

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ И ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ



Кафедра общей, неорганической
и аналитической химии

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания и контрольные задания
для студентов специальностей 240902, 260202,
260204, 260301, 260302, 260303, 260504 и 280201
факультета заочного обучения и экстерната



Санкт-Петербург 2007

1.1.7. Рассчитайте константу диссоциации пропионовой кислоты, если потенциал водородного электрода, измеренный относительно стандартного водородного электрода, служащего катодом, в растворе 0,01 М кислоты и 0,0135 М раствора ее натриевой соли равен 0,295 В.

Решение. По условию задачи $E_x = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = 0,295$ В;
 $0,295 = 0,000 - E_{\text{анод}}$; $E_{\text{анод}} = E^0 + (0,059/2) \lg [H^+]$,
откуда $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л.

$K_{\text{HA}} = [H^+] \cdot [A^-]/[HA]$; $[A^-] = 1,35 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $[HA] = 10^{-2}$ моль/л – по условию задачи.

$$K_{\text{HA}} = 10^{-5} \cdot 1,35 \cdot 10^{-2} / 10^{-2} = 1,35 \cdot 10^{-5}.$$

1.2. Задачи домашнего задания

1. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах pH–V. Определить концентрацию HCl, если при титровании 20 мл анализируемого раствора кислоты 0,10 н раствором NaOH получены следующие результаты:

V_{NaOH} , мл	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0
pH	1,48	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,50	11,68

2. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $E-V$ и $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ и определить концентрацию CH_3COOH , если при титровании 10,0 мл анализируемого раствора кислоты 0,10 н раствором KOH получены следующие результаты:

V_{KOH} , мл	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E , мВ	276	331	350	368	410	510	612	650	668

3. Определить концентрацию NaCl (в граммах на литр), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл 0,20 н раствором AgNO_3 получены следующие результаты:

V_{AgNO_3} , мл	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,5
E , мВ	307	328	342	370	388	428	517	646

8

4. Навеску сплава 2,157 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100 мл. Определить процентное содержание серебра в сплаве, если при потенциометрическом титровании 25,0 мл приготовленного раствора 0,13 н раствором NaCl получили следующие результаты:

V_{NaCl} , мл	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E , мВ	689	670	652	634	549	518	441	401	383

5. Определить концентрацию NH_4Cl (в граммах на миллилитр) в растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл 0,05 н раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получили следующие результаты:

$V_{\text{Ag}(\text{NO}_3)_2}$, мл	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
E , мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	711

6. Определить концентрацию KCN (в граммах на литр) в растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл 0,10 н раствором AgNO_3 получили следующие результаты:

$V_{\text{Ag}(\text{NO}_3)_3}$, мл	5,0	7,0	9,0	9,5	9,9	10,0	10,1	10,5	11,0
E , мВ	-252	-216	-159	-116	24,0	376	340	340	340

7. Определить концентрацию NaCl (в граммах на литр) в растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл 0,10 н раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получили следующие результаты:

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$, мл	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5
E , мВ	501	552	570	589	629	704	737	757

8. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах pH–V и определить массу (в граммах) HCl в 100 мл раствора, если при титровании 20,0 мл анализируемого раствора кислоты 0,18 н раствором NaOH получены следующие результаты:

V_{NaOH} , мл	10,0	15,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	21,0	21,5
pH	1,45	1,85	2,25	2,60	3,10	3,60	7,00	10,6	11,5	11,6

9

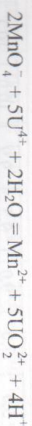
9. Из навески сплава массой 1,2060 г железо перевели в Fe (II) и оттитровали 1,00 н. раствором сульфата перия (IV). Вычислить процентное содержание железа в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{FeSO_4} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	712	771	830	889	1110	1332	1391

10. Из навески сплава массой 0,6280 г титан перевели в TiO^{2+} и оттитровали 0,10 н. раствором CrCl_2 . Вычислить процентное содержание титана в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{CrCl_2} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	159	100	41	-18	-155	-292	-351

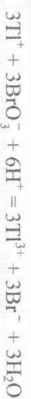
11. Из навески руды 0,0800 г уран перевели в ион U^{4+} и оттитровали 0,10 н. раствором перманганата калия в водной среде



Вычислить процентное содержание урана в руде по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{KMnO_4} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	301	330	359	389	1173	1486	1498

12. Из навески образца 2,0468 г галлий перевели в Tl^+ (I) и оттитровали 0,10 н. раствором бромата калия в солянокислой среде:



Вычислить процентное содержание галлия в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{KBrO_3} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	1251	1280	1309	1339	1407	1430	1451

13. Из навески стали 2,086 г ванадий перевели в раствор в виде VO_2^+ и оттитровали 0,10 н. раствором сульфата железа (II):



Вычислить процентное содержание ванадия в стали по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{FeSO_4} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,1
E , мВ	1058	1000	940	901	885	841	830

14. Вычислить потенциал кадмиевого электрода в 0,05 н. растворе нитрата кадмия относительно водородного электрода при 25 °С.

15. Разность потенциалов между водородным и насыщенным кадмиевым электродам, погруженным в кислый раствор, составляет 0,435 В при 25 °С. Определить pH раствора. $E_{\text{н.к.с.}} = 0,247 \text{ В}$.

16. Изменение потенциала хлорсеребряного электрода при концентрации хлоридов 100, 150, 200 и 260 мг/л составило соответственно 3,0; 4,2; 5,7 и 6,6 мВ. Определите концентрацию хлоридов, если изменение потенциала электрода составляет 6,2 мВ.

17. Из навески стали 2,5032 г хром окислили до дихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и оттитровали 0,1030 н. раствором сульфата железа (II).

Вычислить процентное содержание хрома в стали по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{FeSO_4} , мл	5,0	10,0	20,0	30,0	35,0	36,1
E , мВ	700	800	820	860	880	886

Окончание

V_{FeSO_4} , мл	37,0	37,5	38,0	38,4	39,0	43,0	45,0
E , мВ	888	888	885	505	495	480	470

18. Расчитайте ошибку (в процентах) измерения потенциала ионоселективного электрода на нитрат-ион ($a(\text{NO}_3^-) = 0,001$), вызванную присутствием в растворе нитрит-иона ($a(\text{NO}_2^-) = 0,01$). $K(\text{NO}_3^-\text{NO}_2^-) = 0,06$.

19. Рассчитайте ошибку (в процентах) измерения потенциала электрода с жидкой мембраной в растворе с $a(\text{Ca}^{2+}) = 0,001$, вызванную присутствием в растворе ионов магния ($a(\text{Mg}^{2+}) = 0,01$). $K(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}) = 0,01$.

20. Оцените, при какой активности ионов Na ошибка изменения потенциала ионоселективного электрода в растворе с $a(\text{Ca}^{2+}) = 0,001$ составит не более 1%. $K(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}) = 2 \cdot 10^{-4}$.

21. Оцените, при какой активности ионов Cl^{-} ошибка изменения потенциала ионоселективного электрода в растворе с $a(\text{ClO}_4^{-}) = 0,001$ составит не более 2%. $K(\text{ClO}_4^{-}/\text{Cl}^{-}) = 0,012$.

22. Рассчитать pH растворов: а) если потенциал хингидридного электрода, измеренный относительно н.к.э., равен 0,004 В; б) потенциал хингидридного электрода, измеренный относительно хлорсеребряного электрода, равен 0,006 В. $E_{\text{к.э.с}} = 0,222$ В.

23. Потенциал водородного электрода относительно каломельного электрода (0,1 н.к.э) в 0,01 н. растворе мышьяковистой кислоты равен 0,027 В. Определить константу ионизации мышьяковистой кислоты.

24. Вычислить pH йодида серебра при 18 °С, если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор AgI , равен 0,334 В относительно водородного электрода.

25. Рассчитайте потенциал стеклянного электрода в растворе с $\text{pH} = 5,0$ по отношению к хлорсеребряному электроду. Const стеклянного электрода равна 0,350 В. $E_{\text{к.э.с}} = 0,222$ В.

26. Вычислить pH раствора по показателям водородного электрода, потенциал которого, измеренный относительно насыщенного каломельного электрода, составляет $-0,613$ В.

27. Вычислите, при каком соотношении окисленной и восстановленной форм потенциал платинового электрода, измеренный относительно н.к.э., равен 0,558 В, если он погружен в раствор, содержащий Fe^{3+} и Fe^{2+} .

28. В насыщенный водный раствор малорастворимой соли серебра опущены серебряный индикаторный и стандартный водородный электроды. Потенциал серебряного электрода равен 0,434 В. Рассчитайте концентрацию ионов Ag^{+} в растворе.

29. При потенциометрическом титровании ЭДС, измеренная с помощью платинового индикаторного электрода и насыщенного

каломельного электрода сравнения, равна $-0,590$ В. Чему равен потенциал платинового электрода, если потенциал н.к.э., измеренный относительно стандартного водородного электрода, составляет 0,247 В?

30. Водородный электрод погружен в раствор, содержащий 0,150 М кислороду Na и 0,250 М соль Na_4X ; в паре со стандартным водородным электродом он служит анодом. Рассчитайте константу диссоциации слабой кислоты HX , если потенциал системы составляет 0,310 В.

31. Водородный электрод погружен в раствор, содержащий 0,154 М раствора амина RNH_2 и 0,075 М RNH_3Cl ; в паре со стандартным водородным электродом он служит анодом. Рассчитайте константу диссоциации амина, если потенциал системы составляет 0,481 В.

32. Вычислите потенциал медного электрода в растворе, содержащем 0,242 г кристаллогидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 150 мл раствора, относительно 0,1 н. хлорсеребряного электрода при 20 °С.

33-41. Вычислите потенциал металл-ионного электрода относительно электрода сравнения при следующих условиях:

Номер задачи	Электрод	Объем электролита, мл	Растворенное вещество формула	количество, г	температура, °С	Электрод сравнения
33	Медный	1000	CuSO_4	0,08 г	18	Водородный
34	Цинковый	500	ZnSO_4	0,025 моль	18	0,1 н. каломельный
35	Никелевый	1000	NiCl_2	0,01 моль	30	Насыщенный каломельный
36	Серебряный	400	AgNO_3	0,02 моль	25	1 н. каломельный
37	Кадмевый	1000	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,394 г	25	Водородный
38	Железный	100	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,205 г	30	1 н. хлорсеребряный
39	Кобальтовый	200	CoCl_2	0,028 моль	25	0,1 н. хлорсеребряный
40	Алюминиевый	200	AlCl_3	0,27 г	30	Меркури-сульфатный
41	Марганцевый	500	MnCl_2	0,025 моль	25	Насыщенный каломельный

42–45. Вычислите pH раствора по следующим данным:

Номер задачи	Электрод		Температура, °С	ЭДС, В
	индикаторный	сравнения		
42	Водородный	0,1 н. каломельный	30	0,624
43	Стеклый (const = 0,340 В)	1,0 н. хлорсеребряный	25	0,180
44	Водородный	ртутьсульфатный	20	0,638
45	Водородный	насыщенный каломельный	25	0,527

46–53. Вычислите потенциал системы при температуре 25 °С в процессе титрования в указанный момент, если титруется 0,1 н. раствор другим раствором той же концентрации:

Номер задачи	Титруемый раствор	Титрант	Момент титрования
46	HCl	NaOH	При оттитровании 75 % кислоты
47	NH ₄ OH	H ₂ SO ₄	В точке эквивалентности
48	CH ₃ COOH	KOH	В точке эквивалентности
49	H ₃ PO ₄	NaOH	При оттитровании 33,3 % кислоты
50	FeSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	В точке эквивалентности
51	KMnO ₄	CrSO ₄	При оттитровании 90 % перманганата
52	KI	KIO ₃	В точке эквивалентности
53	Na ₂ CO ₃	HCl	При образовании гидрокарбоната

54. ЭДС цепи Ag/AgNO₃ – каломельный электрод (0,1 н.к.э.) при 18 °С равна 0,350 В. Определить концентрацию (в граммах на литр) нитрата серебра в растворе.

55. Вычислите потенциал никелевого электрода в 0,0066 н. растворе нитрата никеля относительно 0,1 н. каломельного электрода при 25 °С.

56. ЭДС цепи Ag/AgNO₃ – ртутьсульфатный электрод при 18 °С равна 0,360 В. Определить концентрацию (в молях на литр) нитрата серебра в растворе.

57. Серебряный электрод погружен в 0,01 М раствор Na₂SeO₃, насыщенный селенитом серебра AgSeO₃; в паре со стандартным во-

доронным электродом он служит катодом. Рассчитайте ПР_{AgSeO₃}, если потенциал системы составляет 0,450 В.

58. Потенциал водородного электрода, измеренный относительно стандартного водородного электрода, служащего катодом, в растворе 0,01 М пропионовой кислоты и 0,0135 М растворе ее соли CH₃CH₂COONa равен 0,295 В. Рассчитайте константу диссоциации кислоты.

