

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Уральский Государственный Экономический университет

**ФИЗИЧЕСКАЯ и КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ и
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА**

*Задания для самостоятельной работы студентов
специальностей ТНТ и ТЭТД*

Екатеринбург
2006

Составитель: Г.М.Белышева

Рецензент: Л.Г.Протасова

Введение

Контрольные задания для самостоятельной работы по курсу «Физическая, коллоидная химия и физико-химические методы контроля качества» составлены в соответствии с программой курса, разработанной на кафедре химии для студентов специальностей: «Товароведение непродовольственных товаров» и «Товароведение и экспертиза в области таможенной деятельности».

В методическое пособие включены темы по физической и коллоидной химии, а также по оптическим (фотоколориметрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, рефрактометрия), электрохимическим (потенциометрия, кондуктометрия, полярография) и хроматографическому методам анализа.

Контрольные задания выдаются студентам с целью закрепления теоретического материала по наиболее важным разделам физической, коллоидной химии и физико-химическим методам контроля качества, а также для формирования практических навыков решения расчетных задач.

В каждой теме приведены решения типовых задач, даны варианты контрольных заданий для самостоятельного решения.

Методические указания к оформлению работы

К выполнению индивидуального задания следует приступить после изучения соответствующего раздела курса и разбора примеров решений по данной теме.

Задания по самостоятельной работе должны быть выполнены в срок, предусмотренный учебным планом. Оформлять работу следует аккуратно, на каждой странице оставлять поля для замечаний преподавателя. Задания выдаются преподавателем и выполняются в компьютерном варианте. Титульный лист должен отражать тему задания, номер варианта, группу, специальность, ФИО студента, а также ФИО преподавателя, выдавшего контрольное задание.

При решении задач нужно привести все математические вычисления. Задача считается решенной, если получен правильный ответ. Номер варианта соответствует Вашему номеру по списку в журнале. Решать задачи необходимо в той последовательности, в какой они приведены в контрольном задании. Номера задач выполняемого варианта и их условия печатаются полностью. Графики можно выполнить в компьютерном варианте, но

можно для их построения использовать и миллиметровую бумагу. В этом случае графики необходимо аккуратно вклеить в работу.

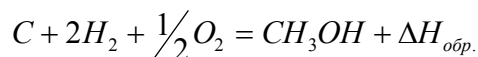
ТЕМА 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить тепловой эффект реакции образования метилового спирта из простых элементов, если теплота его сгорания $\Delta H_{\text{сгор. CH}_3\text{OH}} = -238,7$ кДж/моль.

РЕШЕНИЕ

Составляем уравнение реакции образования метилового спирта из элементов:



Согласно следствию из закона Гесса записываем:

$$\Delta H_{\text{обр.}} = \sum(n\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{исх.}} - \sum(n\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{прод.}} = (\Delta H_{\text{сгор. C}} + 2\Delta H_{\text{сгор. H}_2}) - \Delta H_{\text{сгор. CH}_3\text{OH}}$$

Теплоту сгорания простых веществ (C, H₂, N₂ и т.п.) находим из табл. 1.

Таблица 1

Теплоты сгорания простых веществ при стандартных условиях

Соединение	ΔH^0 , кДж/моль	Соединение	ΔH^0 , кДж/моль
C графит	-393,5	S сера	-297,9
H ₂ водород	-285,8	N ₂ азот	90,4
Cl ₂ хлор	0,0	F ₂ фтор	0,0

$$\Delta H_{\text{сгор. C}} = -393,5 \text{ кДж/моль} \text{ и } \Delta H_{\text{сгор. H}_2} = -285,8 \text{ кДж/моль}$$

Подставляя эти значения и значение $\Delta H_{\text{сгор. CH}_3\text{OH}} = -238,7$ кДж/моль, получаем:

$$\Delta H_{\text{обр.}} = -393,5 + 2(-285,8) - (-238,7) = -726,4 \text{ кДж/моль} .$$

Задачи

Вычислить тепловой эффект реакции образования соединения ΔH^0 из простых элементов. Значения теплот сгорания при стандартных условиях приведены в табл. 1:

