

РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Маринчук А.И.)

1. Как было сказано в условиях, эксперимент проводится так, чтобы линеаризовать зависимость интенсивности от содержания; значит, и обратное соотношение будет близко к линейному (как правило, линеаризация достигается на некотором ограниченном отрезке определяемых содержаний).

а) Возрастающая линейная зависимость.

б) Потемнение фотопластинки приблизительно линейно зависит от интенсивности падающего света, т.е. чем сильнее интенсивность спектральной линии (больше содержание определяемого элемента), тем слабее интенсивность света, проходящего через линию на фотопластинке. Убывающая линейная зависимость.

в) Контрольный луч никак не взаимодействует с образцом, поэтому зависимость отсутствует (интенсивность луча – константа при прочих равных условиях).

г) Указанная величина – это падение интенсивности за счет поглощения, её также называют интенсивностью поглощения. Возрастающая линейная зависимость.

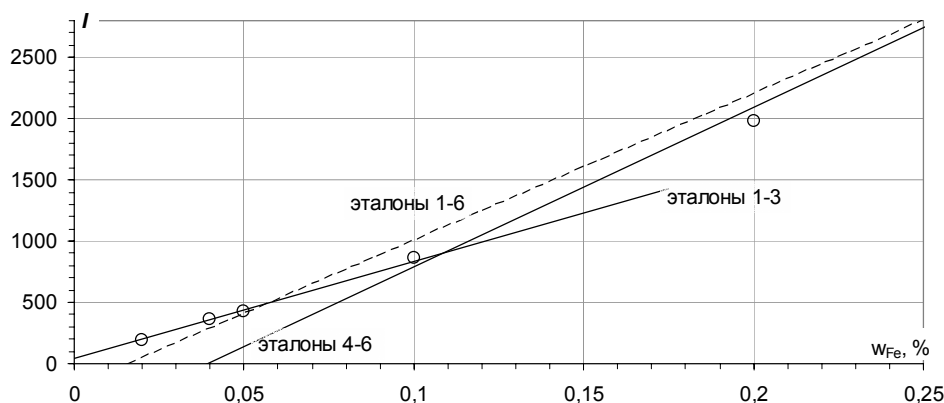
д) Падение интенсивности вычисляется как интенсивность контрольного луча (~константа) за вычетом данной величины. Убывающая линейная зависимость.

2. Наибольшей точности измерений можно добиться, используя для построения градуировочного графика эталоны, имеющие близкое к исследуемому объекту содержание определяемого элемента. Используемые эталоны должны иметь близкий по основным компонентам состав по отношению к анализируемым по ним образцам, кроме того, имеет смысл анализировать только образцы, содержание определяемого компонента в которых находится между эталонными значениями. Обычно (в связи с загрязнением прибора) измерения проводятся в порядке возрастания содержания, либо сначала проводятся измерения для эталонов, имеющих содержание, близкое к ожидаемому для небольшой группы проб, а затем измеряют анализируемые образцы. Объект №4 может быть проанализирован до всех проб, либо вместе с первой группой анализируемых образцов.

Из значений приведённых интенсивностей следует, что содержание железа в образце №1 лежит в интервале 0.02...0.04%, в образце №2 близко к 0.1%, в образце №3 лежит в интервале 0.1...0.2%, а в образце №4 близко к нулю или, во всяком

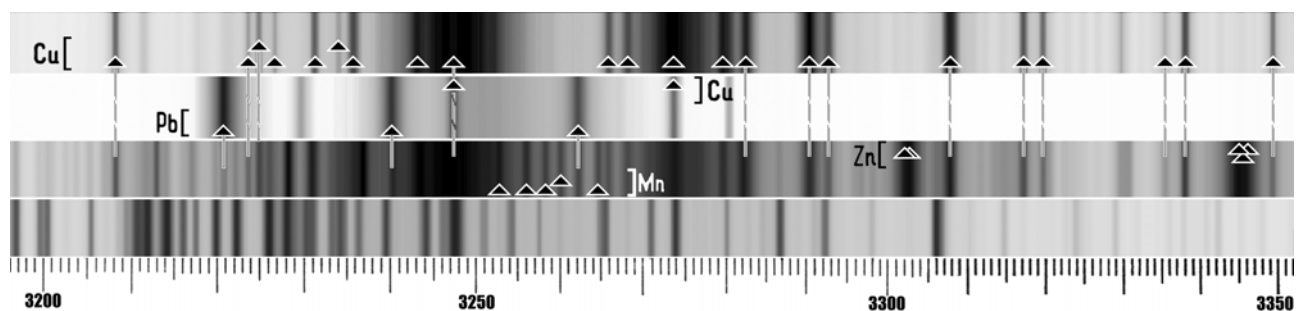
случае, значительно меньше 0.02% (это может означать, что объект необходимо анализировать более чувствительным методом).