59. Свинцовый электрод погружен в раствор, содержащий 0,01 М йодида натрия, насыщенный йодидом свинца; в паре с н.к.э. он служит катодом. Рассчитайте ПР_{PbI₂}, если потенциал системы составляет 0,540 В.

60. Определите потенциал кобальтового электрода в растворе, содержащем 0,1415 г нитрата кобальта в 500 мл раствора относительно 1 н. каломельного электрода при 25 °С.

2. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

2.1. Примеры решения задач

2.1.1. Зависимость удельной электрической проводимости раствора сульфата натрия от концентрации представлена ниже:

c ₀ , моль/л	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025
κ, См · м ⁻¹	0,0586	0,1130	0,1649	0,2150	0,2637

Сколько граммов сульфата натрия содержится в 1 л раствора, если известно, что сопротивление ячейки (сосуда для измерения электрической проводимости), заполненной этим раствором, равно 511,4 Ом? Площадь электродов равна 1,40 · 10⁻⁴ м², расстояние между ними 0,0084 м.

Решение. Сопротивление R проводника, его длина l и площадь поперечного сечения S связаны соотношением $R = l/\kappa (l/S)$, в котором κ – удельная электрическая проводимость.

Удельная электрическая проводимость раствора, заполняющего сосуд, есть

$$\kappa = \frac{l}{RS} = 8,4 \cdot 10^{-3} / (511,4 \cdot 1,4 \cdot 10^{-4}) = 0,1173 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

На рис. 2.1 приведен график зависимости удельной электрической проводимости раствора Na_2SO_4 от концентрации раствора (построен по данным, приведенным в таблице)

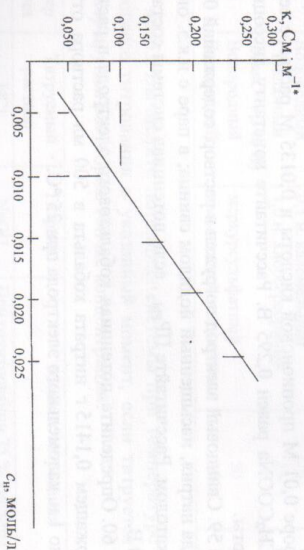


Рис. 2.1. График зависимости удельной электрической проводимости раствора Na_2SO_4 от его концентрации

По графику находим, что концентрация раствора, удельная электрическая проводимость которого равна $0,1173 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$, составляет $0,0104 \text{ н}$. Масса растворенного вещества, содержащегося в литре такого раствора,

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = V \cdot c_n \cdot M = 1 \cdot 0,0104 \cdot 71,02 = 0,7388 \text{ г.}$$

2.1.2. Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли на титрование 25 мл раствора хлорида натрия. В процессе кондуктометрического титрования пробы $0,1000 \text{ н}$. раствором титранта серебра были получены следующие результаты

$V, \text{мл}$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
$R, \text{Ом}$	62	69	79	91	100	91	83	77
$G, \text{См}$	0,0161	0,0145	0,0127	0,0110	0,0110	0,0110	0,0120	0,0130

Определить массу растворенного хлорида натрия в колбе.

* См – единица измерения – «сименс».

Решение. Зависимость электрической проводимости раствора $G = 1/R$ от объема добавленного титранта представлена на рис. 2.2.

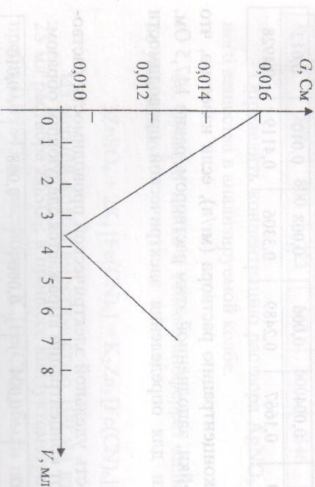


Рис. 2.2. Кривая кондуктометрического титрования раствора хлорида натрия раствором нитрата серебра

По излому кривой титрования определим объем раствора AgNO_3 , израсходованного на осаждение хлорида натрия в анализируемой пробе; этот объем равен $3,73 \text{ мл}$.

Масса хлорида натрия в колбе объемом V_n равна

$$m(\text{NaCl}) = (V/V_n) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot c_n(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{NaCl}) = (0,1000/0,025) \cdot 0,00375 \cdot 0,1000 \cdot 58,44 = 0,0877 \text{ г.}$$

2.2. Задачи домашнего задания

61. Зависимость удельной электрической проводимости раствора нитрата калия от концентрации выражается следующим образом

$c_n, \text{моль/л}$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
$\kappa, \text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	0,1358	0,2649	0,3901	0,5123	0,6321	0,7498

Сколько мл раствора KNO_3 , удельное электрическое сопротивление которого равно $1,62 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, следует взять для приготовления 250 мл $0,005 \text{ н}$. раствора?

62. Зависимость удельной электрической проводимости раствора хлороводородной кислоты от концентрации выражается следующим образом

c_{HCl} , моль/л	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012
κ , См·м ⁻¹	0,0839	0,1667	0,2489	0,3306	0,4119	0,4928

Определить концентрацию раствора (мг/л), если известно, что сопротивление ячейки, заполненной этим раствором, равно 147,5 Ом. Постоянная ячейки для определения электрической проводимости равна 46,1 м⁻¹.

63. Зависимость удельной электрической проводимости раствора ацетата натрия от концентрации выражается следующим образом:

c_{NaAc} , моль/л	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
κ , См·м ⁻¹	0,01751	0,03444	0,05100	0,06728	0,08330

Определить эквивалентную концентрацию раствора CH_3COONa , если известно, что сопротивление ячейки, заполненной этим раствором, равно 1260 Ом. Постоянная ячейки для определения электрической проводимости равна 46,1 м⁻¹.

64. Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли на титрование 20 мл раствора уксусной кислоты. В процессе кондуктометрического титрования пробы 0,1044 н. раствором гидроксида натрия были получены следующие результаты:

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
R , Ом	205	1110	885	750	625	494	414	349	271	192	71	31

Определить массу растворенной уксусной кислоты в колбе.

65. При титровании 50 мл раствора нитрата серебра 0,2485 н. раствором хлорида калия были получены следующие значения со-

противления ячейки для измерения электрической проводимости растворов.

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
R , Ом	893	800	723	667	600	546	445	375	324

Определить концентрацию раствора AgNO_3 и массу растворенного вещества в анализируемой колбе.

66. Сульфат цинка и гексацианоферрат калия взаимодействуют по уравнению



Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли на титрование 25 мл раствора ZnSO_4 ; в процессе кондуктометрического титрования пробы 0,09843 н. раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ были получены следующие результаты:

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
R , Ом	0,085	0,094	0,102	0,109	0,117	0,125	0,135	0,147	0,159	0,172

Определить массу растворенного сульфата цинка в колбе.

67. Зависимость удельной электрической проводимости раствора гидроксида натрия от концентрации выражается следующим образом:

c_{NaOH} , моль/л	0,0005	0,0010	0,0015	0,0020	0,0025
κ , См·м ⁻¹	0,01220	0,02429	0,03632	0,04829	0,06022

Сколько миллиграммов NaOH содержится в 100 мл раствора, удельное сопротивление которого равно 50 Ом·м⁻¹?

68. Зависимость удельной электрической проводимости раствора BaCl_2 от концентрации выражается следующим образом:

$c_{\text{н}}$, моль/л	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
k , См·м ⁻¹	0,0134	0,0264	0,0391	0,0517	0,0640

Сколько миллиграммов раствора хлорида бария, удельная электрическая проводимость которого равно 0,0455 См·м⁻¹, следует взять для осаждения сульфат-ионов, содержащихся в 50 мл 0,002 н. раствора сульфата натрия?

69. Зависимость удельной электрической проводимости раствора NaCl от концентрации выражается следующим образом:

$c_{\text{н}}$, моль/л	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
k , См·м ⁻¹	0,0245	0,0485	0,0721	0,0955	0,1186

Сколько миллиграммов раствора хлорида натрия, удельная электрическая проводимость которого равно 0,0605 См·м⁻¹, следует взять для осаждения ионов серебра, содержащихся в 25 мл 0,01073 н. раствора AgNO₃?

70. Смесь хлорида ртути (I) и хлорида натрия массой 0,9426 г обработали водой. Осадок Hg₂Cl₂ отделили фильтрованием, промыли несколькими порциями воды. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 1 л, перемешали. Сопротивление ячейки, заполненной фильтратом, равно 1040 Ом. Площадь электродов 1,6·10⁻⁴ м², расстояние между ними 0,009 м. Определить массовую долю хлорида натрия в анализируемой смеси. При определении концентрации раствора NaCl воспользуйтесь таблицей (см. задачу № 69.)

71. Зависимость удельной электрической проводимости раствора KCl от концентрации выражается следующим образом:

$c_{\text{н}}$, моль/л	0,004	0,008	0,012	0,016	0,020
k , См·м ⁻¹	0,05769	0,1137	0,1687	0,2230	0,2767

Сопротивление ячейки, заполненной анализируемым раствором KCl, равно 442,6 Ом. Расстояние между электродами 0,0075 м,

их площадь 1,2 · 10⁻⁴ м². Определить концентрацию (г/л) раствора хлорида калия.

72. Осадок фосфата кальция массой 1,7111 г, содержащий примесь хлорида калия, обработали водой. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 250 мл, довели до метки водой, перемешали. Сопротивление ячейки с удаленными друг от друга на расстояние 0,011 м электродами площадью 1,5 · 10⁻⁴ м², заполненной раствором, равно 364,5 Ом. Определить массовую долю хлорида калия в образце. При определении концентрации раствора KCl воспользуйтесь таблицей (см. задачу № 71).

73. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора фторида кальция равна 0,00501 См·м⁻¹. Молярная электрическая проводимость раствора CaF₂ равна сумме электрических проводимостей (подвижностей) ионов при бесконечном разбавлении: $\lambda^{\circ}(\text{Ca}^{2+}) = 0,00595 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\lambda^{\circ}(\text{F}^{-}) = 0,00554 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Чему равна растворимость фторида кальция в воде?

74. Через 1 л суспензии карбоната кальция в воде (удельная электрическая проводимость насыщенного раствора CaCO₃ равна 0,00080 См·м⁻¹) пропустили 100 л (н.у.) воздуха. Удельная электрическая проводимость системы увеличилась до 0,0135 См·м⁻¹ за счет образования растворимого гидрокарбоната кальция. Определите объемную долю (%) оксида углерода (IV) в воздухе. Значения молярной проводимости ионов принять равными их подвижностям при бесконечном разбавлении: $\lambda^{\circ}(\text{Ca}^{2+}) = 0,00595 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, $\lambda^{\circ}(\text{HCO}_3^{-}) = 0,00445 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

75. К 0,7811 г смеси, состоящей из бромида серебра, фторида, хлорида и йодида натрия, добавили 50 мл дистиллированной воды и растворили в ней соли натрия. Осадок отделили фильтрованием, промыли водой. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 100 мл, довели до метки водой и перемешали. Пробу фильтрата объемом 10 мл поместили в ячейку для измерения электрической проводимости, добавили 10 мл этанола и оттитровали сначала 0,1032 н. раствором ацетата кальция, образующего с фторид-ионами трудно-

растворимое соединение CaF_2 , затем – 0,09978 н. раствором нитрата ртути (II), образующей с хлорид- и йодид-ионами соответствующие соединения ртути. Результаты измерений приведены в таблицах:

$V_{\text{Ca}(\text{Cl}, \text{I}, \text{SO}_4)_2}$ мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
R, Ом	200	201	202	203	204	205	206	207	204	199	194

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
R, Ом	194	202	211	220	229	240	241	242	240	235	230

Определить массовые доли растворимых примесей NaF, NaCl и NaI в анализируемой смеси.

76. Раствор винной кислоты объемом 20 мл поместили в сосуд для измерения электрической проводимости и оттитровали 0,4138 н. раствором NaOH. Результаты кондуктометрического титрования раствора приведены в таблице

V , мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
R, Ом	1488	1703	1942	2198	2439	2618	2674	2597	2439

Окончание

V , мл	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4
R, Ом	2247	2041	1873	1715	1488	1284	1130	1000	901

Определить нормальность раствора винной кислоты и массу определяемого вещества.

77. Раствором, содержащим уксусную кислоту и фенол, заполнили сосуд для измерения электрической проводимости жидкостей. Раствор оттитровали 1,065 н. раствором гидроксида аммония. Результаты титрования приведены в таблице

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
κ , См·м ⁻¹	0,021	0,040	0,075	0,112	0,146	0,182	0,195	0,200

V , мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
κ , См·м ⁻¹	0,205	0,210	0,214	0,218	0,222	0,222	0,222	0,223

Окончание

Определить массу растворимых веществ в анализируемом растворе.