№ варианта	Соединение	ΔH^0 , КД ж/моль	Ответ: КДж/моль
1	$C_2H_4Cl_2$ г хлористый этилен	-1135,5	-223,1
2	$C_2H_6O_2$ ж этиленгликоль	-1181,2	-463,2
3	C_2H_7N ж диметиламин	-1745,9	3,8
4	C_3H_8O ж пропиловый спирт	-1989,4	-334,3
5	C_4H_7N г бутиронитрил	-2569,7	40,6
6	$C_5H_{12}O$ ж амиловый спирт	-3325,6	-356,7
7	$C_6H_4Cl_2$ ж дихлорбензол	-2814,8	-117,8
8	C_6H_6O тв фенол	-3067,9	-150,5
9	$C_6H_6O_2$ тв гидрохинон	-2864,7	-353,7
10	$C_6H_{12}O$ ж циклогексанол	-3732,0	-343,8
11	C_7H_8O ж бензиловый спирт	-3747,1	-150,6
12	C_7H_{12} г гептин	-4579,2	109,9
13	CH_4 г метан	-890,3	-74,8
14	C_5H_{10} г 3-метил бутен-1	-3372,7	-23,8
15	C_4H_6 г этилацетилен	-2600,5	169,1
16	$C_7H_{16}O$ г гептанол	-4845,9	-195
17	$C_7H_{14}O_2$ ж валериановоэтиловый эфир	-4263,3	-491,8
18	C_8H_{18} г диметилгексан	-5514,6	-205,6
19	$C_7H_{16}S$ г гептантиол -1	-4629,5	-709,3
20	$C_8H_{15}N$ капронитрил	-5438,9	192,6
21	$C_{11}H_{24}S$ г ундекантиол-1	-7499,1	-556,9
22	$C_{14}H_{10}$ тв антрацен	-7124,7	186,7
23	$C_{13}H_{12}O$ тв дифенилкарбинол	-6768,5	-61,8
24	$C_8H_6O_4$ фталевая кислота	-3230,5	-774,9
25	$C_{15}H_{28}$ г пентадецин -1	-9856,7	-47
26	$C_{15}H_{32}S$ пентадекантиол -1	-10137,9	-635,3
27	$C_2H_5O_2N$ тв глицин	-982,6	-473,7
28	$C_{25}H_{20}$ тв тетрафетилметан	-12999,0	303,5
29	CH_5N ж метиламин	-1073,1	10,3
30	CH_3F ж фтористый метил	-694,5	-127,7

ТЕМА 2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

Решение типовых задач

Пример 1. Найти изменение энтропии при нагревании 10 г метилового спирта (CH_3OH) от $-113^\circ C$ до $80^\circ C$.

РЕШЕНИЕ

Рассматриваемое вещество при температуре $-113^\circ C$ находится в твердом состоянии. Изменение энтропии при нагревании метилового спирта от $-113^\circ C$ до $-98^\circ C$ происходит без изменения агрегатного состояния внутри одной фазы, поэтому рассчитываем по формуле:

$$\Delta S_1 = m \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{dT} \cdot dT = m \cdot c_{p_1} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1},$$

где m – масса вещества, г;

c_p – средняя удельная теплоемкость, дж/г (берем из табл. 2).

T_2 и T_1 – температуры, К.

Подставляем данные и получаем

$$\Delta S_1 = 10 \cdot 8,0 \cdot \ln \frac{(-98 + 273)}{(-113 + 273)} = 80 \cdot \ln \frac{175}{160} = 80 \cdot 0,089 = 7,17 \frac{\text{дж}}{\text{град}}.$$

При температуре -98°C (см. табл. 2) метиловый спирт одновременно находится в твердом и жидком состоянии, значит при этой температуре происходит фазовый переход из одного агрегатного состояния в другое

$$\Delta S_{2(\text{фаз.н.})} = \frac{\Delta H_{\text{фаз.н.}}}{T_{\text{фаз.н.}}} = \frac{\Delta H_{\text{плав.}}}{T_{\text{плав.}}} = \frac{\lambda_{\text{плав.}} \cdot m}{T_{\text{плав.}}} = \frac{700 \cdot 10}{(-98 + 273)} = \frac{7000}{175} = 40,00 \frac{\text{дж}}{\text{град}}.$$

При нагревании метилового спирта от -98°C (T_2) до 65°C (T_3) он находится в жидком состоянии, т. е. в одном агрегатном состоянии

$$\Delta S_3 = m \cdot c_{p_2} \cdot \ln \frac{T_3}{T_2} = 10 \cdot 13,5 \cdot \ln \frac{65 + 273}{-98 + 273} = 135 \cdot 0,17 = 23,32 \frac{\text{дж}}{\text{град}}.$$