Дальнейшие расчеты можно проводить двумя путями: либо построить два линейных градуировочных графика для содержаний в пределах одного порядка, либо для определения каждого из содержаний использовать по одной ближайшей эталонной точке с большей и меньшей интенсивностью. Оба метода приводят к одному и тому же результату с точностью до двух значащих цифр. Из приведённой ниже диаграммы становится понятно, что рассчитывать все образцы по одной прямой нельзя. Из-за малой интенсивности поглощения образца №4 и отсутствия подходящих эталонов расчет для него невозможен. Результаты расчетов сведены в таблицу:



Объект	$\omega_{Fe}, \%$
№ 1	0.023
№ 2	0.10
№ 3	0.13
№ 4	$\ll 0.02$

3. Линии спектра основных компонентов сплава наиболее интенсивны и уширены. Ниже показаны спектры с указанием шкалы длин волн, которая была сориентирована по железному спектру из атласа, треугольными стрелками отмечены линии элементов, по которым можно вести их определение:



Анализируя имеющиеся спектры и атлас, определяем состав сплавов: первый – Cu; второй – Pb и небольшая примесь Cu; третий – Fe, Cu, Zn, Mn и небольшая примесь Pb.

Задача 2 (авторы Бибин А.В., Иванов Д.Т.)

1. Исходя из молекулярной формулы и ПМР спектра вещества **A**, содержащего лишь один тип протонов, можно с уверенностью определить, что это 1,4-бензохинон (*p*-хинон). При его восстановлении образуется гидрохинон **H₂A**:



В аналитической химии используется эквимолекулярный комплекс этих двух веществ, известный под названием хингидрон (**X**). Электрод, получаемый из хингидрона, называется хингидронным, он дает малую погрешность измерений рН по сравнению со стеклянным электродом.

2. Потенциал хингидронного электрода относительно стандартного водородного электрода ($E_{2H^+/H_2}^0 = 0$ В) равен:

$$E_{A,2H^+/H_2A} = E_{\text{Э}} + E_{\text{НКЭ}} = 0.322 + 0.246 = 0.568 \text{ В}$$

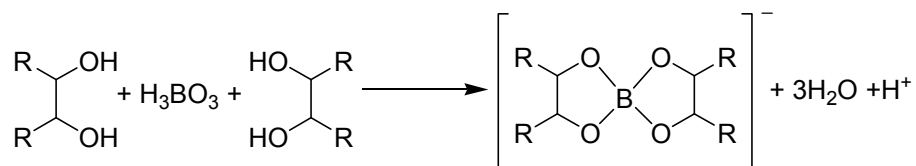
Уравнение Нернста для полуреакции восстановления хинона до гидрохинона записывается следующим образом (содержание хинона и гидрохинона в хингидроне одно и то же):

$$E_{A,2H^+/H_2A} = E_{A,2H^+/H_2A}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_A a_{H^+}^2}{a_{H_2A}} = E_{A,2H^+/H_2A}^0 - \frac{RT}{F \cdot \lg e} \text{pH}$$

Подставляя в это уравнение данные из условия и величину потенциала хингидронного электрода в измеряемом растворе, получаем уравнение, из которого легко определяется значение рН:

$$0.568 = 0.699 - \frac{8.314 \cdot 295}{96500 \cdot 0.434} \text{pH}, \quad 0.568 = 0.699 - 0.059 \text{pH}, \quad \text{pH } 2.24$$

3. Борная кислота реагирует с многоатомным спиртом маннитом, образуя достаточно сильную комплексную кислоту, которую можно оттитровать



4. В процессе анализа титруемое соединение – это маннитборная кислота, количество которой будет эквивалентно количеству борной кислоты, находившейся в растворе. Конечная точка титрования достигается в момент возврата стрелки гальванометра в нулевое положение. Таким образом, концентрация борной кислоты в растворе будет равна:

$$n_{\text{H}_3\text{BO}_3} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$m_B = n_{H_3BO_3} \cdot M_B = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_B = 0.0231 \cdot 3.46 \cdot 10.811 = 0.864 \text{ мг}$$

5. Погрешность титрования рассчитывается из предположения, что маннитборная кислота титруется как сильная, следующим образом:

$$\varphi = \frac{10^{-pT} - 10^{-pH}}{c_{H_3BO_3}} \cdot 100\% = \frac{(10^{-7.3} - 10^{-7.0})}{0.0231} \cdot \frac{250}{3.46} \cdot 100\% = 0.016\%$$

Таким образом, рациональность использования этого метода заключается в его большой точности и возможности определения малых количеств бора.

