$D_M = c_{M_{опз}} / c_{M_г}, \quad M = Fe^{3+}, Cu^{2+};$$

$$R_M = \left( 1 - \frac{1}{(1 + D_M \cdot r)^n} \right) \cdot 100\%, \quad r = V_{опз} / V_г.$$

Условие количественного разделения двух катионов:

$$R_{M_1} \geq 99,9\% (99\%), \quad R_{M_2} \leq 0,10\% (1,0\%).$$

4. Фактор обогащения органической фазы одним из катионов рассчитывают по формуле:

$$S_{M_1/M_2} = R_{M_1} / R_{M_2}.$$

5. Рассчитывают коэффициент распределения железа(III) и степень его извлечения в органическую фазу:

$$D_{Fe} = \frac{c_{Fe_{опз}}}{c_{Fe_г}} = \frac{[FeR_3]_{опз}}{[Fe^{3+}]_г + \sum_{i=1}^6 [FeF_i^{3-i}]_г + [FeR_3]_г};$$

$$D_{Fe} \cong \frac{[FeR_3]_{опз}}{[Fe^{3+}]_г \left( 1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [F^-]^i \right)} = \frac{[FeR_3]_{опз}}{[Fe^{3+}]_г \Phi_{Fe}} = K_{ex} \frac{[HR]_{опз}^3}{[H^+]_г^3 \Phi_{Fe}};$$

$$[F^-] = 0,10 \text{ моль/л}; \quad \Phi_{Fe} = 1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [F^-]^i = 7,5 \cdot 10^{11};$$

$$[H^+]_г = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad [HR]_{опз} \cong c_{HR_{опз}}^0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л};$$

$$D_{Fe} = 3,2 \cdot 10^{-1} \frac{(1,0 \cdot 10^{-1})^3}{(1,0 \cdot 10^{-4})^3 \cdot 7,5 \cdot 10^{11}} = 4,3 \cdot 10^{-4};$$

$$\underline{R_{Fe} = 8,6 \cdot 10^{-2}\% < 0,10\%}.$$

6. Делают аналогичные вычисления для меди(II):

$$D_{Cu} = \frac{c_{Cu_{орг}}}{c_{Cu_г}} = \frac{[CuR_2]_{орг}}{[Cu^{2+}]_г + [CuF^+]_г + [CuR_2]_г};$$

$$D_{Cu} \cong \frac{[CuR_2]_{орг}}{[Cu^{2+}]_г(1 + \beta_1[F^-])} = \frac{[CuR_2]_{орг}}{[Cu^{2+}]_г \Phi_{Cu}} = K_{ex} \frac{[HR]_{орг}^2}{[H^+]_г^2 \Phi_{Cu}};$$

$$[F^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л; } \Phi_{Cu} = 1 + \beta_1[F^-] = 2,7;$$

$$[H^+]_г = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } [HR]_{орг} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л;}$$

$$D_{Cu} = 6,8 \cdot 10^{-5} \frac{(1,0 \cdot 10^{-1})^2}{(1,0 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 2,7} = 25; \quad \underline{R_{Cu} = 99,8\% > 99\%}.$$

Расчет показал, что в бензол распределяется преимущественно медь(II). Разделение можно считать количественным. Фактор обогащения органической фазы медью(II) равен:

$$\underline{S_{Cu/Fe} = 99,8/8,6 \cdot 10^{-2} = 1,2 \cdot 10^3}.$$

**Задача 3.** Хлорид-ион, образовавшийся при разложении органического соединения состава  $C_6H_{6-x}OCl_x$ , осаждают и взвешивают в виде хлорида серебра. Результаты анализа приведены в таблице:

№ опыта	1	2	3	4
$m_{C_6H_{6-x}OCl_x}, \Gamma$	0,1480	0,1150	0,1785	0,1010
$m_{AgCl}, \Gamma$	0,3978	0,3096	0,4798	0,2719

Рассчитайте процентное содержание хлора в образце и стехиометрию соединения ( $P_{\text{дог}} = 0,95$ ).

### Решение

Процентное содержание хлора в образце рассчитывают по данным гравиметрии следующим образом:

$$Cl \rightarrow AgCl \quad F = 0,2474; \quad \%Cl = \frac{F \cdot m_{AgCl}}{m_{C_6H_{6-x}OCl_x}} 100\%;$$

Выводят формулу для расчета стехиометрии соединения:

$$\%Cl = \frac{x A_{Cl}}{M_{C_6H_{6-x}OCl_x}} 100\%;$$

$$\%Cl = \frac{x \cdot 35,453}{6 \cdot (12,011 + 1,0079) + 15,9994 + x \cdot (35,453 - 1,0079)} 100\%;$$

$$\alpha_{Cl} = \frac{\%Cl}{100\%} = \frac{35,453x}{94,113 + 34,445x}; \quad x = \frac{94,113 \cdot \alpha_{Cl}}{35,453 - 34,445 \cdot \alpha_{Cl}}.$$

Вычисленные значения  $\%Cl$  и  $x$  представлены в таблице:

№ опыта	1	2	3	4
$m_{C_6H_{6-x}OCl_x}, \Gamma$	0,1480	0,1150	0,1785	0,1010
$m_{AgCl}, \Gamma$	0,3978	0,3096	0,4798	0,2719
$\%Cl$	66,50	66,60	66,50	66,60
$x$	4,988	5,009	4,988	5,009

Для представления результатов анализа вычисляют среднее значение, стандартное отклонение и доверительный интервал для процентного содержания хлора и величины  $x$ :

$$\overline{\%Cl} = 66,55; \quad s = \sqrt{\frac{(\%Cl - \overline{\%Cl})^2}{n-1}} = 0,058;$$

$$t(0,95,3) = 3,18; \quad \Delta_{дог} = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} = 0,09; \quad \underline{\%Cl} = (66,55 \pm 0,09)\%;$$

$$\bar{x} = 4,999; \quad s = \sqrt{\frac{(x - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,012; \quad \Delta_{дог} = 0,02;$$

$$\underline{x} = 5,00 \pm 0,02; \quad C_6H_{1,00 \pm 0,02}OCl_{5,00 \pm 0,02}$$

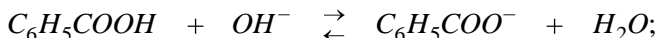
**Задача 4.** Навеску карбоновой кислоты  $(CH_2)_n(COOH)_2$  массой 0,8200 г поместили в мерную колбу объемом 250,0 мл. На титрование 20,00 мл раствора кислоты затратили в среднем 22,00 мл раствора гидроксида натрия. Стандартизацию раствора гидроксида натрия проводили по навескам бензойной кислоты:

$m_{C_6H_5COOH}, \text{ г}$	0,1184	0,1528	0,1389
$V_{NaOH}, \text{ мл}$	19,20	24,80	22,50

Рассчитайте молярную массу эквивалента кислоты и идентифицируйте ее.