При температуре 65°C метиловый спирт переходит из одного агрегатного состояния в другое, т. е. из жидкого в газообразное:

$$\Delta S_n = \frac{\Delta H_{\text{исп.}} \cdot m}{T_{\text{исп.}}} = \frac{4620 \cdot 10}{65 + 273} = \frac{46200}{338} = 136,69 \frac{\text{дж}}{\text{град}}.$$

При дальнейшем нагревании спирта от 65°C до 80°C метиловый спирт находится в виде газа, т. е. в одном агрегатном состоянии. Поэтому

$$\Delta S_5 = m \cdot c_{p_3} \cdot \ln \frac{T_4}{T_3} = 10 \cdot 5,5 \cdot \ln \frac{80 + 273}{65 + 273} = 10 \cdot 5,5 \cdot \ln 1,044 = 2,39 \frac{\text{дж}}{\text{град}}.$$

Таблица 2

Средние удельные теплоемкости (C_p) различных веществ (Дж/г)

Вещество	Газообразное состояние		Жидкое состояние		Твердое состояние	
	$T^{\circ}\text{C}$	C_p	$T^{\circ}\text{C}$	C_p	$T^{\circ}\text{C}$	C_p
Br_2	59 ... 100	8,8	-7 ... 59	8,8	-100 ... -7	8,8
H_2O	100 ... 150	8,0	0 ... 100	17,6	-50 ... 0	8,4
Hg	357 ... 400	0,7	-39 ... 357	0,6	-50 ... -39	0,6
HCOOH	100 ... 120	5,6	8,5 ... 100	9,2	0 ... 8,5	7,6
CH_3OH	65 ... 80	5,5	-98 ... 65	13,5	-113 ... -98	8,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,5 ... 100	7,6	-112 ... 78,5	9,6	-130 ... -112	7,0
CH_2ClCOOH	189 ... 200	6,6	61 ... 189	8,4	40 ... 61	6,3
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	56,5 ... 100	1,6	-94,5 ... 56,5	2,2	-150 ... -94,5	1,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$	34,6 ... 50	2,0	-123 ... 34,6	2,3	-130 ... -123	1,7
C_6H_6	80 ... 100	1,4	5,5 ... 80	1,8	0 ... 5,5	1,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	111 ... 150	1,5	-35 ... 111	1,7	-100 ... -35	1,1
CH_3COOH	118 ... 150	6,2	17 ... 118	10,2	-50 ... 17	10,9

Таблица 3

Удельные теплоты плавления и парообразования различных веществ (Дж/г)

Вещество	$\lambda_{\text{плав.}}$, Дж/Г	$\lambda_{\text{парообр.}}$, Дж/Г
Br_2	286	810
H_2O	1400	9100
Hg	50	1210
HCOOH	772	1365
CH_3OH	700	4620
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	790	3840
CH_2ClCOOH	815	1700
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	126	526
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$	122	356
C_6H_6	126	394
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	132	340
CH_3COOH	820	1700

Общее изменение энтропии при нагревании метилового спирта от -113°C до 80°C будет равно сумме изменений энтропии на всех рассмотренных этапах.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 = 7,17 + 40,00 + 23,32 + 136,69 + 2,39 = 209,56 \frac{\text{дж}}{\text{град}}$$

Задачи

При решении вариантов этой задачи пользуйтесь данными, приведенными в табл. 2 и 3.

Вариант 1. Найти изменение энтропии при нагревании 1 г метилового спирта (CH_3OH) от -100°C до 50°C . Ответ: 12,36 дж/моль.

Вариант 2. Найти изменение энтропии при нагревании 5 г ацетона ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$) от -100°C до 100°C . Ответ: 19,50 дж/моль.

Вариант 3. Найти изменение энтропии при нагревании 10 г этилового эфира ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$) от -130°C до 50°C . Ответ: 38,06 дж/моль.

Вариант 4. Найти изменение энтропии при нагревании 15 г воды (жидкой) от 0°C до 150°C . Ответ: 463,43 дж/моль.

Вариант 5. Найти изменение энтропии при нагревании 10 г ртути от 10°C до 350°C . Ответ: 4,73 дж/моль.

Вариант 6. Найти изменение энтропии при нагревании 20 г твердого брома (Br_2), взятого при температуре плавления (-7°C) до 100°C . Ответ: 129,78 дж/моль.

Вариант 7. Найти изменение энтропии при нагревании 10 г муравьиной кислоты (HCOOH) от 0°C до 100°C . Ответ: 55,64 дж/моль.