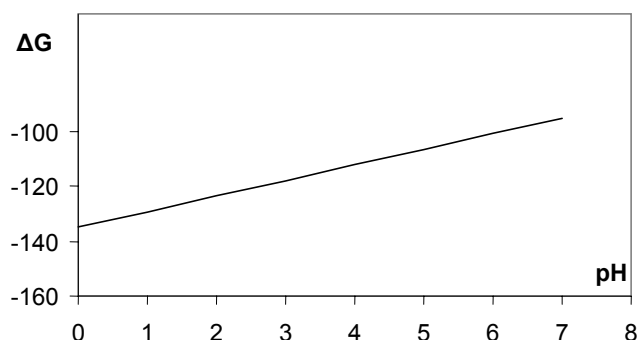
6. Величина стандартной энергии Гиббса рассчитывается следующим образом:

$$\Delta G_{298}^0 = -nFE_{298}^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 0.699 \approx -135000 \text{ Дж/моль}$$

Термодинамическая энергия Гиббса полуреакции (как и стандартный потенциал) не зависит от кислотности среды. Однако часто возникает необходимость рассчитать величину энергии Гиббса полуреакции, зависящей от pH. Для расчета последней удобно вывести уравнение:

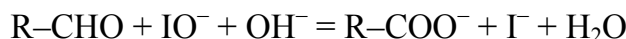
$$\Delta G = -nFE(pH) = -nF(E^0 - 0.059 pH) = \Delta G_{293}^0 + 0.059 \cdot n \cdot F \cdot pH .$$

Из полученной зависимости несложно нарисовать график зависимости ΔG от pH:

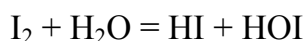


Задача 3 (автор Беклемишев М. К.)

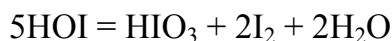
1. Из условия вытекает, что свежего раствора иода расходуется на ~15% меньше, чем просроченного, т.е. часть последнего оказывается неактивной. Сахар в щелочной среде окисляется фактически гипоиодитом:



При хранении водного раствора иод взаимодействует с водой по схеме:

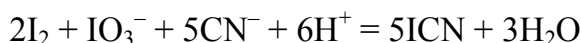
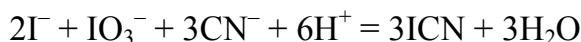


Дальнейшее диспропорционирование HOI по следующему уравнению (которое и следовало записать в качестве ответа)



в нейтральных и кислых растворах идет медленно, однако при хранении фиксанала в течение нескольких лет становится заметным. Образовавшийся иодат не реагирует с сахарами при использованных условиях. Поэтому часть иода, перешедшая в иодат, не участвует в окислении, что и приводит к завышению расхода титранта.

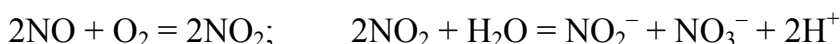
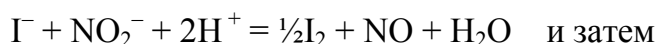
2. а) Иод и иодид полностью переходят в иодциан при окислении в присутствии цианида:



б) Уравнение образования иодциана в присутствии нитрита:

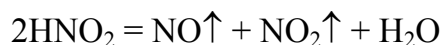


в) Каталитический цикл нитрита таков:

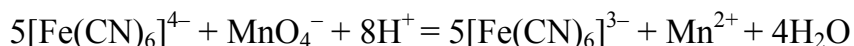


Таким образом, на окисление титруемого вещества расходуется растворенный кислород, а расход иода оказывается заниженным.

г) Нитрит можно удалить выпариванием кислого раствора:



3. При добавлении цианида железо(II) образует $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Реакции титрования перманганатом железа(II) и иодида:



Отсюда суммарный расход перманганата: $5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} = 2c_{\text{I}}V_0 + c_{\text{Fe}}V_0$. При добавлении иодида калия в оттитрованный раствор он взаимодействует с иодцианом (но не с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$): $\text{ICN} + \Gamma^{-} = \text{I}_2 + \text{CN}^{-}$, выделяя эквивалентное количество иода, которое титруется тиосульфатом: $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\Gamma^{-} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, т.е. 1 моль ICN эквивалентен 2 моль $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $2c_{\text{S}}V_{\text{S}} = c_{\text{I}}V_0$. Отсюда $n_{\text{I}} = 2c_{\text{S}}V_{\text{S}}$,

$$n_{\text{Fe}} = c_{\text{Fe}}V_0 = 5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{I}}V_0 = 5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - 4c_{\text{S}}V_{\text{S}}.$$