78. К 0,3419 г смеси, состоящей из плавиковой кислоты H_2SiO_4 , борной кислоты H_3BO_3 и кремниевой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, добавили около 20 мл дистиллированной воды. Осадок кремниевой кислоты отделили фильтрованием, отмыли от растворимых примесей несколькими порциями воды. Фильтрат поместили в ячейку для измерения электрической проводимости жидкости и оттитровали 1,038 н. раствором гидроксида натрия. Результаты измерений приведены в таблице

V , мл	0,0	0,02	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
R, Ом	61,0	73,0	90,7	117,4	160,5	201,2	183,5	156,3	134,8	118,3	107,5

Окончание

V , мл	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4
R, Ом	101,6	96,4	91,9	87,5	78,9	68,1	60,0	54,1	48,2	44,1	40,6	37,6

Определить массу и массовые доли кислот в анализируемой смеси.

79. Навеску смеси никеля и оксида никеля массой 1,5013 г растворили в небольшом объеме раствора кислоты. Объем раствора соли никеля довели водой до 500 мл, перемешали. Пробу анализируемого раствора объемом 2 мл, 10 мл ацетатного буферного раствора с pH 3 и 8 мл воды поместили в ячейку и оттитровали 0,05037 М раствором комплексона (III). Результаты кондуктометрического титрования раствора приведены в таблице

V, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
R, Ом	116	114	112	109	107	105	103	100

Окончание

V, мл	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
R, Ом	98	99	100	101	102	103	104	106

Определить массовые доли никеля и оксида никеля (II) в образце.

80. Раствор хлорида меди (II) подкислен хлороводородной кислотой. При определении состава раствора использовали кондуктометрическое титрование раствором гидроксида натрия. Зависимость удельной электрической проводимости системы от объема добавленного 0,4113 н. раствора титранта представлена в таблице

V, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
K, См·м ⁻¹	0,405	0,290	0,170	0,093	0,105	0,115

Окончание

V, мл	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
K, См·м ⁻¹	0,125	0,130	0,140	0,210	0,280

Определить массу CuCl₂ и HCl в анализируемой смеси.

81. Смесь хлорида калия с карбамидом массой 0,2614 г растворили в 40 мл раствора этанола в воде с массовой долей C₂H₅ОН 5 %, поместили в ячейку для кондуктометрического титрования и оттитровывали 0,2084 н. раствором H₂SiF₆ в этаноле с массовой долей C₂H₅ОН 50 %. Взаимодействие определяемого вещества с титрантом описывается уравнением



Результаты титрования приведены в таблице

V, мл	0	4	8	12	16	20	24
R, Ом	588	476	385	328	294	278	263

Определить массовую долю KCl в анализируемой смеси.

82. К навеске известняка массой 0,8517 г добавили соляную кислоту и растворили содержащийся в нем карбонат кальция. Осадок нерастворимой кремниевой кислоты отделили фильтрованием, промыли несколькими порциями воды. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 1 л, частично нейтрализовали, довели объем до метки дистиллированной водой и перемешали.

К 10 мл раствора добавили аминный буферный раствор с pH 10, раствор оттитровывали 0,05023 М раствором комплексаона III. Результаты кондуктометрического титрования приведены в таблице

V, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
R, Ом	410	407	402	395	385	372	357	310	250	195	167

Определить массовую долю карбоната кальция в известняке.

83. Зависимость удельной электрической проводимости раствора нитрата серебра от концентрации выражается следующими образом:

C _{нр} , моль/л	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040
K, См·м ⁻¹	0,0636	0,1247	0,1843	0,2428	0,3003	0,3570	0,4129	0,4681

Сколько миллилитров раствора AgNO₃, удельная электрическая проводимость которого равна 0,440 См·м⁻¹, следует взять для приготовления 250 мл раствора, удельная электрическая проводимость которого равна 0,080 См·м⁻¹?

84. 20 мл раствора хлорида кальция пропустили через колонку, заполненную катионитом в Н⁺-форме, после чего колонку промыли двумя порциями воды объемом около 10 мл каждой. Фильтрат, содержащий эквивалентное количество HCl, собрали в мерную колбу вместимостью 50 мл, довели до метки водой, перемешали. Спротивление ячейки, заполненной фильтратом, равно 117,3 Ом. Постоянная ячейки равна 46,1 м⁻¹. Определить концентрацию исходного раствора и массу растворенного вещества. При определении концентрации раствора HCl воспользуйтесь таблицей (см. задачу № 72).

85. Медную пластинку, покрытую оксидной пленкой массой 1,1489 г, растворили в концентрированной серной кислоте. Раствор нейтрализовали, разбавили водой, доведя объем до 1 л, перемешали. Пробу объемом 10 мл поместили в ячейку для кондуктометрического титрования, прибавили ацетатный буферный раствор с pH 5,0 и оттитровали 0,2511 М раствором комплексона III.

Результаты титрования приведены в таблице

V, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
R, Ом	63	61	58	57	55	53	51	52	53	54	55	56	57

Определить массовую долю меди в образце.

86. Образец сплава железа с никелем массой 1,5677 г растворили в серной кислоте. К раствору добавили пероксид водорода и прокипятили, затем охладили. Раствор разбавили водой, доведя объем до 1 л, перемешали. Пробу раствора $Fe_2(SO_4)_3$ с pH 2 объемом 5 мл оттитровали 0,05042 М раствором комплексона III. Результаты титрования приведены в таблице

V, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
G, См	0,251	0,263	0,275	0,287	0,300	0,312	0,325	0,338

Окончание

V, мл	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
G, См	0,350	0,342	0,335	0,328	0,320	0,313	0,305	0,298

При pH 2 двухзарядные катионы никеля (II) не мешают определению. Определить массовую долю железа в сплаве.

87. Раствор хлороводородной и муравьиной кислот объемом 10 мл оттитровали 1,035 н. раствором гидроксида натрия. Результаты кондуктометрического титрования приведены в таблице

V, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
R, Ом	36,6	43,2	52,1	65,6	94,0	108,3	110,3	102,8

V, мл	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
R, Ом	94,2	91,7	77,9	64,6	55,0	48,1	42,7	38,6

Окончание

Определить концентрации (г/л) растворенных кислот.

88. Зависимость удельной электрической проводимости раствора гидроксида аммония от разбавления приводится в таблице

V, л/моль	8	16	32	64	128	256
K, См·м ⁻¹	0,0425	0,0300	0,0209	0,0148	0,0106	0,0071

Сколько граммов гидроксида аммония содержится в 1 л раствора, если известно, что сопротивление ячейки с постоянной, равной 46,1 м⁻¹, заполненной раствором NH₄OH, равно 2305 Ом?

89. Зависимость удельной электрической проводимости от разбавления растворов уксусной кислоты приводится в таблице

V, л/моль	32	64	128	256	512	1024
K, См·м ⁻¹	0,0288	0,0202	0,0141	0,0099	0,0067	0,0048

Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты (г/л), если известно, что сопротивление ячейки, заполненной раствором, равно 5555 Ом. Площадь электродов равна 1,2·10⁻⁴ м². Расстояние между ними 0,012 м.

90. Навеску технического фенола массой 2,804 г после обработки раствором гидроксида натрия перелили в колбу вместимостью 100 мл, довели до метки водой и перемешали. При высокочастотном титровании пробы объемом 1 мл 0,1180 М раствором HCl получили следующие результаты

V, мл	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
I, мкА	88	83	77	72	66	61	55	55	55	55	55	72	100	126

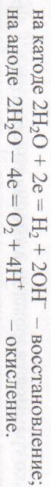
Вычислить массовую долю фенола, если известно, что первый изом на кривой соответствует объему титранта, израсходованного на нейтрализацию свободной щелочи.

3. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

3.1. Примеры решения задач

3.1.1. Вычислить массу разложившейся воды и объем выделившихся водорода и кислорода, если при электролизе водного раствора серной кислоты в течение 15 мин поддерживалась сила тока 2 А.

Решение. В процессе электролиза на электродах протекают реакции:



Массу разложившейся воды найдем из уравнения закона Фарадея

$$m = ItM^e/F, \quad (3.1)$$

учитывая, что 15 мин = 900 с и $M^e(\text{H}_2\text{O}) = 9$ г/моль

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 900 \cdot 2/96500 = 0,117 \text{ г.}$$

При вычислении объемов выделившихся газов представим уравнение (3.1) в следующей форме:

$$V = ItV^e/F, \quad (3.2)$$

где V — объем выделившегося газа, л; V^e — эквивалентный объем газа, л/моль; F — число Фарадея.

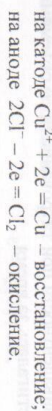
Так как эквивалентные объемы водорода и кислорода при нормальных условиях соответственно равны 11,2 л/моль и 5,6 л/моль, получаем

$$V(\text{H}_2) = 2 \cdot 900 \cdot 11,2/96500 = 0,21 \text{ л}$$

$$V(\text{O}_2) = 2 \cdot 900 \cdot 5,6/96500 = 0,105 \text{ л.}$$

3.1.2. Ток силой 0,2 А пропустили через 200 мл 0,1 н. раствора CuCl_2 . Сколько времени продолжался электролиз с угловыми электродами, если нормальная концентрация раствора понизилась до 0,02 моль/л?

Решение. В процессе электролиза на электродах происходят реакции:



Преобразуем уравнение (3.1) и представим его в таком виде:

$$m/M^e = It/F. \quad (3.3)$$

Отношение массы вещества к его эквивалентной массе есть число эквивалентов вещества $\nu_{\text{вещ}}$, которое можно выразить через эквивалентную (нормальную) концентрацию и объем раствора. Обозначив эквивалентные концентрации (нормальности) раствора CuCl_2 до и после электролиза через c_1 и c_2 , получим

$$(c_1 - c_2) V = It/F \quad (3.4)$$

$$t = (c_1 - c_2) VF / I = (0,1 - 0,02) \cdot 0,2 \cdot 96500 / 0,2 = 7720 \text{ с.}$$

3.1.3. При кулонометрическом анализе раствора, содержащего кадмий и цинк, за время электролиза выделилось 0,0425 г металлов. На титрование йода, выделившегося в кулонометре, пошло 16,4 мл 0,05 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить содержание кадмия и цинка в анализируемом растворе.

Решение. Обозначим за x массу кадмия, тогда $(0,0425 - x)$ — масса цинка в анализируемом растворе. Число эквивалентов кадмия и число эквивалентов цинка соответственно равны

$$x / 56,2 \text{ и } (0,0425 - x) / 32,7.$$

Их сумма равна числу эквивалентов йода, выделившегося в кулонометре, и, следовательно, — числу эквивалентов тиосульфата натрия $\text{C}_4(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, пошедшего на титрование.

Тогда

$$x / 56,2 + (0,0425 - x) / 32,7 = 0,05 \cdot 0,0164,$$

откуда $x = 0,0379$ г = мг, и $m_{\text{св}} = 0,0425 - 0,0379 = 0,0046$ г.

3.1.4. При кулонометрическом титровании шавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ электрогенерируемыми ионами MnO_4^- использовался ток силой 20 мА; точка эквивалентности при титровании проб объемом 10 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ достигалась за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
Время, с	446,3	448,9	450,5	452,9	458,4

Определить эквивалентную концентрацию раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и относительную погрешность при доверительной вероятности 0,95

Решение. Шавелевая кислота взаимодействует с генерируемыми перманганат-ионами по уравнению



Среднее арифметическое и наблюдений

$$\bar{x} = 1/n \sum_{i=1}^n x_i$$

и время электролиза

$$\bar{t} = (446,3 + 448,9 + 450,5 + 452,9 + 458,4) / 5 = 451,4 \text{ с,}$$

тогда стандартное (среднеквадратичное) отклонение

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

В данном примере при $n = 5$

$$S_n = \sqrt{\frac{5,1^2 + 2,5^2 + 0,9^2 + 1,5^2 + 7,0^2}{4}} = 4,40.$$

Точность определения ϵ (ширины доверительного интервала) зависит от величины доверительной вероятности и связана с величиной S_n соотношением

$$\epsilon = t_{\alpha, n} \cdot S_n / \sqrt{n},$$

где $t_{\alpha, n}$ – коэффициент Стьюдента.

Подставляя численные значения $t_{\alpha, n}$ получим

$$\epsilon = 2,776 \cdot 4,40 / \sqrt{5} = 5,5 \text{ с.}$$

Таким образом, продолжительность электролиза $451,4 \pm 5,5$ с.

Если в объеме V содержится число эквивалентов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, равное числу эквивалентов MnO_4^- (см. уравнение (3.3)), то нормальность анализируемого раствора в соответствии с уравнением (3.4) $c_n = I / (FV)$. Подставляя численные значения, получим

$$c_n = 0,020 \cdot 451,4 / (96500 \cdot 0,010) = 0,00935 \text{ моль/л.}$$

Относительная погрешность $\Delta = \epsilon \cdot 100 / x$, т. е.

$$\Delta = 5,5 \cdot 100 / 451,4 = 1,20 \text{ \%}.$$

Ответ: $0,00935 \pm 0,00011$ моль/л.