### Решение

1. По закону эквивалентов для метода отдельных навесок рассчитывают молярную концентрацию раствора  $NaOH$ :





$$c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = \frac{m_{C_6H_5COOH}}{M(C_6H_5COOH)}; M(C_6H_5COOH) = 122,12.$$

$m_{C_6H_5COOH}, \text{ г}$	0,1184	0,1528	0,1389
$V_{NaOH}, \text{ мл}$	19,20	24,80	22,50
$c_{NaOH}, \text{ моль/л}$	0,05050	0,05045	0,05055

$$c_{NaOH} = 0,05050 \text{ моль/л.}$$

2. Пользуясь законом эквивалентов, вычисляют молярную массу эквивалента анализируемой кислоты:

$$c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = N_{(CH_2)_n(COOH)_2} \cdot V_{ал};$$

$$N_{(CH_2)_n(COOH)_2} = \frac{m_{нав}}{M_{эkv}[(CH_2)_n(COOH)_2] \cdot V_{колбы}};$$

$$M_{эkv}[(CH_2)_n(COOH)_2] = \frac{m_{нав} \cdot V_{ал}}{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot V_{колбы}};$$

$$M_{эkv}[(CH_2)_n(COOH)_2] = \frac{0,8200 \cdot 20,00}{0,05050 \cdot 22,00 \cdot 0,2500} = 59,04_6;$$

3. По формуле карбоновой кислоты видно, что она содержит две карбоксильных группы. Так как неизвестно, какая это кислота и какие у нее константы кислотной диссоциации, то в ходе титрования нейтрализуется либо один, либо оба протона. Записывают формулу для расчета молярной массы кислоты и рассматривают оба случая:

$$M = n \cdot M_{CH_2} + 2M_{COOH} = 14,027 \cdot n + 90,035 = M_{эkv} / f_{эkv};$$

$$1) f_{эkv} = 1; \quad 14,027 \cdot n + 90,035 = 59,04_6; \text{ так как } n < 0; \text{ то } f_{эkv} \neq 1;$$

$$2) f_{экв} = 1/2; \quad 14,027 \cdot n + 90,035 = 59,046 \cdot 2; \quad n = 2,000;$$

HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH – янтарная кислота.

**Задача 5.** Раствор о-гидрофталата калия приготовлен раствором 4,0845 г в 100,0 мл воды, раствор соляной кислоты – разбавлением 8,50 мл 36,23% раствора до 1,00 л. Какой объем раствора соляной кислоты следует добавить к 50,0 мл раствора о-гидрофталата калия, чтобы получить буферный раствор с  $pH = 2,70$ ? Какова его буферная емкость, если после смешения реактивов объем раствора доводят водой до 200 мл?

### Решение

Для решения задачи записывают уравнение материального баланса по протонам, которое постулирует то, что количество молей протонов в буферном растворе складывается из протонов, введенных с растворами гидрофталата калия и соляной кислоты. С другой стороны, аналитическую концентрацию протонов в буфере вычисляют как сумму равновесных концентраций протонов, гидрофталат-иона и удвоенной равновесной концентрации фталевой кислоты, так как она содержит два протона. Вкладом воды можно пренебречь, так как в растворе присутствуют в значительной концентрации кислоты гораздо более сильные, чем вода.

1. Рассчитывают молярные концентрации растворов гидрофталата калия ( $KHA$ ) и соляной кислоты:

$$c_{KHA}^0 = \frac{m_{KHA}}{M_{KHA} \cdot V_{колбы}} = \frac{4,0845}{294,22 \cdot 0,1000} = 0,2000 \text{ моль/л};$$

36,23%  $HCl$  соответствует 11,73  $M HCl$ ;

$$c_{HCl} = \frac{8,50 \cdot 10^{-3} \cdot 11,73}{1,00} = 0,0997 \text{ моль/л.}$$

2. Количество моль протонов, содержащееся в 50,00 мл раствора гидрофталата калия равно:

$$n_{H^+}^0 = c_{KHA}^0 \cdot V_{KHA} = 0,2000 \cdot 50,0 = 10,0 \text{ ммоль.}$$

3. Для того чтобы найти аналитическую концентрацию протонов в буферном растворе с  $pH = 2,70$ , записывают уравнения материального баланса по гидрофталату калия и протонам. Из них вычисляют доли форм фталевой кислоты при данном  $pH$  и функцию Бьеррума:

$$c_{KHA} = \frac{c_{KHA}^0 V_{KHA}}{V_0} = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A];$$

$$c_{KHA} = [A^{2-}] \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a1}} \right) = [A^{2-}] \cdot \Phi_A;$$

$$c_{H^+} = [H^+] + [HA^-] + 2[H_2A] = [H^+] + \alpha_1 c_{KHA} + 2\alpha_2 c_{KHA};$$

$$c_{H^+} = [H^+] + (\alpha_1 + 2\alpha_2) \cdot c_{KHA} = [H^+] + \bar{n}_H \frac{c_{KHA}^0 V_{KHA}}{V_0};$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c_{KHA}} = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{K_{a2} c_{KHA}} = \frac{[H^+]}{K_{a2} \Phi_A};$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2A]}{c_{KHA}} = \frac{[H^+]^2 \cdot [A^{2-}]}{K_{a1} K_{a2} c_{KHA}} = \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2} \Phi_A};$$

$$[H^+] = 2,0 \cdot 10^{-3}; \quad H_2A: \quad K_{a1} = 1,2 \cdot 10^{-3}; K_{a2} = 3,9 \cdot 10^{-6};$$

$$\Phi_A = 1 + \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{3,9 \cdot 10^{-6}} + \frac{(2,0 \cdot 10^{-3})^2}{3,9 \cdot 1,2 \cdot 10^{-9}} = 1 + 5,13 \cdot 10^2 + 8,55 \cdot 10^2;$$

$$\Phi_A = 13,69 \cdot 10^2;$$

$$\alpha_2 = \frac{8,55 \cdot 10^2}{13,69 \cdot 10^2} = 0,625; \quad \alpha_1 = \frac{5,13 \cdot 10^2}{13,69 \cdot 10^2} = 0,375; \quad \bar{n}_H = 1,625.$$