Вариант 8. Найти изменение энтропии при охлаждении 1 г жидкого бензола (C_6H_6) от 80°C до 0°C . Ответ: $-0,90$ дж/моль.

Вариант 9. Найти изменение энтропии при нагревании 10 г твердого толуола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) от -35°C до 100°C . Ответ: 13,18 дж/моль.

Вариант 10. Найти изменение энтропии при нагревании 1 г бензола (C_6H_6) от 0°C до 60°C . Ответ: 0,8 дж/моль.

Вариант 11. Найти изменение энтропии при нагревании 25 г воды от -50°C до 80°C . Ответ: 39,08 дж/моль.

Вариант 12. Найти изменение энтропии при охлаждении 15 г воды от 130°C до -30°C . Ответ: $-549,2$ дж/моль.

Вариант 13. Найти изменение энтропии при охлаждении 140 г Hg от 350°C до -30°C . Ответ: $-79,08$ дж/моль.

Вариант 14. Найти изменение энтропии при нагревании 5 г хлоруксусной кислоты (CH_2ClCOOH) твердой от 61°C до 200°C . Ответ: 44,99 дж/моль.

Вариант 15. Найти изменение энтропии при охлаждении 15 г хлоруксусной кислоты (CH_2ClCOOH) от 100°C до 50°C . Ответ: $-53,66$ дж/моль.

Вариант 16. Найти изменение энтропии при нагревании 5 г ацетона ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$) от -150°C до 50°C . Ответ: 13,2 дж/моль.

Вариант 17. Найти изменение энтропии при охлаждении 10 г жидкого этилового эфира ($C_2H_5-O-C_2H_5$) от $30^{\circ}C$ до $-130^{\circ}C$. Ответ: 25,11 дж/моль.

Вариант 18. Найти изменение энтропии при охлаждении 20 г жидкого брома (Br_2), взятого при температуре парообразования ($59^{\circ}C$) до $-100^{\circ}C$. Ответ: $-136,23$ дж/моль.

Вариант 19. Найти изменение энтропии при нагревании 10 г этилового спирта (C_2H_5OH) от $-130^{\circ}C$ до $90^{\circ}C$. Ответ: 244,00 дж/моль.

Вариант 20. Найти изменение энтропии при охлаждении 10 г этилового спирта (C_2H_5OH) от $100^{\circ}C$ до $-100^{\circ}C$. Ответ: $-181,8$ дж/моль.

Вариант 21. Найти изменение энтропии при охлаждении 10 г уксусной кислоты (CH_3COOH) от $150^{\circ}C$ до $-10^{\circ}C$. Ответ: $-117,76$ дж/моль.

Вариант 22. Найти изменение энтропии при нагревании 50 г уксусной кислоты (CH_3COOH) от $-50^{\circ}C$ до $100^{\circ}C$. Ответ: 412,93 дж/моль.

Вариант 23. Найти изменение энтропии при нагревании 50 г этилового спирта (C_2H_5OH) от $-100^{\circ}C$ до $100^{\circ}C$. Ответ: 909,07 дж/моль.

Вариант 24. Найти изменение энтропии при охлаждении 50 г этилового спирта (C_2H_5OH) от $100^{\circ}C$ до $-100^{\circ}C$. Ответ: $-909,07$ дж/моль.

Вариант 25. Найти изменение энтропии при охлаждении 10 г ацетона ($CH_3-CO-CH_3$) от $100^{\circ}C$ до $-80^{\circ}C$. Ответ: $-29,70$ дж/моль.

Вариант 26. Найти изменение энтропии при охлаждении 10 г уксусной кислоты (CH_3COOH) от $100^{\circ}C$ до $0^{\circ}C$. Ответ: $-60,53$ дж/моль.

Вариант 27. Найти изменение энтропии при нагревании 25 г воды от $-50^{\circ}C$ до $110^{\circ}C$. Ответ: 923,22 дж/моль.

Вариант 28. Найти изменение энтропии при охлаждении 50 г воды от $150^{\circ}C$ до $-30^{\circ}C$. Ответ: $-1849,98$ дж/моль.

Вариант 29. Найти изменение энтропии при охлаждении 8 г метилового спирта (CH_3OH) от $80^{\circ}C$ до $-113^{\circ}C$. Ответ: $-220,08$ дж/моль.

Вариант 30. Найти изменение энтропии при нагревании 10 г муравьиной кислоты ($HCOOH$) жидкой от $3,5^{\circ}C$ до $120^{\circ}C$. Ответ: 94,18 дж/моль.