3.2. Задачи Домашнего задания

91. Определите массовую долю (%) индифферентных примесей в образце мелкого купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, если после растворения его навески массой 0,4556 г в азотной кислоте и электролиза полученного раствора выделено на платиновом катоде 0,1145 г меди.

92. При электролизе раствора нитрата свинца на аноде выделилось 0,2136 г PbO_2 . Определите эквивалентную концентрацию $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, если для анализа взяли 40,00 мл этого раствора.

93. Для получения амальгамы цинка методом электролиза через раствор соли цинка пропустили ток 0,25 А в течение 8 мин. Определить процентное содержание цинка в амальгаме, если для ее получения было взято 18 г ртути, используемой в качестве катода.

94. Для получения амальгамы кадмия методом электролиза в качестве катода использовали 15 г ртути. Сколько времени нужно проводить электролиз раствора соли кадмия при силе тока 0,5 А, чтобы получить 0,8%-ю амальгаму?

95. При кулонометрическом титровании Fe^{2+} электрически генерируемыми на аноде ионами $Cr_2O_7^{2-}$ использовался ток силой 180 мА. Точка эквивалентности при титровании 5 мл раствора $FeSO_4$ достигается за 14 мин 14 с. Определить эквивалентную концентрацию (нормальность) раствора $FeSO_4$.

96. При кулонометрическом титровании $KMnO_4$ электрически генерируемыми ионами Fe^{2+} использовался ток силой 150 мА. Точка эквивалентности при титровании 3,5 мл исследуемого раствора $KMnO_4$ достигается за 2 мин 13 с. Определить эквивалентную концентрацию (нормальность) раствора $KMnO_4$.

97. В сосуд, содержащий 500 мл воды, подкисленной азотной кислотой, погружены платиновый и серебряный анод. Сколько времени нужно вести электролиз при силе тока 1,5 А, чтобы получить 0,3 н. раствор нитрата серебра?

98. В процессе кулонометрического титрования серной кислоты проводили электролиз раствора при силе тока 5 мА. Точка эквивалентности при титровании проб анализируемого раствора объемом 10 мл достигалась за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
Время, с	242	248	243	337	247

Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора и относительную погрешность измерения при доверительной вероятности 0,95.

99. Хлороводородная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH^- при силе тока 10 мА. Точка эквива-

лентности при титровании пяти проб объемом по 5 мл исследуемого раствора достигается за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
Время, с	3 мин 10 с	3 мин 15 с	3 мин 17 с	3 мин 12 с	3 мин 12 с

Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора и относительную погрешность измерения при доверительной вероятности 0,95.

100. В процессе кулонометрического титрования соляной кислоты проводили электролиз раствора K_2SO_4 при силе тока 3 мА. При добавлении в катодное пространство 50, 60, 80 и 100 капель раствора соляной кислоты продолжительность электролиза составила соответственно 140, 180, 250 и 300 с. Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора HCl и относительную ошибку определения, если объем одной капли равен 0,025 мл.

101. В процессе кулонометрического титрования Ti^{3+} , окисляющегося до Ti^{4+} электрогенерируемыми хлором, проводили электролиз раствора при силе тока 5 мА. Точка эквивалентности при титровании 4 мл анализируемого раствора достигалась за 5 мин 10 с. Определить концентрацию ионов титпия в растворе (в граммах на литр).

102. Соляная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH^- при постоянной силе тока, равной 12 мА. Точка эквивалентности при титровании 6 мл исследуемого раствора достигается за 5 мин 20 с. Определить титр HCl до $NaOH$.

103. В сосуд, содержащий 300 мл воды, подкисленной серной кислотой, погружены платиновый катод и никелевый анод. Сколько времени нужно вести электролиз при силе тока 1,5 А, чтобы получить 0,5 н. раствор сульфата никеля?

104. Раствор Na_2SO_4 подвергли электролизу с платиновыми электродами. При этом в анодном пространстве накопились 0,01 моль серной кислоты. Определить продолжительность электролиза при силе тока 20 мА и объеме (при нормальных условиях) выделившегося газа.

105. В сосуд, содержащий 600 мл воды, подкисленной серной кислотой, опущены платиновый электрод (катод) и медный электрод (анод). Сколько времени нужно пропустить электролиз при силе тока 1,5 А, чтобы получить 0,2 н. раствор сульфата меди (II)?

106. Раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами MnO_4^- при силе тока 15 мА. Точка эквивалентности при титровании проб объемом 10 мл исследуемого раствора достигается за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
Время, с	4 мин 13 с	4 мин 15 с	4 мин 24 с	4 мин 24 с	4 мин 20 с

Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора и относительную погрешность измерения при доверительной вероятности 0,95.

107. Раствор CuSO_4 подвергли электролизу с платиновыми электродами. В конце электролиза в 300 мл раствора содержалось 0,005 моль H_2SO_4 . Определить продолжительность электролиза при силе тока 10 мА. Определить массу вещества, выделившегося на катоде, и объем (при нормальных условиях) выделившегося на аноде газа.

108. Для полного выделения цинка из раствора, полученного растворением 2,25 г цинковой руды, потребовалось 18,5 мин при силе тока 1,15 А. Определить массу выделившегося цинка и содержание оксида цинка в руде (в процентах).

109. При кулонометрическом определении ионов Cu^{2+} электрогенерируемыми ионами Sn^{2+} использовался ток 40 мА. Точка эквивалентности при титровании проб объемом 30 мл исследуемого раствора достигается за время 5 мин 08 с. Определить концентрацию исследуемого раствора (в граммах на литр).

110. Для полного выделения серебра из раствора, полученного после соответствующей обработки 3,14 г сплава, потребовалось 22,4 мин при силе тока 1,25 А. Определить процентное содержание серебра в сплаве.

111. Для полного выделения меди на катоде и свинца в виде PbO_2 на аноде из раствора, полученного после соответствующей обработки 1,835 г сплава, потребовалось 50 мин при силе тока 0,19 А. Определить процентное содержание меди и свинца в сплаве.

112. В процессе кулонометрического определения кобальта в растворе, полученном после соответствующей обработки 1,5 г сплава, в серебряном кулонометре выдиглось 0,0755 г серебра. Определить процентное содержание кобальта в сплаве.

113. Растворили 0,85 г сплава в кислоте. В полученном после соответствующей обработки растворе кадмий определяли кулонометрическим методом. Определить процентное содержание кадмия в сплаве, если в процессе его полного восстановления в серебряном кулонометре выдиглось 0,0375 г серебра.

114. Растворили 58,4 г сульфата меди (II), содержащего 7% примесей, в 500 мл воды. Сколько граммов этого раствора нужно добавить в гальваническую ванну для пополнения истрахованной меди, если электролиз продолжался 3 ч при силе тока 1,5 А?

115. В электролизе для производства гипохлорита натрия NaClO за 10 ч непрерывной работы при силе тока 50 А получено 45 л белильного раствора с концентрацией NaClO , равной 0,2 г/л. Определите выход по току гипохлорита.

116. Пробу сточной воды объемом 50 мл, содержащей фенол, оттитровали бромом, генерируемым из КВг, по уравнению реакции



Расчитайте концентрацию фенола в сточной воде (г/мл), если электролиз продолжался в течение 2 мин 42 с при силе тока 0,035 А.

117. Вычислите титр хлороводородной кислоты, если при кулонометрическом титровании 12 мл раствора генерируемыми OH^- -ионами при силе тока 25 мА затрачено 2 мин 7 с.

118. При прохождении тока силой 1,5 А через раствор соли трехвалентного металла в течение 30 мин на катоде выдиглось 1,071 г металла. Назовите металл.

119. Раствор дихромата калия объемом 30 мл оттитровали ионами железа (II), генерируемыми при силе тока 0,25 А. Определить молярную концентрацию эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, если электролиз длился 30 мин.

120. Гидрированную кислоту полностью восстановили в кулонометрической ячейке по уравнению реакции



Количество затраченного электричества установили по количеству выделившегося в йодном кулонометре йода, на титрование которого потребовалось 18,7 мг 0,02 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить массу пикриновой кислоты в растворе.

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1. Примеры решения задач

4.1.1. Определите величину предельного диффузионного тока таллия (I) на фоне 0,1 М нитрата калия, если концентрация таллия (I) $c = 5,0 \cdot 10^{-4}$ М, коэффициент диффузии иона $D = 1,8 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹, скорость вытекания ртути из капилляра $m = 5,2$ мг/с, время образования капли ртути $t = 2,3$ с.

Решение. Воспользуемся уравнением Ильковича для ртутного капельного электрода

$$I_d = 605 \cdot D^{1/2} \cdot n \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c,$$

где I_d – предельный диффузионный ток, n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции, c – концентрация ионов, выраженной в миллимолях (остальные обозначения – в условии задачи). Подставляя приведенные значения в это уравнение, получим

$$I_d = 605 \cdot 1 \cdot 5,2^{2/3} \cdot 2,3^{1/6} \cdot (1,8 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 0,5 = 4,09 \text{ мкА}.$$

4.1.2. Для анализа сплава, содержащего примеси сурьмы, навеску 0,3824 г растворили в кислоте и после обработки довели объем раствора водой до 100 мл. При полярографировании 25 мл полученного раствора на фоне 2 М хлороводородной кислоты высота волны сурьмы составила 48 мм. При полярографировании 25 мл стандартного солянокислого раствора с концентрацией сурьмы 0,0001 М высота волны получилась равной 57 мм. Определите массовую долю сурьмы в сплаве.

Решение. Высота полярографической волны пропорциональна концентрации определяемого элемента. Тогда

$$h_x / h_{\text{ст}} = c_x / c_{\text{ст}}$$

где h_x , $h_{\text{ст}}$, c_x , $c_{\text{ст}}$ – высота волны и концентрация определяемого элемента в анализируемом и стандартном растворах соответственно. Используя это соотношение, вычислим массовую долю сурьмы в сплаве W (%)

$$W = m_x \cdot 1000 / 0,3824 = c_x / M_{100} / 0,3824 = c_{\text{ст}} \cdot h_x \cdot M_{100} / h_{\text{ст}} \cdot 0,0003824 = 0,0001 \cdot 48 \cdot 100 \cdot 121,8 \cdot 100 / 57 \cdot 1000 \cdot 0,3824 = 0,268 \%$$

Молярная масса сурьмы $M = 121,8$ г/моль.

4.1.3. При полярографировании 15 мл раствора соли цинка высота волны цинка составила 29,5 мм. После прибавления 2 мл стандартного раствора с концентрацией ионов цинка 0,000256 М высота увеличилась до 41,5 мм. Определите концентрацию цинка в анализируемом растворе.

Решение. При добавлении в анализируемый раствор с концентрацией c_1 раствора с известной концентрацией цинка $c_{\text{ст}}$ увеличатся и объем раствора, и концентрация цинка. Обозначим концентрацию цинка в растворе после добавления стандартного раствора через c_2 , а начальный объем анализируемого раствора будет равен сумме $V_1 + V_{\text{ст}}$, где $V_{\text{ст}}$ – объем стандартного раствора; тогда конечная концентрация цинка в растворе c_2 вычисляется из выражения

$$c_2 = (c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} + c_1 V_1) / (V_1 + V_2).$$

Сила предельного диффузионного тока пропорциональна концентрации цинка. В свою очередь, высота полярографической волны пропорциональна силе тока. Обозначим силу тока в анализируемом растворе через I_1 , в конечном – через I_2 . Тогда $I_1 = k c_1$, $I_2 = k c_2$, где k – коэффициент пропорциональности.

С учетом сказанного и после сокращения значений k получим

$$I_1 / I_2 = h_1 / h_2 = c_1 / c_2 = c_1 (V_1 + V_{\text{ст}}) / (c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} + c_1 V_1).$$

Перепишем				
	$h_1 / h_2 = c_1 (V_1 + V_{\text{ст}}) / (c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} + c_1 V_1)$			

Выразим из последнего выражения выражение c_1 :

$$c_1 = h_1 c_1 V_{c1} / (h_2 (V_1 + V_{c1}) - h_1 V_1).$$

Подставим соответствующие условно задачи значения и получим

$$c_1 = 29,5 \cdot 0,000256 \cdot 2 / (41,5 \cdot (15 + 2) - 29,5 \cdot 15) = 5,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

4.2. Задачи домашнего задания

121. При определении примеси Ni в соли Co навеску последней массой 2,3520 г растворили, добавили необходимые реактивы – HCl, желатину, пиридин – и разбавили до 50 мл. Аликвотную часть раствора объемом 25 мл полярографировали и получили диффузионный ток 2,5 мкА. Затем в полярографическую ячейку добавили 5 мл стандартного раствора, содержащего $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л NiCl₂ и получили диффузионный ток 4,9 мкА. Вычислить массовую долю Ni в препарате.