4. Вычисляют количество молей протонов в буферном растворе с  $pH = 2,70$ :

$$n_{H^+} = c_{H^+} V_{\bar{o}} = [H^+] \cdot V_{\bar{o}} + \bar{n}_H \cdot c_{KHA}^0 \cdot V_{KHA};$$

$$n_{H^+} = [H^+] \cdot V_{\bar{o}} + \bar{n}_H \cdot c_{KHA}^0 \cdot V_{KHA};$$

$$\underline{n_{H^+}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 200 + 1,625 \cdot 0,2000 \cdot 50,0 = \underline{16,65 \text{ ммоль}};$$

5. Для расчета объема соляной кислоты записывают, что количество молей протонов в буферном растворе с  $pH = 2,70$  равно сумме количества молей протонов, введенных с растворами о-гидрофталата калия и соляной кислоты:

$$n_{H^+} = n_{H^+}^0 + c_{HCl} V_{HCl};$$

$$\underline{V_{HCl}} = \frac{n_{H^+} - n_{H^+}^0}{c_{HCl}} = \frac{16,65 - 10,0}{0,0997} = \frac{6,65}{0,0997} = \underline{66,7 \text{ мл}}.$$

6. Рассчитывают буферную емкость приготовленного раствора по формуле:

$$\pi = 2,30 \cdot ([H^+] + \alpha_2 \alpha_1 c_{KHA}) = 2,30 \cdot \left( [H^+] + \alpha_2 \alpha_1 \frac{c_{KHA}^0 V_{KHA}}{V_0} \right);$$

$$\underline{\pi} = 2,30 \cdot \left( 2,0 \cdot 10^{-3} + 0,625 \cdot 0,375 \frac{0,2000 \cdot 50,0}{200} \right) = \underline{3,16 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}}$$

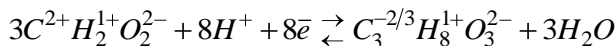
**Задача 6.** Для определения содержания глицерина  $C_3H_8O_3$  к аликвотам анализируемого раствора объемом 10,00 мл добавили 20,00 мл раствора церия(IV), на титрование избытка которого израсходовали в среднем 12,05 мл 0,08241 N раствора железа(II). Раствор церия(IV) приготовлен по навеске: 11,0194 г  $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$  в мерной колбе на 200,0 мл. Титрование проводили в 4,0 М растворе серной кислоты по нитроферроину. Глицерин в этих условиях окисляется до муравьиной кислоты.

Вычислите формальный заряд углерода в глицерине и муравьиной кислоте, фактор эквивалентности глицерина. Рассчитайте массу глицерина в 100,0 мл анализируемого раствора.

Оцените индикаторную погрешность, считая, что в 4,0 М серной кислоте  $E_{Ce(IV)/Ce(III)}^{0'} = 1,44 \text{ В}$ ;  $E_{Fe(III)/Fe(II)}^{0'} = 0,68 \text{ В}$ .

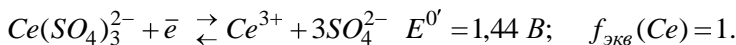
### Решение

1. Записывают полуреакции и определяют факторы эквивалентности для их участников. В случае глицерина для определения числа электронов, участвующих в полуреакции, вычисляют формальный заряд углерода в глицерине и муравьиной кислоте:



$$f_{\text{экв}}(C_3H_8O_3) = 1/8; \quad M_{\text{экв}}(C_3H_8O_3) = M(C_3H_8O_3)/8;$$

$$Fe(III) + \bar{e} \rightleftharpoons Fe(II) \quad E^{0'} = 0,68 \text{ В}; \quad f_{\text{экв}}(Fe) = 1;$$



2. По закону эквивалентов рассчитывают нормальную концентрацию раствора церия(IV):

$$N_{Ce} = \frac{m_{Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3}}{M_{Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3} \cdot V_{\text{колбы}}} = \frac{11,0194}{548,23 \cdot 0,2000} = 0,1005 \text{ моль/л.}$$

3. Глицерин определяют методом обратного титрования, в этом случае закон эквивалентов записывают в виде:

$$N_{C_3H_8O_3} V_{ал} = N_{Ce} V_{Ce} - N_{Fe} V_{Fe}.$$

4. В итоге массу глицерина в 100,0 мл анализируемого раствора находят по формуле:

$$m_{C_3H_8O_3} = N_{C_3H_8O_3} \cdot M_{\text{экв}}(C_3H_8O_3) \cdot V;$$

$$\underline{m_{C_3H_8O_3}} = \frac{0,1005 \cdot 20,00 - 0,08241 \cdot 12,05}{10,00} \cdot \frac{92,094}{8} \cdot 0,1000 = \underline{0,1171 \text{ г.}}$$

5. Для того чтобы оценить индикаторную погрешность, сравнивают значения *Ox-Red* потенциала титруемой системы в эквивалентной и конечной точках титрования. Конечная точка титрования определяется по появлению красной окраски восстановленной формы нитроферроина:

$$E_{к.м.} \cong E^0_{Fe(NO_2Phen)_3^{3+} / Fe(NO_2Phen)_3^{2+}} = 1,25 \text{ В};$$

$$E_{т.экв.} = \frac{E^0_{Fe(III)/Fe(II)} + E^0_{Ce(IV)/Ce(III)}}{1 + 1} = \frac{0,68 + 1,44}{2} = 1,06 \text{ В.}$$

Так как потенциал системы в ходе титрования избытка церия(IV) раствором железа(II) уменьшается, а потенциал в конечной точке выше, чем в эквивалентной, то конечная точка титрования находится до точки эквивалентности:  $D_{к.м.} < 1$ .

6. Из уравнения кривой *Ox-Red* титрования в области  $D < 1$  вычисляют долю титрования в конечной точке и оценивают индикаторную погрешность по формуле:

$$\Delta_{инд} = (D_{к.м.} - 1) \cdot 100\%;$$

$$E_{к.м.} = 1,25 = 1,44 - 0,059 \lg \frac{c_{Ce(III)}}{c_{Ce(IV)}} = 1,44 - 0,0591 \lg \frac{D_{к.м.}}{1 - D_{к.м.}};$$

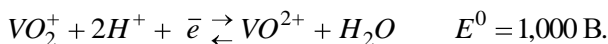
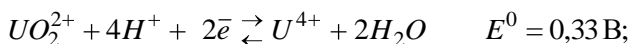
$$\frac{1 - D_{к.м.}}{D_{к.м.}} = 6,1 \cdot 10^{-4}; \quad D_{к.м.} = \frac{1}{1 + 6,1 \cdot 10^{-4}};$$

$$\Delta_{инд} = \left( \frac{1}{1 + 6,1 \cdot 10^{-4}} - 1 \right) \cdot 100\% = \frac{-6,1 \cdot 10^{-4}}{1 + 6,1 \cdot 10^{-4}} 100\% \cong \underline{\underline{-6 \cdot 10^{-2}\%}}.$$

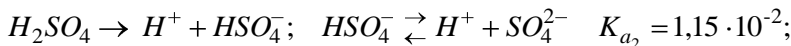
**Задача 7.** Оцените возможность количественного ( $\geq 99,9\%$ ) окисления  $1,0 \cdot 10^{-2}$  N раствора урана(IV) эквинормальным раствором ванадата  $VO_2^+$  в 1,0 M растворе серной кислоты.