ТЕМА 3. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить электродвижущую силу (ЭДС) окислительно-восстановительного гальванического элемента, состоящего из медного и свинцового электродов, опущенных в 0,05 М раствор нитрата меди и 0,2 М раствор нитрата свинца. Составить схему цепи и написать реакцию, протекающую в гальваническом элементе.

РЕШЕНИЕ

Таблица 4

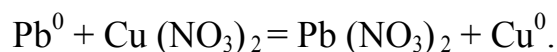
Значения нормальных электродных потенциалов при 25⁰С

Электрод	Нормальный электродный потенциал, E ⁰ В
Ag/Ag ⁺	+0,799
Cu/Cu ²⁺	+0,344
Ag/AgCl тв. Cl ⁻	+0,222
Sb/Sb ³⁺	+0,200
H ₂ , (Pt)/ H ⁺	0
Pb/Pb ²⁺	-0,127
Ag/AgI тв., I ⁻	-0,152
Ni/Ni ²⁺	-0,23
Co/Co ²⁺	-0,27
Cd/Cd ²⁺	-0,40
Fe/Fe ²⁺	-0,44
Zn/Zn ²⁺	-0,76

1. Из табл. 4 находим стандартные электродные потенциалы железа и свинца: E_{Cu⁰/Cu²⁺} = 0,340 В и E_{Pb⁰/Pb²⁺} = -0,127 В. Пишем схему гальванического элемента учитывая, что свинец более активный металл:



Электрический ток возникает в результате окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе. Свинец окисляется и растворяется $\text{Pb}^0 - 2e = \text{Pb}^{2+}$, а медь восстанавливается и осаждается $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$. В гальваническом элементе протекает следующая реакция



Свинец – более активный металл и легче, чем медь, посылает свои ионы в раствор. Электроны остаются в металле, поэтому свинец заряжается отрицательно, а медный электрод – положительно.

2. По формуле Нернста определяем электродные потенциалы свинца и меди

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg a,$$

где E^0 – нормальный потенциал металла, В;

a – активность раствора (моль/л);

$$a = f \cdot C,$$

где f – коэффициент активности;

C – концентрация раствора.

$f(0,05M \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,204$; $a f(0,2 M \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,108$. Для приближенных расчетов вместо активности используют концентрации.

n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции ($n_{\text{Cu}^{2+}} = 2$, $n_{\text{Pb}^{2+}} = 2$).

$$\begin{aligned} E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} &= -0,127 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg(0,05 \cdot 0,204) = -0,127 + 0,0295 \cdot (-2,0) = \\ &= -0,127 - 0,059 = -0,186 \text{ В.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} &= 0,340 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg(0,05 \cdot 0,108) = \\ &= 0,340 + 0,0295 \cdot (-2,27) = 0,340 - 0,0669 = 0,273 \text{ В} \end{aligned}$$

3. Вычисляем ЭДС гальванического элемента $E = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = 0,273 - (-0,186) = 0,273 + 0,186 = 0,459 \text{ В}$.

Пример 2. Измерения pH раствора проводилось с помощью хингидронного электрода. Рассчитайте pH раствора, если ЭДС элемента $\text{Pt}/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{HCOONa}/1M \text{ KCl}/\text{AgCl}$, Ag при 25°C равна $0,006 \text{ В}$. Стандартный электродный потенциал хингидронного электрода (х.г.э.) равен $0,699 \text{ В}$; потенциал хлорсеребряного электрода (х.с.э.) составляет $0,222 \text{ В}$ при 25°C .

$\text{Pt}/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{H}^+$ – хингидронный электрод (х.г.э.).

$$\varphi_{\text{х.г.э.}} = \varphi_{\text{х.г.э.}}^0 + 0,059 \lg C_{\text{H}^+}.$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}.$$

Значит $\varphi_{x.z.э.} = \varphi_{x.z.э.}^0 - 0,059 pH$.

ЭДС элемента равна

$$E = \varphi_{x.z.э.} - \varphi_{x.c.э.} = \varphi_{x.z.э.}^0 - 0,059 pH - \varphi_{x.c.э.}$$

$$pH = \frac{\varphi_{x.z.э.}^0 - \varphi_{x.c.э.} - E}{0,059} = \frac{0,699 - 0,222 - 0,006}{0,059} = 7,98.$$

Пример 3. В стандартных растворах NaF были измерены электродные потенциалы фторидселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода и получены следующие данные:

a_{F^-} моль/л	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
E , мВ	100	140	190	230	275

Исследуемый раствор, содержащий фторид-ион, объемом 10,00 мл разбавили водой до 50,00 мл и измерили электродный потенциал фторидселективного электрода в полученном растворе: $E_x = 210$ мВ. Определить активность (моль/л) фторид-иона в исследуемом растворе.