122–124. При полярографировании стандартных растворов Pb (II) получили следующие результаты:

Ср-ь 10^{-6} , г/мл	1,00	1,50	2,00
h , мм	4,0	8,0	12,0
			16,0

Навеску алюминиевого сплава массой m (г) растворили и раствор разбавили до 50,0 мл. Высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалась равной h_0 . Вычислить массовую долю свинца в анализируемых образцах:

№ задачи	122	123	124
m , г	2,5034	5,1340	5,3025
h_0 , мм	6,0	9,0	11,0

125–129. Для построения градировочного графика записали полярограммы четырех стандартных растворов Cu (II) и измерили высоту волны h

$c_{Cu} \cdot 10^3$, г/мл	0,50	1,00	1,50	2,00
h , мм	9,0	17,5	26,2	35,0

Навеску латуни массой m (г) растворили и раствор разбавили до 50,0 мл. Высота полярографической волны в полученном растворе оказалась равной h_0 . Вычислить массовую долю меди в анализируемых образцах:

№ задачи	125	126	127	128	129
m , г	0,0694	0,1000	0,1203	0,0754	0,01105
h_0 , мм	11,0	18,0	23,0	12,0	20,0

130–133. В 0,1 М растворе KCl (рН = 7) D-рибофлавин $C_{17}H_{19}N_4O_6$ тиамин $C_8H_{17}N_4OS$ · HCl и никотиновая кислота $C_6H_5N_2O_4$ имеют потенциалы полу волны соответственно: –0,35; –1,25; –1,17 В. Для построения калибровочных графиков записали полярограммы четырех стандартных растворов этих веществ с концентрацией 0,0004; 0,0006; 0,0008 и 0,0010 моль/л и измерили силу диффузионного тока I_d при соответствующих условиях (–0,6; –1,5; –1,8 В):

Стандартное вещество	I_d , мкА				
	0,0004	0,0006	0,0008	0,0010	
D-рибофлавин	2,40	3,60	4,80	6,00	
Тиамин	3,60	5,40	7,20	9,00	
Никотиновая кислота	2,20	3,30	4,40	5,50	

Вычислить концентрации (в миллиграммах на миллилитр) D-рибофлавина, тиамина и никотиновой кислоты в анализируемом растворе, если полученная полярограмма имела при соответствующих потенциалах три волны и диффузионные токи I_d были равны:

Вещество	I_d , мкА для вариантов				
	130	131	132	133	
D-рибофлавин	2,80	5,20	4,90	3,50	
Тиамин	7,50	3,80	3,90	5,85	
Никотиновая кислота	4,10	4,80	2,80	4,50	

134. Рассчитайте коэффициент диффузии ионов кадмия по следующим данным полярографического восстановления ионов Cd^{2+} на ртутном капильном электроде: предельный диффузионный ток равен 9,7 мкА, концентрация ионов Cd^{2+} в растворе $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, масса 100 капель ртуть 1,2500 г, время образования 20 капель равно 36 с.

135–138. При определении свинца в цинковой руде методом добавок навеску руды массой m (г) растворяли в смеси кислот, восстановили Fe (III), добавили желатину и разбавляли до 200,0 мл. Аликвотную часть раствора объемом 20,0 мл поместили в электролизер и измерили высоту h_1 полярографической волны при $E = -0,45$ В (н.к.э.). При этих условиях ионы меди, цинка, кадмия, железа (II) не мешают определению свинца. После добавления в электролизер стандартного 0,0020 М раствора объемом $V_{ст}$ $Pb(NO_3)_2$ получили высоту h_2 . Рассчитать массовую долю свинца в руде для следующих вариантов:

№ задачи	135	136	137	138
m , г	1,0000	2,2668	2,2683	3,0732
h_1 , мм	22,0	25,0	26,5	28,5
$V_{ст}$, мл	10,01	5,01	5,01	2,01
h_2 , мм	42,0	35,0	36,5	32,5

139–141. После соответствующей обработки навески биологического материала массой m (г) получили 20,0 мл щелочного раствора, содержащего билирубин ($M(C_{57}H_{86}O_6N_4) = 584,67$ г/моль). Изменили диффузионный ток катодного восстановления билирубина I_{d1} . В электролизер добавили 5,0 мл стандартного раствора билирубина концентрации $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л и измерили I_{d2} при тех же условиях. Вычислить концентрацию (в миллиграммах на грамм) билирубина в образцах биологических материалов

№ задачи	m , г	Диффузионный ток, мкА	
		I_{d1}	I_{d2}
139	20,0	0,40	0,93
140	15,0	0,35	0,88
141	35,0	0,50	1,03

142. При полярографирования 0,0010 М раствора П (I) предельный диффузионный ток, измеренный при использовании капилляра с периодом капания 2,4 с и скоростью вытекания 2,7 мг/с, оказался равен 5,7 мкА. Для раствора П (I) неизвестной концентрации на том же фоне предельный ток, равный 20,5 мкА, был получен для нового капилляра с периодом капания 3,7 с, причем масса 100 капель составила 0,9754 г. Рассчитайте неизвестную концентрацию галлия.

143. При полярографировании стандартного раствора, содержащего $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л $Pb(II)$ и $510 \cdot 10^{-3}$ моль/л П (I) на фоне гидроксид натрия, высота волн составила 22 и 18 мм соответственно. Вычислить массовые доли указанных элементов в образце загрязненной соли, если после растворения навески соли массой 4,7834 г было получено 50 мл раствора, а при полярографировании в тех же условиях высота волн определяемых металлов составила 37 мм и 10 мм.

144. Навеска 0,8325 г хромоникелевого сплава, содержащего в виде примесей малые количества висмута и сурьмы, была растворена в концентрированной азотной кислоте; полученный раствор нейтрализован избытком гидроксид аммония; осадок гидроксид хрома, использованный в качестве коллектора для осаждения висмута и сурьмы, после соответствующей обработки и центрифугирования был растворен в 25 мл 5,0 М раствора серной кислоты. Для полярографирования в ячейку было отобрано 10 мл раствора и снята переменного-токовая полярграмма в диапазоне от +0,2 до -0,5 В относительно донной ртуть. Высота пиков (разница в потенциалах пиков на данном фоне 150 мВ) составила для висмута 15 мм, сурьмы 28 мм. При полярографировании в аналогичных условиях стандартного раствора, содержащего по $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л солей данных материалов, высота пиков оказалась равной 42 мм и 75 мм соответственно. Рассчитайте содержание металлов Bi и Sb в сплаве.

145. Рассчитайте концентрацию ионов свинца в растворе, если известно, что коэффициент диффузии $D = 0,98 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹, скорость вытекания ртуть из капилляра $m = 3,1$ мг/с, время образования капли ртуть $t = 2,3$ с, сила предельного диффузионного тока равна 7,2 мкА.

146. Рассчитайте силу тока, протекающего через 0,2 М раствор хлорида калия, содержащего сульфат меди (II) с концентрацией 0,05 мг/мл при потенциале -0,5 В относительно кадмиевого элект-

трода сравнения, если характеристика капилляра $-m^{2/3} \rho^{1/6}$ равна 1,85, а коэффициент диффузии $D = 1,95 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

147. При электрографировании раствора соли кадмия на фоне 0,2 М раствора хлорида калия были получены следующие данные: предельный диффузионный ток равен 90 мкА, сила диффузионного тока, соответствующего потенциалам восходящей части полярнограммы, составляет 2 мкА при $E = -0,55 \text{ В}$ и 88 мкА при $E = -0,65 \text{ В}$. Рассчитайте, используя уравнение электрографической волны, потенциал полярной и количество электронов, участвующих в процессе.

148. При электрографировании раствора соли индия на фоне 1 М раствора хлорида калия с использованием ртутного капельного электрода в интервале потенциалов $-0,550$ до $-0,675 \text{ В}$ были получены следующие данные: предельный диффузионный ток равен 33,0 мкА, сила диффузионного тока, соответствующего потенциалам восходящей части полярнограммы, составляет 2,36 мкА при $E = -0,574 \text{ В}$ и 30,2 мкА при $E = -0,612 \text{ В}$. Рассчитайте, используя уравнение электрографической волны, потенциал полуволны и количество электронов, участвующих в процессе.

149. При электрографировании раствора соли меди на фоне аммиачного буферного раствора с использованием ртутного капельного электрода были получены следующие данные: при $E = -0,40 \text{ В}$ высота волны на полярнограмме $h = 2,5 \text{ мм}$; при $E = -0,50 \text{ В}$, $h = 73 \text{ мм}$, при $E = -0,65 \text{ В}$ и последующих ее значениях $h = 146 \text{ мм}$. Рассчитайте, используя уравнение электрографической волны, потенциал полуволны и количество электронов, участвующих в процессе.

150. При электрографировании раствора таллия на фоне 0,1 М раствора сульфата аммония с использованием ртутного капельного электрода были получены следующие данные: при $E = -0,36 \text{ В}$ высота волны на полярнограмме $h = 5 \text{ мм}$; при $E = -0,49 \text{ В}$, $h = 140 \text{ мм}$, при $E = -0,70 \text{ В}$ и последующих ее значениях $h = 165 \text{ мм}$. Рассчитайте, используя уравнение электрографической волны, потенциал полуволны и количество электронов, участвующих в процессе.

5. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

5.1. Примеры решения задач

5.1.1. При определении марганца в стали методом добавок навеску стали 1,04 г растворили в кислоте, объем раствора довели до 100 мл. Две аликвоты по 20 мл перенесли в две мерные колбы по 50 мл. В одну из них добавили навеску соли MnSO_4 , содержащую 0,001 г Mn^{2+} . В обе колбы добавили реагент, образующий с марганцем окрашенное соединение, и объем довели до метки. При фотометрировании растворов получили следующие результаты: оптическая плотность раствора, содержащего стандарт $A_{\lambda}^{ст} = 0,610$; оптическая плотность раствора из навески $A_1 = 0,480$. Найти процентное содержание марганца в стали.

Решение. При постоянной толщине слоя и подчинении растворов основному закону светопоглощения соотношение оптических плотностей растворов равно отношению их концентраций:

$$A_1 / A_{\lambda}^{ст} = c_1 / (c_2 + c_{ст}),$$

$$c_2 = c_{ст} A_1 (A_{\lambda}^{ст} - A_1),$$

С учетом разбавления раствора навески и взятой аликвоты для анализа, количество марганца m_2 в навеске будет

$$m_2 = c_{ст} A_1 V_{обл} / ((A_{\lambda}^{ст} - A_1) V_1),$$

где $V_{обл}$ — объем раствора, в котором сосредоточена навеска; V_1 — объем раствора, взятого для анализа.

Процентное содержание марганца в навеске

$$C_{Mn} = m_2 \cdot 100/a = c_{ст} A_1 V_{обл} \cdot 100 / ((A_{\lambda}^{ст} - A_1) V_1 a),$$

где a — навеска образца.

$$C_{Mn} = 0,001 \cdot 0,480 \cdot 100 \cdot 100 / (0,610 - 0,480) \cdot 20 \cdot 1,04 = 1,78 \%,$$

5.2. Задачи домашнего задания

151. Какая толщина слоя окрашенного раствора требуется для ослабления начального потока света в 10 раз, если молярный коэффициент поглощения раствора равен $4,96 \cdot 10^3$, а концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
152. При определении марганца в виде перманганата оптическая плотность раствора, содержащего 0,06 мг марганца в 50 мл раствора, измеренная при $\lambda = 455$ нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равна 0,110. Вычислите значение молярного коэффициента поглощения перманганата.
153. Молярный коэффициент поглощения окрашенного комплекса никеля с *o*-бензоиндиноксимом при длине волны $\lambda = 406$ нм равен 12000. Найти содержание никеля в растворе, если его светопоглощение в кювете с толщиной слоя 1 см равняется 0,274.
154. Оптическая плотность раствора формальдоксима марганца с концентрацией 0,07 мг марганца в 100 мл раствора, измеренная при длине волны 455 нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равна 0,280. Вычислить значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения.
155. В результате спектрофотометрического определения никеля с диметилглиоксимом в растворе с концентрацией хлорида никеля 0,052 мг в 50 мл раствора получена оптическая плотность 0,324 при измерении в кювете с толщиной слоя 2 см и длине волны 470 нм. Вычислить значение кажущегося коэффициента светопоглощения.
156. Оптическая плотность исследуемого раствора равна 0,205. Вычислить светопоглощение раствора в процентах.
157. Светопоглощение раствора бихромата калия составляет 54,3 % при длине волны 410 нм. Рассчитать оптическую плотность этого раствора.
158. Рассчитать минимальную массу железа (III) в миллиграммах, определяемую по реакции с сульфосалициловой кислотой, при толщине слоя 5 см и минимальном объеме окрашенного раствора 15 мл. Молярный коэффициент поглощения равен 4000. Оптическая плотность раствора должна быть не ниже 0,02.
159. Оптическая плотность раствора роданидного комплекса железа $[\text{FeSCN}]^{2+}$, содержащего 1 мкг/мл железа, измеренная при

$\lambda = 480$ нм в кювете с $l = 1$ см, равна 0,126. Вычислите значение молярного коэффициента поглощения комплекса.