### Решение

1. Записывают полуреакции с участием урана(IV) и ванадата:



2. Рассчитывают молярные концентрации сульфат-ионов и протонов в 1,0 М растворе серной кислоты:



$$K_{a_2} = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(1,0 + [SO_4^{2-}]) \cdot [SO_4^{2-}]}{1,0 - [SO_4^{2-}]} = 1,15 \cdot 10^{-2};$$

$$[SO_4^{2-}]^2 + (1,0 + 1,15 \cdot 10^{-2}) \cdot [SO_4^{2-}] - 1,15 \cdot 10^{-2} = 0;$$

$$[SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; \quad [H^+] = 1,0_1 \text{ моль/л}.$$

3. Вычисляют формальный *Ox-Red* потенциал пары  $UO_2^{2+} / U^{4+}$  в условиях титрования, для этого записывают уравнение Нернста. Формальный потенциал пары находят для заданного *pH* и заданной равновесной концентрации сульфат-ионов:

$$E = E_{UO_2^{2+} / U^{4+}}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}] \cdot [H^+]^4};$$

$$E = E_{UO_2^{2+} / U^{4+}}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{c_{U^{4+}} \Phi_{UO_2^{2+}}}{c_{UO_2^{2+}} \Phi_{U^{4+}} [H^+]^4};$$

$$E = E_{UO_2^{2+} / U^{4+}}^{0'} - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{c_{U^{4+}}}{c_{UO_2^{2+}}};$$

$$E_{UO_2^{2+} / U^{4+}}^{0'} = E_{UO_2^{2+} / U^{4+}}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{\Phi_{UO_2^{2+}}}{\Phi_{U^{4+}}} - 0,118 \text{ pH};$$

$$[U(SO_4)_i]^{4-2i}: \beta_1 = 1,7 \cdot 10^3; \quad \beta_2 = 2,6 \cdot 10^5;$$



$$[UO_2(SO_4)_i^{2-2i}]: \beta_1 = 5,2 \cdot 10^2; \beta_2 = 1,6 \cdot 10^4;$$

$$\Phi_{UO_2^{2+}} = 1 + \beta_1[SO_4^{2-}] + \beta_2[SO_4^{2-}]^2 = 8,6_6;$$

$$\Phi_{U^{4+}} = 1 + \beta_1[SO_4^{2-}] + \beta_2[SO_4^{2-}]^2 = 51,2_2;$$

$$E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 = 0,33 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{8,6_6}{51,2} - 0,118 \cdot (-4,3 \cdot 10^{-3}) = 0,35 \text{ В.}$$

4. Аналогично рассчитывают формальный *Ox-Red* потенциал пары  $VO_2^+ / VO^{2+}$ :

$$E = E_{VO_2^+ / VO^{2+}}^0 - 0,0591 \lg \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+] \cdot [H^+]^2};$$

$$E = E_{VO_2^+ / VO^{2+}}^0 - 0,0591 \lg \frac{c_{VO^{2+}}}{[VO_2^+] \cdot \Phi_{VO^{2+}} \cdot [H^+]^2};$$

$$E = E_{VO_2^+ / VO^{2+}}^0 - 0,0591 \lg \frac{c_{VO^{2+}}}{[VO_2^+]};$$

$$E_{VO_2^+ / VO^{2+}}^0 = E_{VO_2^+ / VO^{2+}}^0 + 0,0591 \lg \Phi_{VO^{2+}} - 0,118 \text{ pH};$$

$$[VOSO_4]: \beta_1 = 3,0 \cdot 10^2;$$

$$\Phi_{VO^{2+}} = 1 + \beta_1[SO_4^{2-}] = 4,3;$$

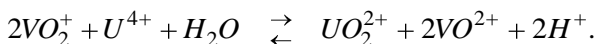
$$E_{VO_2^+ / VO^{2+}}^0 = 1,000 + 0,0591 \lg 4,3 - 0,118 \cdot (-4,3 \cdot 10^{-3}) = 1,038 \text{ В.}$$

5. Константу равновесия *Ox-Red* реакции в условиях титрования рассчитывают из величин формальных потенциалов *Ox-Red* пар по формуле:

$$\lg K'_p = \frac{2 \cdot (E_{VO_2^+ / VO^{2+}}^{0'} - E_{UO_2^{2+} / U^{4+}}^{0'})}{0,0591} = \frac{2 \cdot (1,038 - 0,35)}{0,0591} = 23,28;$$

$$\underline{K'_p = 1,9 \cdot 10^{23}}.$$

6. Вычисляют значение константы равновесия *Ox-Red* реакции для полноты протекания  $\geq 99,9\%$ . Для этого записывают уравнение *Ox-Red* реакции и выражение для константы равновесия, подставляют в него отношение концентраций окисленной и восстановленной форм пар в точке эквивалентности, вытекающее из заданной полноты протекания реакции:



$$K'_p = \frac{c_{UO_2^{2+}} \cdot c_{VO^{2+}}^2}{c_{U^{4+}} \cdot c_{VO_2^+}^2};$$

$$\left. \frac{c_{UO_2^{2+}}}{c_{U^{4+}}} \right|_{m.эkv.} \geq 999; \quad \left. \frac{c_{VO^{2+}}}{c_{VO_2^+}} \right|_{m.эkv.} \geq 999; \quad \underline{K'_p} \geq 999 \cdot (999)^2 \cong \underline{10^9}.$$

Константа равновесия реакции окисления урана(IV) ванадатом в условиях титрования намного больше величины, необходимой для полноты протекания реакции 99,9%, поэтому окислительно-восстановительная реакция протекает количественно.

**Задача 8.** Раствор, в котором аналитические концентрации кадмия(II) и алюминия(III) равны 0,050 моль/л и 0,020 моль/л, соответственно, титруют 0,050 М раствором ЭДТА в аммиачном буфере с  $pH = 9,00$  и  $[NH_3] = 0,10$  моль/л в присутствии фторид-ионов  $[F^-] = 0,20$  моль/л.

Рассчитайте условные константы образования комплексонов, обоснуйте, какой катион и почему определяется в данных условиях.

