

РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Оптическая спектроскопия использует излучение в УФ и видимой области спектра, способное изменять энергию валентных электронов молекул (молекулярная спектроскопия) или атомов в атомном паре, получаемом при высокой температуре (атомная спектроскопия). В *абсорбционных* методах измеряют интенсивность излучения, поглощаемого невозбужденными молекулами (*молекулярная абсорбционная спектроскопия*) или атомами (*атомно-абсорбционная спектроскопия*). Если температура при атомизации высока, также происходит возбуждение небольшой части атомов (в дуге, искре или плазме; чем выше температура источника, тем выше и доля возбужденных атомов); это используют в *атомно-эмиссионной* спектроскопии, измеряя интенсивность излучения, испускаемого возбужденными атомами. При этом регистрируют *спектр* испускания, что позволяет проводить и качественный, и количественный анализ образца. В абсорбционных методах измеряют интенсивность поглощения на одной длине волны как разность интенсивностей луча, прошедшего через образец, и контрольного луча.

Количественное определение в спектральных методах анализа основано на связи интенсивности поглощения или испускания с количеством частиц в рабочей зоне спектрального прибора. В эксперименте стремятся обеспечить линейность этой зависимости.

1. Какой будет зависимость содержания определяемого компонента от интенсивности:

- а) его спектральной линии в атомно-эмиссионном методе;
- б) света, проходящего через линию на проявленной фотопластинке на основе AgBr, на которой был зарегистрирован атомно-эмиссионный спектр;
- в) контрольного луча в молекулярно-абсорбционном методе;
- г) контрольного луча за вычетом интенсивности измерительного луча в молекулярно-абсорбционном методе;
- д) луча, проходящего через распыленный в пламени образец в атомно-абсорбционном методе?

2. Интенсивности поглощения (I , условные единицы), зарегистрированные при атомно-абсорбционном определении железа в медно-никелевом сплаве, и результаты измерения эталонов даны в таблице:

Образец	I	$\omega_{\text{Fe}}, \%$
Эталон №1	193	0.020
Эталон №2	364	0.040
Эталон №3	428	0.050
Эталон №4	865	0.10
Эталон №5	1984	0.20

Образец	I	$\omega_{\text{Fe}}, \%$
Эталон №6	4733	0.40
Объект №1	221	
Объект №2	872	
Объект №3	1242	
Объект №4	24	

Рассчитайте массовую долю железа в объектах №1-4.

По недосмотру порядок выполнения измерений не был записан. Как Вы думаете, в какой последовательности проводились измерения? Считайте, что примерное содержание железа в образцах известно заранее.

3. На отдельной странице приведена часть атласа атомных спектров, являющегося изображением спектра железа, на котором обозначено положение линий других элементов. Наиболее интенсивные линии некоторых элементов (которые на спектре могут быть сильно размытыми) подписаны непосредственно среди линий спектра железа. Атлас содержит линии не всех вероятных элементов. Сравнивая с атласом приведённые в листах ответов фрагменты спектра трех неизвестных сплавов и чистого железа (снятые на одной фотопластинке), определите их элементный состав. Подпишите линии на спектрах, по которым Вы определяли элементы. Учтите, что на спектре могут быть близко расположенные линии, поэтому для надёжного определения желательно найти для каждого элемента большинство линий, отмеченных в атласе. При низком содержании компонента сплава могут проявиться лишь его наиболее интенсивные линии.

Задача 2

Вуд высушил кристаллы, когда Ремсен отвернулся, и они были такие красивые, что он спрятал их в баночку, как прячут светлячков.

*Вильям Сибрук. Роберт Вильямс Вуд.
Современный чародей физической лаборатории*

Вещество H_2A является восстановленной формой вещества A ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$). ПМР спектр A содержит лишь один сигнал – узкий синглет при 6.73 м.д., в спектре H_2A присутствуют два синглета – уширенный при 7.79 м.д. и узкий при 6.68 м.д. Соотношение интегральных интенсивностей 1:2. Эквимолекулярный комплекс X ,

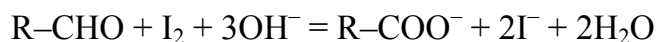
образованный этими веществами, часто используется в аналитической химии для потенциометрического измерения рН.