160. Значение молярного коэффициента светопоглощения сульфосалицилата железа при длине волны 430 нм равно $1,6 \cdot 10^3$. Рассчитайте, каково содержание железа (в миллиграммах) в стандартных растворах, приготовленных в мерных колбах на 100 мл, чтобы оптическая плотность при измерении в кюветках с толщиной слоя 1 см увеличивалась в интервал значений от 0,1 до 1,0.

161. При определении железа в сточных водах 2,5 л воды упарили до 50 мл и 15 мл этого раствора после добавления роданида аммония довели водой до 25 мл. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,272. Из стандартного раствора, приготовленного растворением 0,0586 г чистого оксида железа (III) в 250 мл кислоты, отобрали 3,5 мл раствора, добавили роданид аммония и разбавили до 100 мл. Оптическая плотность этого раствора при той же толщине слоя равна 0,580. Рассчитать содержание железа в воде (в миллиграммах на литр).

162. Молярный коэффициент светопоглощения *o*-фуррилиндоксима никеля в хлороформе составляет $1,9 \cdot 10^4$. Какое минимальное процентное содержание никеля в алюминии может быть определено этим реактивом, если навеска алюминия не должна превышать 1 г, максимальный объем хлороформенного экстракта составляет 10 мл, толщина слоя в кювете равна 5 см, минимальная оптическая плотность раствора 0,020, при которой ошибка измерения не превышает 10 %?

163. Содержание меди в полупроводниковых материалах $1 \cdot 10^{-6}$ %. Какой минимальный молярный коэффициент поглощения должен быть у соединения меди, в виде которого медь определяют спектрофотометрически, если навеска образца не превышает 1 г, конечный объем раствора не менее 5 мл, толщина кюветы 5 см, минимальное значение оптической плотности, при которой ошибка не превышает 10 %, составляет 0,015?

164. Оптическая плотность окрашенного раствора железа, приготовленного из 5 мл анализируемого раствора, равна 0,45, значение оптической плотности такого же раствора с добавкой 100 мкг железа, измеренного в тех же условиях, составляет 0,85. Рассчитать содержание железа в 100 мл исследуемого раствора.

165. Определить коэффициент поглощения раствора, если при прохождении светового потока через слой толщиной в 5 см его интенсивность уменьшается в 7,5 раз.

166-169. При определении ванадия методом добавок навеску раствора довели до метки. Вычислить процентное содержание ванадия в стали по следующим результатам:

№ задачи	166	167	168	169
Навеска стали, г	0,5000	0,7828	0,9680	0,6572
A_x	0,200	0,254	0,282	0,235
$A_{x^{ст}}$	0,483	0,520	0,484	0,496

170. Светопропускание раствора окрашенного вещества при $\lambda = 730$ нм в кювете с $l = 3$ см равно 23,6%. Какова оптическая плотность этого раствора в кювете с $l = 1$ см?

171. Рассчитать поглощение раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-4}$ моль металла и $1/10^{-2}$ моль реагента, если известно, что значения молярного коэффициента поглощения для комплекса MR_2 и реагента R при выбранной длине волны соответственно 10000 и 10. Измерение проводят в кювете с $l = 1$ см. В условиях определения вес металлов находится в виде комплексного соединения.

172. Рассчитать концентрацию никеля (II) в растворе, оптическая плотность которого равна 0,350, если известно, что стандартный раствор с концентрацией 1,5 мг/мл имеет оптическую плотность 0,265, а с концентрацией 3,0 мг/мл — 0,520. Исследуемый и стандартный растворы готовились для фотометрирования в одинаковых условиях. Измерения проводили при $\lambda = 540$ нм в кювете с $l = 2$ см.

173. Алюминий (III) образует с 8-оксихинолином внутримолекулярное соединение состава $Al(C_8H_6ON)_3$, молярный коэффициент поглощения которого при $\lambda = 395$ нм равен $7,3 \cdot 10^4$. Рассчитать молярную концентрацию $Al(III)$ в растворе, если оптическая плотность его при измерении в кювете с $l = 3$ см равна 0,782.

174-177. При определении титана методом добавок навеску стали a растворили, объем раствора довели до 50 мл. Аликваты раство-

ра по 20 мл отобрали в две мерные колбы по 50 мл, в одну из них добили навеску соли, содержащую 0,0010 г титана. В обе колбы добавили перекиль водорода и объем довели до метки. Вычислить содержание титана в стали по результатам фотометрирования:

№ задачи	174	175	176	177
Навеска стали, г	0,5000	0,4828	0,4600	0,6155
A_x	0,222	0,190	0,208	0,235
$A_{x^{ст}}$	0,443	0,394	0,421	0,450

178. При прохождении света через раствор толщиной 0,5 см интенсивность света понизилась в 1,2 раза. Определить интенсивность света, пропущенного через этот раствор, при толщине слоя 3 см.

179. При прохождении света через раствор толщиной 1 см интенсивность света понизилась на 8%. Определить интенсивность света, пропущенного через этот раствор, при толщине слоя 5 см.

180-184. Для построения калибровочного графика при определении фосфора в виде фосформolibденового комплекса приготовили раствор 0,25 г Na_2HPO_4 в 100 мл воды. Указанные ниже объемы этого раствора после соответствующей обработки разбавили водой до 25 мл. При фотометрировании их были получены следующие результаты:

Объем стандартного раствора, мл	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
Оптическая плотность, $A_{x^{ст}}$	0,069	0,108	0,132	0,220	0,315	0,454

Навеску полупроводникового материала a растворили и после соответствующей обработки довели до объема V . Его окраску усилили добавлением объема $V_{ст}$ указанного выше раствора, при этом оптическая плотность раствора оказалась $A_{x^{ст}}$. Определить процентное содержание фосфора в пробе.

№ задачи	180	181	182	183	184
Навеска стали, г	0,3915	0,6449	0,5233	0,7128	0,5139
$V_{ст}$, мл	50	100	50	50	25
$V_{ст}$, мл	1,5	2,0	1,0	0,50	0,25
$A_{x^{ст}}$	0,150	0,140	0,157	0,328	0,134

185–188. Из навески стали (в граммах) после соответствующей обработки получили 1000 мл окрашенного раствора диметилглиоксимата никеля. Относительная оптическая плотность этого раствора, измеренная по отношению к раствору сравнения, содержащему 30 мг никеля в 1000 мл, оказалась $A_{x, \text{отн}}$. Относительные оптические плотности четырех стандартных растворов, содержащих q миллиграммов Ni в 1000 мл раствора, оказались следующими:

q Ni, мг	9,0	15,0	18,0	24,0
$A_{x, \text{отн}}$	0,220	0,483	0,607	0,675

Построить калибровочный график в координатах $A_{x, \text{отн}} - (c_{\text{ст}} - c_{\text{ст}})$ и определить процентное содержание никеля в стали:

№ задачи	185	186	187	188
Навеска стали, г	0,1750	0,2162	0,3170	0,2555
$A_{x, \text{отн}}$	0,782	0,664	0,373	0,550

189–193. Для определения кремния в сталях в виде кремнемолибденового комплекса был построен график по кислой двуокиси кремния. При этом были получены следующие результаты:

Содержание кремния SiO_2 , мг/мл	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
Оптическая плотность, A	0,154	0,292	0,436	0,610	0,743	0,905

Навеску стали растворили и после соответствующей обработки получили 100 мл окрашенного раствора кремнемолибденового комплекса, при этом оптическая плотность раствора оказалась A_x . Определить процентное содержание кремния в стали.

№ задачи	189	190	191	192	193
Навеска стали, г	0,3481	0,2791	0,6153	0,5017	0,4713
A_x	0,472	0,317	0,720	0,526	0,687

194–198. Для определения примеси алюминия в силикате кальция навеска силиката сплавлялась с содой, растворялась в объеме V

50

и аликвотная часть раствора 20 мл отбиралась для приготовления окрашенного раствора алюминия. Оптическая плотность этого раствора была A_x .

№ задачи	194	195	196	197	198
Навеска, г	0,5018	0,6812	0,1270	0,4176	0,3911
Объем раствора V_x , мл	200	250	100	150	200
Оптическая плотность A_x	0,550	0,782	0,235	0,822	0,573

Для построения калибровочного графика навеску оксида алюминия 0,2096 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки получили 100 мл окрашенного раствора, при этом оптическая плотность указанных объемов, разбавленных до 25 мл, оказалась равной:

Объем стандартного раствора V_x , мл	2	4	6	8	10
Оптическая плотность A_x	0,205	0,414	0,643	0,836	1,02

Рассчитать процентное содержание примеси алюминия в силикате кальция.

199–204. Содержание бензола в циклогексане определяют, измеряя поглощение при $\lambda = 254$ нм. Циклогексан не поглощает электромагнитное излучение при этой длине волны.

Для приготовления эталонного раствора была взята навеска бензола 0,0165 г и доведена чистым циклогексаном до объема 100 мл. Объемы $V_{\text{ст}}$ этого раствора были отобраны и разбавлены до объема 25 мл. Оптическая плотность этих растворов, измеренная при длине волны $\lambda = 254,2$ нм на спектрофотометре СФ-16 в кювете с толщиной слоя 1 см, оказалась равной:

Объем стандартного раствора $V_{\text{ст}}$, мл	0,10	0,20	0,35	0,50	0,60
Оптическая плотность A_x	0,170	0,365	0,582	0,843	1,01

Рассчитать содержание бензола в циклогексане (в молях на литр), если на анализ была взята проба циклогексана объемом $V_{\text{обр}}$, а оптическая плотность раствора составляла A_x при толщине слоя в кювете 1 см.

51

№ задачи	199	200	201	202	203	204
Объем образца, $V_{\text{обр}}$, мл	6	10	5	8	7	5,5
Толщина слоя l , см	2	3	1	4	5	2
Оптическая плотность A_x	0,415	0,540	0,862	1,34	1,17	0,936

205–210. Для определения содержания молибдена в стали при построении калибровочного графика взяли навеску молибдата аммония 0,2005 г, поместили в мерную колбу на 500 мл и объем довели до метки. Для измерения оптической плотности стандартного раствора отбирали $V_{\text{ст}}$ мл этого раствора в колбу на 200 мл, добавляли 4 мл 20 %-го раствора NaOH и доводили объем до метки. Оптическая плотность стандартных растворов, измеренная при $\lambda = 230$ нм, равна

Объем стандартного раствора $V_{\text{ст}}$, мл	1	2	4	6	8	10
Оптическая плотность A_x	0,078	0,164	0,290	0,445	0,582	0,737

Навеску стали растворили в смеси хлороводородной и азотной кислоты и после соответствующей обработки объем раствора довели до 100 мл. Из этого объема отбирали V_x миллилитров раствора в мерную колбу на 200 мл, объем доводили до метки и измеряли оптическую плотность A_x этого раствора. Вычислить содержание молибдена в стали.

№ задачи	205	206	207	208	209	210
Навеска стали, г	0,4112	0,2817	0,3766	0,6089	0,5903	0,4008
Оптическая плотность A_x	0,370	0,405	0,572	0,634	0,715	0,293
Объем раствора V_x , мл	5,0	1,0	3,5	2,0	1,0	1,5

52

6. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА

В газовой хроматографии существуют три основных метода количественного определения по параметрам пика на хроматограмме: абсолютной калибровки, внутреннего стандарта, нормировки.

Метод абсолютной калибровки: по результатам серии анализов строят график зависимости параметра пика (площади S или высоты h) от массы компонента в пробе g , затем рассчитывают калибровочный коэффициент i -го компонента $f_{i, g}$ или $f_{i, h} = g_i / h_i$. Массовую долю i -го компонента (в %) вычисляют по формулам:

$$X_i = f_{i, g} \cdot 100 / m_{\text{пр}} \quad \text{или} \quad X_i = f_{i, h} \cdot 100 / m_{\text{пр}},$$

где $m_{\text{пр}}$ — масса анализируемой пробы.

Чаще калибровочный коэффициент рассчитывают по площади пика, поэтому в дальнейшем при рассмотрении других методов количественного газохроматографического анализа мы будем использовать коэффициент $f_{i, s}$, обозначая его f_i .

Метод внутреннего стандарта: в анализируемую смесь вводят известное количество не содержащегося в ней вещества — внутреннего стандарта, дающего на хроматограмме отчетливо выраженный пик. Массовую долю i -го компонента (в %) вычисляют по формуле

$$X_i = (f_i s_i \cdot 100 / f_{\text{ст}} s_{\text{ст}}) (m_{\text{ст}} / m_{\text{пр}}),$$

где $m_{\text{ст}}$ — масса внутреннего стандарта.