Оцените индикаторную погрешность, если в качестве индикатора используется эриохромовый черный Т (в конечной точке титрования в комплекс связано 50 % индикатора).

### Решение

1. Рассчитывают значения условных констант образования комплексонов кадмия и алюминия в условиях титрования, для учета конкурирующих равновесий вычисляют функцию закомплексованности катионов компонентами буфера (аммиак, гидроксид-ион) и посторонним лигандом (фторид-ион). В случае кадмия(II) учитывают образование только аммиачных комплексов, вкладом гидросокомплексов при  $pH = 9,00$  можно пренебречь. Основной вклад в функцию закомплексованности алюминия(III) вносят фторидные комплексы. Долю этилендиаминтетраацетат-иона при  $pH = 9,00$  берут из справочника по аналитической химии.

$$pH = 9,00; [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-5}; \alpha_Y = 5,2 \cdot 10^{-2};$$

$$[CdY^{2-}]: \beta = 2,9 \cdot 10^{16}; [AlY^-]: \beta = 3,2 \cdot 10^{16};$$

$$[Cd(NH_3)_i^{2+}]: \beta_1 = 3,2 \cdot 10^2; \beta_2 = 3,0 \cdot 10^4; \beta_3 = 5,9 \cdot 10^5;$$

$$\beta_4 = 3,6 \cdot 10^6; \beta_5 = 1,8 \cdot 10^6; \beta_6 = 3,6 \cdot 10^4;$$

$$\Phi_{Cd} = 1 + \sum_i \beta_i [NH_3]^i = 1,3 \cdot 10^3; \alpha_{Cd} = 1/\Phi_{Cd} = 7,7 \cdot 10^{-4};$$

$$\beta_{CdY}'' = \beta_{CdY} \cdot \alpha_{Cd} \cdot \alpha_Y = 2,9 \cdot 10^{16} \cdot 7,7 \cdot 10^{-4} \cdot 5,2 \cdot 10^{-2} = \underline{1,2 \cdot 10^{12}};$$

$$[AlOH_j^{3-j}]: \beta_1 = 1,1 \cdot 10^9; \beta_2 = 5,0 \cdot 10^{18}; \beta_3 = 1 \cdot 10^{27}; \beta_4 = 1 \cdot 10^{33};$$

$$[AlF_i^{3-i}] : \beta_1 = 1,3 \cdot 10^7; \beta_2 = 9,5 \cdot 10^{11}; \beta_3 = 6,8 \cdot 10^{15};$$

$$\beta_4 = 3,4 \cdot 10^{18}; \beta_5 = 1,6 \cdot 10^{20}; \beta_6 = 4,7 \cdot 10^{20};$$

$$\Phi_{Al} = 1 + \sum_i \beta_i [F^-]^i + \sum_j \beta_j [OH^-]^j = 8,7 \cdot 10^{16} + 1,1 \cdot 10^{13} = 8,7 \cdot 10^{16};$$

$$\alpha_{Al} = 1/\Phi_{Al} = 1,1 \cdot 10^{-17};$$

$$\beta_{AlY}'' = \beta_{AlY} \cdot \alpha_{Al} \cdot \alpha_Y = 3,2 \cdot 10^{16} \cdot 1,1 \cdot 10^{-17} \cdot 5,2 \cdot 10^{-2} = \underline{1,8 \cdot 10^{-2}}.$$

2. Условия селективного титрования  $M_1$  в присутствии  $M_2$  с погрешностью менее 0,10 % записываются следующим образом:

$$\frac{\beta_{M_1Y}''}{\beta_{M_2Y}''} \geq 1 \cdot 10^6 \cdot \frac{c_{M_2}}{c_{M_1}}; \quad \beta_{M_1Y}'' \geq \frac{2 \cdot 10^6}{c_{M_1}};$$

$$\frac{\beta_{CdY}''}{\beta_{AlY}''} = \frac{1,2 \cdot 10^{12}}{1,8 \cdot 10^{-2}} = 6,7 \cdot 10^{13} \gg 1 \cdot 10^6 \cdot \frac{0,020}{0,050} = 4 \cdot 10^5;$$

$$\beta_{CdY}'' = 1,2 \cdot 10^{10} \gg \frac{2 \cdot 10^6}{c_{Cd}} = \frac{2 \cdot 10^6}{0,050} = 4 \cdot 10^7.$$

В условиях задачи с погрешностью менее 0,10 % можно провести определение кадмия(II), если выбранный индикатор позволяет зарегистрировать конечную точку с погрешностью не выше  $\pm 0,10\%$ .

3. Рассчитывают и сравнивают значения  $pCd$  в эквивалентной и конечной точках титрования. Положение конечной точки определяют по эриохромовому черному Т. Для нахождения  $pCd$  в конечной точке титрования вычисляют условную константу образования комплекса кадмия(II) с эриохромовым черным Т, учитывающую протонирование индикатора при  $pH = 9,00$ , и применяют условие

перехода окраски – равенство концентраций индикатора, связанного в комплекс с кадмием(II), и свободного индикатора.

$$[Cd]_{m.экв.} = \alpha_{Cd} \sqrt{\frac{[CdY]_{m.экв.}}{\beta_{CdY}''}} = 7,7 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{0,025}{1,2 \cdot 10^{12}}} = 1,1 \cdot 10^{-10};$$

$$\underline{pCd_{m.экв.} = 9,95};$$

$$[CdInd^-]: \beta = 5,0 \cdot 10^{12};$$

$$[H_i Ind^{i-3}]: \beta_{1H} = 4,0 \cdot 10^{11}; \beta_{2H} = 7,9 \cdot 10^{17}; \beta_{3H} = 6,3 \cdot 10^{21};$$

$$\Phi_{Ind} = 1 + \sum_i \beta_{iH} [H^+]^i = 4,0 \cdot 10^2; \quad \alpha_{Ind} = 1/\Phi_{Ind} = 2,5 \cdot 10^{-3};$$

$$\beta'_{CdInd} = \frac{[CdInd]}{[Cd] \cdot [Ind]'} = \beta_{CdInd} \cdot \alpha_{Ind};$$

$$\beta'_{CdInd} = 5,0 \cdot 10^{12} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} = 1,25 \cdot 10^{10};$$

$$[CdInd]_{к.м.} = [Ind]'_{к.м.}; \quad [Cd]_{к.м.} = 1/\beta'_{CdInd} = 8,0 \cdot 10^{-11};$$

$$\underline{pCd_{к.м.} = 10,10} > pCd_{m.экв.} = 9,95.$$

4. Конечная точка титрования находится за точкой эквивалентности, поэтому для оценки индикаторной погрешности используют уравнение кривой титрования в области  $D > 1$ . Если пренебрегают диссоциацией комплексоната кадмия, то формулу для расчета равновесной концентрации кадмия в этой области записывают в виде:

$$D > 1; \quad [Cd] = \frac{\alpha_{Cd}}{\beta_{CdY}'' \cdot (D-1)};$$

$$D_{к.м.} - 1 = \frac{\alpha_{Cd}}{\beta_{CdY}'' \cdot [Cd]_{к.м.}};$$

$$\Delta_{инд} = (D_{к.м.} - 1) \cdot 100\%;$$

$$\underline{\Delta_{инд}} = \frac{7,7 \cdot 10^{-4}}{1,2 \cdot 10^{12} \cdot 8,0 \cdot 10^{-11}} \cdot 100\% = \underline{8,0 \cdot 10^{-4}\%}.$$