Для определения содержания борной кислоты к пробе раствора объемом 250 мл добавили 12.5 мл 2 М раствора NaCl, несколько капель бромтимолового синего и NaOH до примерно нейтральной реакции. К полученному раствору добавили ~0.2 г X (количество, достаточное для насыщения раствора) и ввели платиновый и хлорсеребряный электроды, соединенные в цепь с гальванометром. Осторожно добавили раствор NaOH до нулевого показания гальванометра. Это соответствовало значению рН 7.3. Добавили 10 г маннита, при этом стрелка гальванометра отклонилась от нулевой отметки. Полученный раствор оттитровали 0.0231 М раствором NaOH до повторного достижения нулевой отметки гальванометра. Объем NaOH, израсходованный на титрование, составил 3.46 мл.

1. Приведите структурные формулы веществ A и H₂A и название комплекса X.
2. Для определения рН раствора измеряли потенциал электрода на основе комплекса X относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ). Он оказался равным 0.322 В. Определите рН раствора, если потенциал НКЭ равен $E_{НКЭ} = 0.246$ В, а $E_{A,2H^+/H_2A}^0 = 0.699$ В. Измерения проводили при 22°C. Постоянная Фарадея равна 96500 Кл/моль.
3. Напишите в упрощенном виде уравнение реакции, протекающей при добавлении маннита в исследуемый раствор.
4. Рассчитайте содержание борной кислоты в исходном растворе (в миллиграммах элементного бора).
5. Рассчитайте погрешность определения (φ) бора в растворе в предположении, что в точке эквивалентности значение рН равно 7.0.
6. Рассчитайте величину стандартной (22°C, не зависящей от рН) энергии Гиббса окислительно-восстановительной полуреакции A,2H⁺/H₂A. Запишите уравнение зависимости энергии Гиббса от величины рН раствора, используя известное уравнение $\Delta G = -nFE$. Схематично изобразите график изменения ΔG от рН раствора.

Задача 3

1. В титриметрии часто пользуются фиксалями – запаянными в ампулы точно отмеренными порциями стандартных веществ. Для титрования восстанавливающих сахаров иодом в щелочной среде по суммарной реакции



использовали фиксаля раствора иода с истекшим сроком хранения. При этом на титрование 10.00 мл 0.0216 М раствора глюкозы израсходовано 10.1 мл 0.0250 М раствора иода. В то же время, при титровании такого же объема того же раствора глюкозы свежеприготовленным раствором иода той же концентрации расходуется 8.60 мл раствора иода. Чем можно объяснить такое расхождение? Запишите уравнение реакции.

2. В присутствии цианида и окислителей как иод, так и иодид количественно образуют иодциан.

а) Запишите уравнения реакций образования иодциана из иода и из иодида в присутствии иодата.

б) В качестве окислителя при получении иодциана можно также использовать нитрит-ион. Запишите уравнение образования иодциана из иодида в кислой среде при окислении нитритом.

в) Титрование восстановителей растворами иода в присутствии даже следов нитрита приводит к заниженным результатам. Предложите механизм каталитического действия нитрита.

г) Предложите безреагентный способ удаления нитрита из слабокислого раствора.

3. Образование иодциана можно использовать для селективного определения иодида в присутствии других восстановителей. Так, раствор, содержащий иодид и железо(II), подкислили и при взбалтывании добавили к нему избыток цианида калия. Аликвоту полученного раствора объемом V_0 мл оттитровали стандартным раствором перманганата концентрации c_{Mn} до появления его окраски, израсходовав при этом V_{Mn} мл раствора $KMnO_4$. Затем оттитрованный раствор нейтрализовали, добавили избыток KI и оттитровали выделившийся иод раствором тиосульфата (c_S), затратив V_S мл этого раствора. Запишите уравнения реакций. Приведите формулы для расчета количеств иодида n_I и железа n_{Fe} (моль) в образце.