Метод нормировки: принимают сумму площадей всех пиков на хроматограмме за 100 %. Массовую долю i -го компонента (в %) рассчитывают по формуле

$$X_i = (f_i s_i \cdot 100 / \sum_{n=1}^n f_n s_n).$$

Экстракция основана на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Для количественной характеристики равновесного процесса используют следующие параметры.

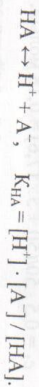
53

Остаточная концентрация пикриновой кислоты в водной фазе составляет

$$0,05 \cdot (1 - 0,989) = 0,05 \cdot 0,011 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

6.1.7. Вычислить степень извлечения и коэффициент распределения дигидратпиноксикарбаминной кислоты 10 мл хлороформа из 10 мл водного раствора, содержащего 0,01 моль/л реагента, при $pH = 3$. Какова будет концентрация реагента в органической фазе? При расчете учесть, что экстрагируется только нейтральная часть. Константа распределения равна 2360. Константа диссоциации кислоты $K_{HA} = 4,5 \cdot 10^{-4}$.

Решение. При $pH = 3$ концентрацию кислоты в водной фазе до экстракции находим, исходя из константы диссоциации кислоты



Пусть $[HA] = x$ моль/л, тогда $[A^-] = c - x$. Подставим полученные значения в уравнение для K_{HA}

$$4,5 \cdot 10^{-4} = 10^{-3} (10^{-2} - x) / x,$$

тогда $x = 10^{-5} / 1,45 \cdot 10^{-3} = 6,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Теперь находим концентрацию кислоты в органической фазе

$$P = [HA]_o / [HA]_a,$$

где $[HA]_a$ – концентрация (равновесная) кислоты после экстракции; се найдем по разности общей концентрации кислоты и концентрации в органической фазе

$$[HA] = 6,9 \cdot 10^{-3} - [HA]_o.$$

Зная величину константы распределения

$$P = [HA]_o / (6,9 \cdot 10^{-3} - [HA]_o) = 2360,$$

найдем концентрацию кислоты в органической фазе

$$[HA]_o = 2360 \cdot 6,9 \cdot 10^{-3} - 2360 [HA]_o,$$

$$[HA]_o = 2360 \cdot 6,9 \cdot 10^{-3} / 2361 = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Зная равновесные концентрации кислоты в органической и водной фазах, найдем коэффициент распределения

$$D = [HA]_o / [HA] = 6,8 \cdot 10^{-3} / 10^{-4} = 68.$$

По формуле $R = D \cdot 100 / (D + V_o/V_a)$ находим степень извлечения

$$R = 68 \cdot 100 / (68 + 10/10) = 98 \%.$$

6.2. Задачи домашнего задания

211. Рассчитать число теоретических тарелок n и ВЭТГ(H), если известно, что объем удерживания V_R 150 мл, длина колонки (l) 100 см и ширина пика W 30 мм.

212. Рассчитать число теоретических тарелок n и ВЭТГ(H), если известно, что объем удерживания V_R 165 мл, длина колонки (l) 80 см и ширина пика W 68 мм.

213. Найти число теоретических тарелок и ВЭТГ(H) для смеси веществ А, В, С, D, если известно, что l колонки равна 80 см.

Вещество	А	В	С	Д
V_R , мл	58	92	120	168
W , мм	10	15	22	30

214–216. При определении содержания фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика $S_{\text{фурф}}$ сравнивали с площадью пика о-ксилола $S_{\text{ксило}}$, который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25 % фурфурола, и исследуемого образца получили следующие результаты:

№ задачи	Стандартный образец		Исследуемый образец	
	$S_{\text{фурф}}$, мм ²	$S_{\text{ксило}}$, мм ²	$S_{\text{фурф}}$, мм ²	$S_{\text{ксило}}$, мм ²
214	11	25	18,5	22
215	15	28	19,5	24
216	21	35	25	32

Принять f равным единице для обоих компонентов. Определите массовую долю (%) фурфурола в исследуемом образце.

217-218. Рассчитайте процентный состав газов по следующим данным, полученным при хроматографировании газовой смеси:

Газ	Задача 217		Задача 218	
	$S, \text{мм}^2$	f	$S, \text{мм}^2$	f
Пропан	155	0,68	300	1,13
Бутан	216	0,68	-	-
Пентан	198	0,69	206	1,11
Циклогексан	28	0,85	18	1,08
Пропилен	22	0,66	-	-

219-221. Реакционную массу после титрования толуола проанализировали методом газовой хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить массовую долю непереработавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Параметр	№ задачи		
	219	220	221
$m_{\text{тол}} \text{ г}$	8,5412	15,2605	25,1639
$m_{\text{этилбензол}} \text{ г}$	2,7422	1,0865	1,2873
$S_{\text{тол}}, \text{мм}^2$	55,3	108,5	80,7
$f_{\text{тол}}$	1,01	0,794	0,794
$S_{\text{этилбензол}}, \text{мм}^2$	80,1	157,7	109,2
$f_{\text{этилбензол}}$	1,02	0,822	0,822

222-224. Рассчитайте процентный состав газов по следующим данным, полученным при хроматографировании газовой смеси:

	№ задачи			№ задачи				
	222	223	224	222	223	224		
Газ	$S, \text{мм}^2$	f	Газ	$S, \text{мм}^2$	f	Газ	$S, \text{мм}^2$	f
Бензол	20,6	0,78	o-Ксилол	16,7	0,84	Бензол	85	1,0
Толуол	22,9	0,79	m-Ксилол	20,3	0,81	Гексан	27	1,1
Этил-бензол	30,5	0,82	n-Ксилол	8,5	0,81	Пропилен	34	1,1
Кумол	16,7	0,84	Этилбен-3001	30,4	0,82	Этанол	11	1,8

225. Определить молярную концентрацию хлорида меди (II), если на титрование зноата, полученного при пропускании 27 мл раствора хлорида меди (II) через колонку с катионитом в H^+ -форме, израсходовано 9,7 мл 0,05 н. раствора гидроксида натрия. Сколько миллиграммов меди поглощено катионитом?

226. Рассчитать динамическую обменную емкость и полную динамическую обменную емкость по иону хлора, если титрование порции зноата по 5 мл 0,05 н. раствором нитрата серебра дает следующие результаты:

№ пробы	1	5	7	8	9	10	11
$K_{\text{адион}}, \text{г/г}$	0	0	0,03	15,3	21,4	31,5	31,4

Навеска анионита 5 г.

227. Сколько граммов меди останется в растворе, если через колонку, заполненную 3 г катионита, пропустили 500 мл 0,03 н. раствора соли меди? Полная обменная емкость катионита по меди в условиях проведения опыта 3,2 ммоль/г.

228. Через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора соли никеля (II). Сколько никеля останется в растворе, если полная обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 1,4 ммоль/г?

229. Для определения статической обменной емкости эспатита, находящегося в Ca^{2+} -форме, к 2 г эспатита добавили 25 мл 0,1 н. раствора NaOH. После установления равновесия раствор оттитровали 0,08 н. соляной кислотой. На титрование израсходовано 15,7 мл раствора кислоты. Определить статическую обменную емкость эспатита.

230. Через колонку, заполненную 5 г катионита, было пропущено 500 мл раствора нитрата меди (II). Выходящие порции раствора по 50 мл титровали йодометрически. Первые две порции не содержали меди. На титрование следующих израсходовано:

№ порции	3	4	5	6	7	8	9	10
0,02 н. тиосульфат натрия, мл	5	12	17,6	20	26,2	30,5	39,2	39,22

Рассчитать полную динамическую обменную емкость и динамическую обменную емкость катионита.

231. Для определения статической обменной емкости (СОЕ) навеску катионита 0,1 г залили 10 мл 0,005 н. раствора соли меди (II). После установления равновесия отобрали 2 мл раствора и определили йодометрически содержание в нем меди (II). На титрование выдвинуто 5,6 мл израсходовано 5,6 мл 0,015 н. раствора тиосульфата. Определить статическую обменную емкость катионита по меди (II).

232. Навеску 0,14 г сплава цинка и никеля растворили и разбавили водой до 500 мл. К порции этого раствора в 10 мл добавили 6 н. раствор соляной кислоты. Полученный раствор пропустили через колонку с аэанитом ЭДЭ-10 в С⁺-форме. Колонку промыли 2 н. раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой. В водном элюате титрованием комплексом (III) определили цинк. На титрование израсходовано 1,5 мл 0,01 н. раствора комплексона. Найти массу цинка в сплаве. Объяснить возможность разделения никеля и цинка этим способом.

233. 5 мл раствора, содержащего борную кислоту и сульфат никеля (II), пропустили через колонку с катионитом КУ-2 в Н⁺-форме, затем колонку промыли дистиллированной водой. Элюат и промывную воду собрали в колбу для титрования. В полученном растворе оттитровали с метиловым красным серную кислоту, затем добавили инвертированный сахар и с фенолфталеином оттитровали борную кислоту. На титрование серной кислоты пошло 3,3 мл раствора NaOH той же концентрации. Найти содержание никеля и борной кислоты. Написать реакцию ионного обмена.

234. К 100 мл 0,1 н. раствора HCl добавили 5 г катионита в Na⁺-форме. После установления равновесия концентрация водородных ионов уменьшилась до 0,015 моль/л. Определить статическую обменную емкость ионов водорода.

235. При определении полной динамической обменной емкости через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора кальция. При определении кальция в элюате в порциях по 50 мл были получены следующие значения эквивалентной концентрации: 0; 0; 0,003; 0,008; 0,015; 0,125; 0,040; 0,050 и 0,050. Определить полную обменную емкость катионита по кальцию.

236. Рассчитать динамическую обменную емкость по иону меди, если следы меди в элюате появляются после пропускания 48 мл раствора сульфата меди (II) через колонку, содержащую 1,5 г смолы

в Н⁺-форме. На титрование 17 мл элюата израсходовано 34 мл 0,05 н. раствора щелочи.

237. Какова молярная концентрация раствора хлорида кобальта (II), если на титрование элюата, полученного при пропускании 25 мл раствора хлорида кобальта (II) через колонку в Н⁺-форме, израсходовано 8,3 мл 0,03 н. раствора NaOH?

238. Навеску 2,60 г сплава цинка и меди растворили, разбавили и весь раствор пропустили через колонку с катионитом, масса которого 8,0 г, обменная емкость катионита 2,5 ммоль/г, на выходе из колонки обнаружили 5 мг Cd²⁺ (цинк катионитом не задерживается). Вычислите степень разделения меди и цинка на колонке, а также содержание меди в сплаве.

239. К 100 мл 0,1 н. хлороводородной кислоты добавили 5 г катионита в Na⁺-форме. После установления равновесия количество ионов уменьшилось до 0,0015 моль. Вычислите статическую обменную емкость катионита.

240. При определении полной динамической обменной емкости через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора кальция. При определении кальция в элюате в порциях по 50 мл были получены следующие значения эквивалентной концентрации: 0; 0; 0,003; 0,008; 0,015; 0,125; 0,040; 0,050 и 0,050. Определить полную обменную емкость катионита по кальцию.

241-243. К 5 миллилитрам 0,05 н. раствора Mn(NO₃)₂ (M-катион металла) прибавили *m* граммов катионита в Н⁺-форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до *s* моль на литр. Определить статическую обменную емкость катиона (в миллимолях на грамм), принимая эквивалентную массу металла равной половине молярной массы.

№ задачи	<i>V</i> , мл	<i>M</i>	<i>m</i> , г	<i>s</i> , моль/л
241	50	Cd	3	0,003
242	75	Ni	5	0,008
243	100	Zn	10	0,006

244. Пробу массой 0,2567 г, содержащую смесь NaCl и KBr, пропустили через колонку с катионом «Далекс-50». На титрование элюата израсходовали 34,6 мл 0,1023 М раствора гидроксида натрия. Вычислите массу каждой соли в смеси.

245. Какие из ионов можно разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях: подвижная фаза – этанол с хлороформной кислотой, высота подъема подвижной фазы 12,3 см, высота подъема (h) и площадь «пятен» (S) следующие:

Ион	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}
h , см	3,6	11,0	2,2	1,3
S , cm^2	3,14	2,80	1,54	0,79

246. Рассчитать величину R_f и решить вопрос, какие из катионов нельзя разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях:

Ион	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Fe^{3+}	V^{3+}	La^{3+}
h , см	19,4	4,1	4,9	25,4	24,3

Высота подъема (h) подвижной фазы 37,3 см, площадь «пятен» (S) примерно 0,7 cm^2 .

247. Для определения никеля в ферритах на бумаге, пропитанной диметилглиоксимом, были получены следующие площади «пятен» в зависимости от концентрации никеля:

c , мг/0,2 мл	0,12	0,45	0,90	1,2	1,65
S , mm^2	26	44	66,5	83	105

При анализе феррита это навеску 500 мг растворили в кислотах и разбавили до 25 мл. Пипеткой на хроматографическую бумагу нанесли 0,2 мл раствора и после хроматографического разделения определили площадь «пятна», которая оказалась равной 52,5 mm^2 . Определите массу-ую долю никеля в феррите.