**Задача 9.** Содержание карбоната натрия в анализируемом растворе определяют двумя методами.

1. На титрование 25,00 мл анализируемого раствора с метиловым оранжевым в качестве индикатора затратили следующие объемы 0,1250 М раствора соляной кислоты (мл): 22,00; 22,10; 22,00; 22,10; 22,10.

2. Для осаждения карбонат-ионов в виде карбоната бария к 20,00 мл анализируемого раствора добавили 25,00 мл 0,05040 М раствора соли бария, после отделения осадка на титрование избытка бария затратили следующие объемы 0,01020 М раствора ЭДТА (мл): 15,00; 15,30; 15,10; 15,00.

Рассчитайте среднее значение молярной концентрации карбоната натрия в растворе и относительное стандартное отклонение этой величины по результатам кислотно-основного и комплексометрического титрований.

Сравните результаты двух методов анализа, если возможно, объедините их и представьте результат анализа.

### Решение

1. На кривой титрования карбонат-иона соляной кислотой будет два скачка титрования, так как ступенчатые константы отличаются практически на четыре порядка и меньшая константа по величине больше чем  $1 \cdot 10^{-8}$ . Если в качестве индикатора используют метило-

вый оранжевый, то карбонат-ион титруется до угольной кислоты. Молярную концентрацию карбоната натрия вычисляют из закона эквивалентов:

$$Na_2CO_3: K_{b_1} = 2,1 \cdot 10^{-4}; K_{b_2} = 2,2 \cdot 10^{-8};$$

$$pT_{инд} \sim 3,70; f_{э\kappa\text{в}}(Na_2CO_3) = 1/2;$$

$$N_{Na_2CO_3} V_{ал} = N_{HCl} V_{HCl} \quad \text{или} \quad 2 \cdot c_{Na_2CO_3} V_{ал} = c_{HCl} V_{HCl};$$

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{c_{HCl} V_{HCl}}{2 \cdot V_{ал}} = \frac{0,1250 \cdot V_{HCl}}{2 \cdot 25,00}.$$

№ опыта	1	2	3	4	5
$V_{HCl}$ , мл	22,00	22,10	22,00	22,10	22,10
$c_{Na_2CO_3}$ , моль/л	0,05500	0,05525	0,05500	0,05525	0,05525

$$\bar{c}_{Na_2CO_3} = 0,05515 \text{ моль/л};$$

$$s = \sqrt{\frac{2 \cdot (15 \cdot 10^{-5})^2 + 3 \cdot (10 \cdot 10^{-5})^2}{4}} = 1,4 \cdot 10^{-4};$$

$$\frac{s_r}{\bar{c}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{5,515 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-3}.$$

2. Для вычисления молярной концентрации карбоната натрия по результатам косвенного комплексонометрического титрования записывают закон эквивалентов в следующем виде:

$$c_{Na_2CO_3} V_{ал} = c_{Ba} V_{Ba} - c_{ЭДТА} V_{ЭДТА};$$

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{c_{Ba}V_{Ba} - c_{ЭДТА}V_{ЭДТА}}{V_{ал}} = \frac{0,05040 \cdot 25,00 - 0,01020 \cdot V_{ЭДТА}}{20,00};$$

№ опыта	1	2	3	4
$V_{ЭДТА}$ , мл	15,00	15,30	15,10	15,00
$c_{Na_2CO_3}$ , моль/л	0,05535	0,05520	0,05530	0,05535

$$\bar{c}_{Na_2CO_3} = 0,05530 \text{ моль/л};$$

$$s = \sqrt{\frac{2 \cdot (5 \cdot 10^{-5})^2 + (10 \cdot 10^{-5})^2}{3}} = 7,1 \cdot 10^{-5};$$

$$\underline{s}_r = \frac{7,1 \cdot 10^{-5}}{5,530 \cdot 10^{-2}} = \underline{1,3 \cdot 10^{-3}}.$$

3. Сравнивают выборки по воспроизводимости, для этого рассчитывают экспериментальное значение критерия Фишера и сравнивают его с табличным:

$$F_{эксп} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{(1,4 \cdot 10^{-4})^2}{(7,1 \cdot 10^{-5})^2} = 3,9 < F_{табл}(0,95;4;3) = 9,12.$$

Выборки по воспроизводимости сравнимы, т.е. их дисперсии являются оценками дисперсии одной и той же генеральной совокупности.

4. Сравнивают средние значения выборок, для этого вычисляют средневзвешенную дисперсию и экспериментальное значение критерия Стьюдента:

$$\bar{s}^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{4 \cdot (1,4 \cdot 10^{-4})^2 + 3 \cdot (7,1 \cdot 10^{-5})^2}{7} = 1,3 \cdot 10^{-8};$$



$$t_{\text{эксн}} = \frac{|\bar{c}_1 - \bar{c}_2|}{\sqrt{s^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{1,2 \cdot 10^{-4}} \sqrt{\frac{20}{9}} = 2,0 < t_{\text{табл}}(0,95;7) = 2,37.$$

Экспериментальное значение критерия Стьюдента меньше табличного, поэтому средние значения обеих выборок являются оценками одного и того же генерального среднего значения.

5. Объединяют выборки, для представления окончательного результата анализа рассчитывают из девяти опытов среднее значение, стандартное отклонение и доверительный интервал:

№ опыта	1	2	3	4	5
$c_{Na_2CO_3}$ , моль/л	0,05500	0,05525	0,05500	0,05525	0,05525
№ опыта	6	7	8	9	
$c_{Na_2CO_3}$ , моль/л	0,05535	0,05520	0,05530	0,05535	

$$\bar{c}_{Na_2CO_3} = 0,05522 \text{ моль/л};$$

$$s = 10^{-5} \sqrt{\frac{2 \cdot (22)^2 + 3 \cdot (3)^2 + 2 \cdot (13)^2 + (2)^2 + (8)^2}{8}} = 1,3 \cdot 10^{-4};$$

$$t(0,95; 8) = 2,31; \quad \Delta_{\text{дог}} = \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = \pm 1 \cdot 10^{-4};$$

$$\underline{c_{Na_2CO_3} = (5,52 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}}$$

**Задача 10.** В анализируемом растворе содержатся только хлорид и нитрат натрия. Молярные концентрации солей определили описанным ниже способом.