248–250. Для определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили при стандартных условиях. Для этого навеску $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе на 50 мл. Затем из этой колбы взяли 5,0; 10,0; 20,0 мл и разбавили в колбах на 50 мл. Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50 мл. Построить градуировочный график в координатах h – c_{Ni} и определить содержание никеля (в миллиграммах) в исследуемом растворе, если высоты пиков стандартных растворов равны h_1 , h_2 и h_3 , а высота пика исследуемого раствора равна h_4 .

№ задачи	Масса навески, г	Высота пика, мм			
		h_1	h_2	h_3	h_4
248	0,2000	20,5	36,0	66,4	33,0
249	0,1950	20,0	35,0	65,0	53,0
250	0,2946	30,0	45,0	78,0	54,0

251. Рассчитайте величину R_f и решите вопрос, какие из ионов можно разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях: подвижная фаза – этилацетат и изобутиловый спирт с соляной кислотой, высота подъема подвижной фазы 12,4 м, диаметр «пятен» 0,30 см, высота подъема «пятен» ионов следующая:

Ион	Mn^{2+}	Cd^{2+}	Al^{3+}	Ni^{2+}
h , см	9,1	5,2	4,0	4,5

252. Рассчитайте величину R_f и решите вопрос, какие из ионов можно разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях: подвижная фаза – этилацетат, дихлорэтан и соляная кислота, высота подъема подвижной фазы 30,4 м, площадь «пятен» 1,1 cm^2 , высота подъема «пятен» ионов следующая:

Ион	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	La^{3+}
h , см	27,2	7,3	8,1	11,4	12,0

253. При определении меди в стандартных растворах методом титриметрической хроматографии были получены зоны в виде пиков на бумаге, пропитанной диэтилтигмокарбаматом никеля:

c , мг/0,05 мл	0,003	0,014	0,025	0,030	0,041
Высота пика, мм	13,5	22,0	33,0	41,1	53,4

Зона пика образуется при взаимодействии ионов меди (II) с диэтилтигмокарбаматом никеля – малорастворимым соединением, которм пропитана бумага.

При анализе медно-никелевого образца навеску 500 мг растворили в кислоте и объем довели до 25 мл. Рассчитайте содержание меди в образце.

254. При определении лимонной кислоты в продукте методом бумажной хроматографии «пятна», проявленные реактивом, вырезали, высушили и взвесили. Для искусственных смесей при разном содержании лимонной кислоты были получены следующие данные:

Содержание кислоты, мг/0,01 мл	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5
Масса бумаги с «пятном», мг	39,0	61,5	77,0	86,1	97,5

Навеску анализируемого продукта 200 мг растворили в 10 мл воды и три порции полученного раствора по 0,01 мл хроматографировали. Масса полученных «пятен» была 50,3; 49,5; 51,8 мг.

Определите среднее содержание лимонной кислоты в анализируемом продукте в процентах и ошибку определения.

255. Навеску природного продукта 0,750 г растворили в 100 мл спирта и на бумагу нанесли 0,05 мл спиртового раствора. Полученные «пятна» соединили уридиловой кислотой, рибозо-1,5-дифосфата и адениновой кислотой вырезали, сплавляли с КОН и $K_2S_2O_8$ и после растворения сплава определили фосфор фотометрически. При этом были получены значения оптической плотности соответственно 0,43; 0,62; 0,18. Из стандартного раствора фосфора с концентрацией фтора 10 мг/мл получен раствор с оптической плотностью 0,85. Определите концентрацию этих производных в природном продукте.

256. Для определения хлорид-ионов в растворе методом титриметрической хроматографии на бумаге, пропитанной нитратом серебра, были получены при хроматографировании следующие высоты пиков h в зависимости от концентрации хлорид-ионов:

c , мг/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
h , мм	5,2	10,3	15,1	20,2	30,1	39,5

Навеску анализируемого продукта 280 мг растворили в 25 мл воды и три порции полученного раствора по 1 мг хроматографировали. Высоты пиков полученных зон были: 14,5; 15,2; 14,9 мм.

Определите в процентах среднее содержание хлорид-ионов в анализируемом продукте и ошибку определения.

257. Найти фактор R_f для аминокислот, при исследовании которых методом тонкослойной хроматографии были получены следующие данные (в качестве растворителя применялась смесь n -бутанол-пирдин-уксусная кислота-вода в соотношении 60:40:12:48):

Название аминокислота	Расстояние, пройденное веществом, мм	Расстояние, пройденное растворителем, мм
Лейцин	13,0	110,0
Фенилаланин	23,5	110,0
Трипан	34,8	110,0
Аланин	58,3	110,0
Серин	67,5	110,0
Глутаминовая кислота	72,8	110,0
Аргинин	78,4	110,0
Лизин	86,3	110,0
Цистеиновая кислота	94,1	110,0

При проявлении хроматограммы нингидрином в течение 8 ч были получены наиболее яркие «пятна» аминокислот диаметром, равным приблизительно 3–5 мм. Указать, какие из аминокислот легче разделить.

258. Для определения диоксидафенилметана в пищевых продуктах используют метод тонкослойного хроматографического разделения и количественного определения по площади «пятна» S и интенсивности фототока отражения I . Для стандартных образцов были получены следующие данные:

Концентрация диоксидафенилметана в мг/0,02 мл	1,25	2,56	6,40	18,2	33,1	77,3
Площадь «пятна», мм ²	9	17	29	55	80	120
Интенсивность фототока отражения, мА	2,3	2,8	3,4	4,3	5,1	7,2

Для построения калибровочного графика использовалась зависимость $\lg S \cdot I$ от $\lg c$. Обработали 150 г овощей 100 мл спирта, который затем упарили до 10 мл. От 0,02 мл этого раствора при хроматографировании получено «пятно» площадью 35 мм² с интенсивностью фототока отражения 2,5 мА. Определите содержание диоксидафенилметана в овощах (в микрограммах на килограмм).

259. Можно ли добиться 99 %-го извлечения растворенного вещества с коэффициентом распределения 20 в результате:

а) однократной обработки 100,0 мл водного раствора этого вещества 25,0 мл бензола;

б) трехкратной такой же обработки?

260–262. Определить степень извлечения R и R_m , а также остаточную концентрацию в водной фазе диметилглиоксимата никеля из V_0 миллилитров водного раствора при $pH = 8,0$ и m -кратном встряхивании с V_1 хлороформа, если коэффициент распределения $D = 410$, а начальная концентрация c_0 :

№ задачи	V_0 , мл	V_1 , мл	m	c_0 , моль/л
260	100	2,0	2	0,10
261	50	5,0	2	0,25
262	50	2,0	3	0,50

263–265. Определить степень извлечения и снижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию и число последовательных экстракций, необходимое для понижения концентрации алюминия (III) в водной фазе до конечной концентрации c_1 , если V_0 миллилитров 0,05 М раствора $AlCl_3$ встряхивают с V_1 миллилитрами ацетил-ацетона при $pH = 2,0$, а коэффициент распределения $D = 23$:

№ задачи	V_0 , мл	V_1 , мл	c_1 , моль/л
263	10,0	2,0	$1 \cdot 10^{-4}$
264	25,0	5,0	$5 \cdot 10^{-3}$
265	55,0	5,0	$1 \cdot 10^{-3}$

266. 0,02 н. раствор пикриновой кислоты находится в равновесии с 0,07 н. раствором ее в бензоле. Определить константу распределения пикриновой кислоты между водой и бензолом, если в воде степень диссоциации ее 0,90, а в бензоле она не диссоциирует. Определить степень извлечения пикриновой кислоты из водного раствора трехкратной экстракцией бензолом ($V_{\text{бенз}} : V_{\text{водн}} = 1:10$).

267. Рассчитать степень извлечения комплекса бензолом из водного раствора, если исходная концентрация комплекса 0,0025 моль/л,

а содержание в бензоле 0,040 моль/л. Отношение объемов органической и водной фаз в ходе экстракции составляет 1:20.

268. Определить степень извлечения диметилглиоксимата никеля из 50 мл водного раствора при $pH = 8$ и двукратном встряхивании с 5 мл хлороформа. Коэффициент распределения $K = 410$.

269. Для определения следов железа навеску образца 9,9750 г растворили в 150 мл кислого раствора и железо перевели в нитрозо-нафталат. Затем после двукратной экстракции его изомипиловым спиртом порциями по 10 мл (степень извлечения 95 %) объединенные экстракты разбавили спиртом до 25 мл и фотометрировали на спектрофотометре при 700 нм. Оптическая плотность полученного экстракта, измеренная относительно экстракта холостого опыта, равна 0,325 при $l = 5$ см. Молярный коэффициент поглощения нитрозо-нафталата железа состава $Fe(NaF_2)$ в изомипиловом спирте $\epsilon = 45000$. Определите содержание железа в образце (%).

270. Рассчитать степень извлечения меди из 500 мл 0,002 н. раствора $Cu(NO_3)_2$ пермутитом, если на титрование меди, извлеченной из окрашенной зоны 50 мл 5 %-й хлороводородной кислотой, было израсходовано при йодометрическом определении меди 7,5 мл 0,06 н. раствора тиосульфата натрия.

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

Номер варианта	Номера задач					
	1	2	61	91	151	211
01	1	2	61	91	151	211
02	2	3	62	92	152	212
03	3	4	63	93	153	213
04	4	5	64	94	154	214
05	5	6	65	95	155	215
06	6	7	66	96	156	216
07	7	8	67	97	157	217
08	8	9	68	98	158	218
09	9	10	69	99	159	219
10	10	11	70	100	160	220
11	11	12	71	101	161	221
12	12	13	72	102	162	222
13	13	14	73	103	163	223
14	14	15	74	104	164	224
15	15	16	75	105	165	225
16	16	17	76	106	166	226
17	17	18	77	107	167	227
18	18	19	78	108	168	228
19	19	20	79	109	169	229
20	20	21	80	110	170	230
21	21	22	81	111	171	231
22	22	23	82	112	172	232
23	23	24	83	113	173	233
24	24	25	84	114	174	234
25	25	26	85	115	175	235
26	26	27	86	116	176	236
27	27	28	87	117	177	237
28	28	29	88	118	178	238
29	29	30	89	119	179	239
30	30		90	120	180	240

Продолжение

Номер варианта	Номера задач					
	31	32	61	121	181	241
31	31	32	61	121	181	241
32	32	33	62	122	182	242
33	33	34	63	123	183	243
34	34	35	64	124	184	244
35	35	36	65	125	185	245
36	36	37	66	126	186	246
37	37	38	67	127	187	247
38	38	39	68	128	188	248
39	39	40	69	129	189	249
40	40	41	70	130	190	250
41	41	42	71	131	191	251
42	42	43	72	132	192	252
43	43	44	73	133	193	253
44	44	45	74	134	194	254
45	45	46	75	135	195	255
46	46	47	76	136	196	256
47	47	48	77	137	197	257
48	48	49	78	138	198	258
49	49	50	79	139	199	259
50	50	51	80	140	200	260
51	51	52	81	141	201	261
52	52	53	82	142	202	262
53	53	54	83	143	203	263
54	54	55	84	144	204	264
55	55	56	85	145	205	265
56	56	57	86	146	206	266
57	57	58	87	147	207	267
58	58	59	88	148	208	268
59	59	60	89	149	209	269
60	60		90	150	210	270

Номер варианта	Номера задач				
	1	2	3	4	5
61	90	119	209	268	268
62	89	118	208	267	267
63	88	117	207	266	266
64	87	116	206	265	265
65	86	115	205	264	264
66	85	114	204	263	263
67	84	113	203	262	262
68	83	112	202	261	261
69	82	111	201	260	260
70	81	110	200	259	259
71	80	109	199	258	258
72	79	108	198	257	257
73	78	107	197	256	256
74	77	106	196	255	255
75	76	105	195	254	254
76	75	104	194	253	253
77	74	103	193	252	252
78	73	102	192	251	251
79	72	101	191	250	250
80	71	100	190	249	249
81	70	99	189	248	248
82	69	98	188	247	247
83	68	97	187	246	246
84	67	96	186	245	245
85	66	95	185	244	244
86	65	94	184	243	243
87	64	93	183	242	242
88	63	92	182	241	241
89	62	91	181	240	240
90	61	117	180	239	239

Номер варианта	Номера задач				
	31	32	33	34	35
91	90	116	179	238	238
92	89	115	178	237	237
93	88	114	177	236	236
94	87	113	176	235	235
95	86	112	175	234	234
96	85	111	174	233	233
97	84	110	173	232	232
98	83	109	172	231	231
99	82	108	171	230	230
100	81	107	170	229	229