1. На argentометрическое титрование по Мору 20,00 мл анализируемого раствора затратили  $(15,00 \pm 0,05)$  мл 0,05040 М раствора нитрата серебра.

2. Аликвоты анализируемого раствора объемом 50,00 мл пропустили через колонку с сильнокислотным катионитом в  $H^+$ -форме, элюаты собрали и на их титрование затратили  $(20,00 \pm 0,05)$  мл 0,1260 М раствора щелочи.

Рассчитайте молярные концентрации хлорида и нитрата натрия в растворе. Вычислите относительную и абсолютную погрешность молярных концентраций обоих компонентов, учитывая, что относительные погрешности определения концентрации раствора серебра – 0,40 %, щелочи – 0,30 %, объема пипеток – 0,10 %.

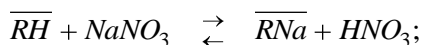
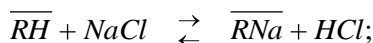
### Решение

1. Молярную концентрацию хлорида натрия рассчитывают из закона эквивалентов для прямого аргентометрического титрования:

$$c_{Ag} \cdot V_{Ag} = c_{NaCl} V_{ал};$$

$$c_{NaCl} = \frac{0,05040 \cdot 15,00}{20,00} = \underline{0,03780 \text{ моль/л.}}$$

2. После пропускания раствора хлорида и нитрата натрия через катионообменник элюат содержит смесь соляной и азотной кислот, их содержание определяют титрованием щелочью. Так как идет стехиометрический обмен ионов натрия на протоны, то количество молей протонов в элюате равно количеству молей ионов натрия в аликвоте анализируемого раствора, пропущенной через колонку. Таким образом определяют суммарную молярную концентрацию солей.



$$c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = c_{HCl+HNO_3} \cdot V_{элюата} = c_{NaCl+NaNO_3} \cdot V_{ал};$$

$$\underline{c_{NaCl+NaNO_3}} = \frac{0,1260 \cdot 20,00}{50,00} = \underline{0,05040 \text{ моль/л}};$$

3. Концентрацию нитрата натрия рассчитывают по разнице:

$$c_{NaNO_3} = c_{NaCl+NaNO_3} - c_{NaCl};$$

$$\underline{c_{NaNO_3}} = 0,05040 - 0,03780 = \underline{0,01260 \text{ моль/л}}.$$

4. В выражении для расчета концентрации хлорида натрия используются только операции умножения и деления, по закону распространения погрешностей в этом случае складываются квадраты относительных погрешностей величин, входящих в формулу:

$$c_{NaCl} = \frac{c_{Ag} \cdot V_{Ag}}{V_{ал}};$$

$$s_{r(c_{NaCl})} = \sqrt{s_{r(c_{Ag})}^2 + s_{r(V_{Ag})}^2 + s_{r(V_{ал})}^2};$$

$$s_{r(c_{NaCl})} = \sqrt{(4,0 \cdot 10^{-3})^2 + \left(\frac{0,05}{15,00}\right)^2 + (1,0 \cdot 10^{-3})^2} = 5,3 \cdot 10^{-3};$$

$$\underline{s_{r(c_{NaCl})} = 0,53\%};$$

$$\underline{s_{c_{NaCl}}} = s_{r(c_{NaCl})} \cdot c_{NaCl} = 5,3 \cdot 10^{-3} \cdot 3,780 \cdot 10^{-2} = \underline{2,0 \cdot 10^{-4}};$$

$$\underline{c_{NaCl}} = (3,78 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

5. Концентрацию нитрата натрия рассчитывают по разнице суммарной концентрации солей и хлорида натрия, в таких случаях погрешность находят в два этапа. Сначала вычисляют относительную

погрешность суммарной концентрации солей, так как в формуле для ее расчета есть только операции умножения и деления. Затем из относительной погрешности суммарной концентрации рассчитывают абсолютную величину этой погрешности. В формуле для расчета концентрации нитрата натрия используется операция вычитания, по закону распространения погрешностей в этом случае складываются квадраты абсолютных погрешностей величин, входящих в выражение:

$$c_{NaCl+NaNO_3} = \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{ал}};$$

$$s_{r(c_{NaCl+NaNO_3})} = \sqrt{s_{r(c_{NaOH})}^2 + s_{r(V_{NaOH})}^2 + s_{r(V_{ал})}^2};$$

$$s_{r(c_{NaCl+NaNO_3})} = \sqrt{(3,0 \cdot 10^{-3})^2 + \left(\frac{0,05}{20,00}\right)^2 + (1,0 \cdot 10^{-3})^2} = 4,0 \cdot 10^{-3};$$

$$s_{c_{NaCl+NaNO_3}} = s_{r(c_{NaCl+NaNO_3})} \cdot c_{NaCl+NaNO_3};$$

$$s_{c_{NaCl+NaNO_3}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 5,040 \cdot 10^{-2} = \underline{2,0 \cdot 10^{-4}};$$

$$c_{NaNO_3} = c_{NaCl+NaNO_3} - c_{NaCl};$$

$$s_{c_{NaNO_3}} = \sqrt{s_{c_{NaCl}}^2 + s_{c_{NaCl+NaNO_3}}^2};$$

$$s_{c_{NaNO_3}} = \sqrt{(2,0 \cdot 10^{-4})^2 + (2,0 \cdot 10^{-4})^2} = \underline{2,8 \cdot 10^{-4}};$$

$$\frac{s_{r(c_{NaNO_3})}}{c_{NaNO_3}} = \frac{s_{c_{NaNO_3}}}{1,26 \cdot 10^{-2}} = \frac{2,8 \cdot 10^{-4}}{1,26 \cdot 10^{-2}} = 2,2 \cdot 10^{-2} \quad \text{или} \quad \underline{2,2\%};$$

$$\underline{c_{NaNO_3}} = (1,26 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

## 7. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

### а) Основная литература

1. *Кристиан Г.* Аналитическая химия: в 2 т. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. Т. 1, 2.
2. Основы аналитической химии: в 2 кн. / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2004.
3. *Жебентяев А. И., Жерносек А. К., Талуть И. Е.* Аналитическая химия. Химические методы анализа. М.: Новое знание, 2010.
4. Аналитическая химия: в 3 т. / Под ред. Л. Н. Москвина. М.: Академия, 2008.
5. *Лавренова Л. Г., Миронов И. В., Федотова Т. Д. и др.* Основы аналитической химии. Новосибирск: НГУ, 2005.
6. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1, 2.
7. *Васильев В. П.* Аналитическая химия. М.: Дрофа, 2005. Кн. 1.
8. *Притчина Е. А., Лавренова Л. Г., Федотова Т. Д.* Практическое руководство по химическим методам анализа. Новосибирск: НГУ, 2008.
9. *Алексеев В. Н.* Курс качественного химического полумикроанализа. М.: Альянс, 2008.
10. Основы аналитической химии: Практическое руководство / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2001.
11. *Васильев В. П., Морозова Р. П., Кочергина Л. П.* Практикум по аналитической химии. М.: Химия, 2000.
12. Основы аналитической химии: Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2002.

13. *Васильев В. П.* Аналитическая химия: Сборник вопросов, упражнений и задач. М.: Дрофа, 2004.

14. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Альянс, 2008.

15. *Лавренова Л. Г., Миронов И. В., Берус Е. И.* Справочные данные для расчетов в аналитической химии. 2-е изд. Новосибирск: НГУ, 2006.

## **б) Дополнительная литература**

1. Аналитическая химия: проблемы и подходы: в 2 т. М.: Мир, АСТ, 2004.

2. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2006.

3. *Булатов М. И.* Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия, 1984.

4. *Батлер Дж. Н.* Ионные равновесия. М.: Химия, 1973. 446 с.

5. *Фритц Дж., Шенк Г.* Количественный анализ. М.: Мир, 1978.

6. *Лайтинен Г. А., Харрис В. Е.* Химический анализ. М.: Химия, 1979.

7. *Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001.

8. *Доерффель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 2000.

9. *Ларионов С. В., Лавренова Л. Г.* Экстракционные методы разделения элементов. Новосибирск: НГУ, 1991.

10. *Артюхин П. И.* Гетерогенные равновесия в системе осадок соли – раствор. Новосибирск: НГУ, 1991.

## в) Специальная литература

1. *Кольтгоф И. М., Стенгер В. А.* Объемный анализ. Т. 2: Практическая часть. Методы нейтрализации, осаждения и комплексообразования. М: Госхимиздат, 1952.

2. *Кольтгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж.* Объемный анализ. Т. 3: Практическая часть. Методы окисления-восстановления. М: Госхимиздат, 1961.

3. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969. Ч. 1, 2.

4. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексометрическое титрование М.: Химия, 1970.

5. *Пришибил Р.* Аналитические применения этилендиамина тетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975.

6. *Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И.* Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат, 1957 (1960, 1966).

7. *Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г.* Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии: В 2 кн. М: Химия, 1978.

## **8. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ. ЛАБОРАТОРНАЯ ТЕХНИКА**

Плитки электрические с терморегуляторами, водяные бани с терморегуляторами, шкафы сушильные, муфельные печи, центрифуги, механические аналитические весы, электронные весы различного класса от технических до аналитических. Кроме того, имеется ассортимент лабораторной посуды для проведения качественного и количественного химического анализа.

Лаборатория оснащена необходимой специализированной мебелью, включая вытяжные шкафы, лабораторные химические столы, и аквадистилляторами. Для работы в вакууме имеются мембранные и водоструйные насосы.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО с учетом рекомендаций прооп ВПО по направлению «020100 ХИМИЯ», а также в соответствии с Образовательным стандартом высшего профессионального образования, принятым в Федеральном государственном образовательном бюджетном учреждении высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Организационно-методический раздел .....	3
1. Цели освоения дисциплины.....	6
2. Место дисциплины в структуре ООП.....	7
3. Компетенции обучающегося, формирующиеся в результате освоения дисциплины «Аналитическая химия».....	8
4. Структура и содержание дисциплины.....	11
Программа курса лекций.....	13
<u>Модуль 1.</u> Методы разделения и химической идентификации. Метрологические основы химического анализа. Гравиметрические методы анализа.....	13
<u>Модуль 2.</u> Введение в титриметрические методы анализа. Кислотно-основные равновесия в водных растворах. Кислотно-основное титрование.....	17
<u>Модуль 3.</u> Реакции комплексообразования, окисления-восстановления и осаждения в анализе. Комплексометрическое, окислительно-восстановительное и осадительное титрование.....	18
5. Образовательные технологии.....	19
6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.....	21

Рекомендованная литература.....	22
Условия системы и способ расчета ИКИ.....	23
Положение о курсовой работе.....	27
Перечень экспериментальных задач.....	29
Перечень контрольных вопросов.....	30
Перечень домашних заданий.....	31
Перечень домашних контрольных заданий.....	31
Материалы для самостоятельной работы.....	33
КВ 1. Типы аналитических реакций. Маскирование и разделение.....	33
КВ 2. Осаждение как метод разделения и идентификации..	34
КВ 3. Экстракция как метод разделения и идентификации..	35
КВ 4. Хроматография как метод разделения и идентификации.....	37
КВ 5. Представление результатов анализа.....	39
КВ 6. Гравиметрия.....	41
КВ 7. Введение в титриметрические методы анализа.....	43
КВ 8. Кислотно-основные равновесия в водных растворах. Кислотно-основное титрование.....	45

КВ 9. Комплексонометрия.....	48
КВ 10. Окислительно-восстановительные равновесия. Окислительно-восстановительное титрование.....	49
КВ 11. Осадительное титрование.....	51
КВ12. Анализ реальных объектов.....	52
Примеры контрольных и экзаменационных работ.....	54
Расчет и представление результатов анализа.....	68
Расчеты равновесий в аналитической химии.....	74
Образец ведения лабораторного журнала.....	75
Примеры решения задач по аналитической химии.....	78
7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины.....	109
8. Материально-техническое обеспечение дисциплины.....	112

Учебное издание

**Притчина** Елена Анатольевна, **Лавренова** Людмила Георгиевна,  
**Миронов** Игорь Витальевич, **Федотова** Татьяна Дмитриевна,

**Берус** Елена Ивановна

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Общая структура и программа курса,  
материалы для самостоятельной работы студентов

Учебно-методический комплекс

Подготовка к печати С. В. Исаковой

Подписано в печать	27.06.2012 г.	Формат 60x84 1/16.
Усл. Печ. Л. 6,7.		Уч.-изд. л. 7,25.
Заказ №		Тираж 150 экз.

Редакционно-издательский центр НГУ,  
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.