РЕШЕНИЕ

Строим градуировочный график в координатах $E - pa_{F^-}$, где $pa_{F^-} = -\lg a_{F^-}$. По графику (рис.1) находим $pa_{F^-} = 3,5$ и $a_{F^-} = 3,16 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответствующую $E_x = 210$ мВ, и рассчитываем активность исследуемого раствора:

$$a_{F^-} = \frac{a_{F^-} \cdot V_k}{V_n} = \frac{3,16 \cdot 10^{-4} \cdot 50,0}{10,00} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Пример 4. Навеску установочного вещества Na_2CO_3 массой 0,2792 г растворили в мерной колбе вместимостью 50,00 мл и довели раствор до метки. При потенциометрическом титровании 5,00 мл полученного раствора хлорной кислотой получены следующие результаты:

$V(HClO_4)$, мл	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4
E , мВ	431	439	450	465	490	523	550	566	573	576

Вычислить молярную концентрацию эквивалента $HClO_4$.

РЕШЕНИЕ

Строим кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E / \Delta V - V$ (рис.2) и находим положение точки эквивалентности:

$V(\text{HClO}_4)_{\text{т.э.}} = 4,42$ мл. Вычисляем молярную концентрацию эквивалента HClO_4 :

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{к}} \cdot V(\text{HClO}_4)_{\text{т.э.}}};$$

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{0,2792 \cdot 5,00 \cdot 1000}{52,9942 \cdot 50,00 \cdot 4,42} = 0,1192 \text{ моль/л.}$$

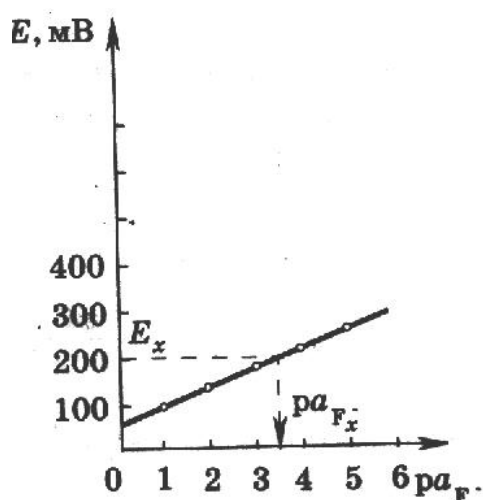


Рис. 1 Градуировочный график для определения фторид-иона

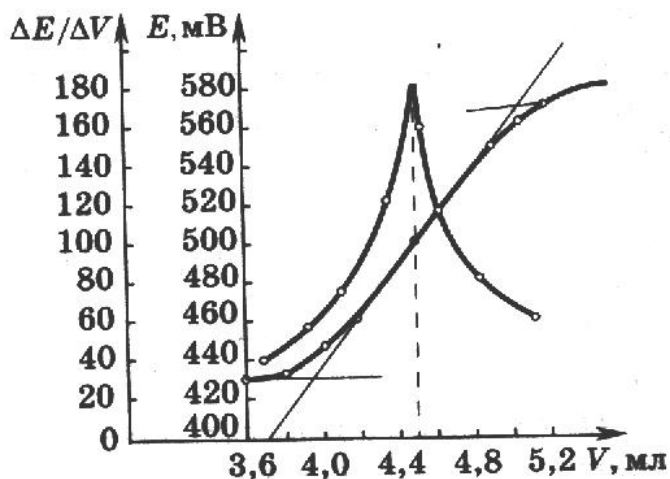


Рис.2 Кривые потенциметрического титрования Na_2CO_3 хлорной кислотой

Задачи

Вариант 1. ЭДС цепи, составленной из хлорсеребряного Ag, AgCl/KCl и хингидронного (х.г.э.) $\text{Pt/C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+$ электродов, равна $0,274$ В при 298 К. Определите рН исследуемого раствора, если $E_{\text{х.г.э.}} = 0,699$ В и $E_{\text{Ag/AgCl, Cl}^-} = 0,226$ В. Ответ: $3,37$.

Вариант 2. Составьте гальванический элемент из электродов $\text{Ag/AgNO}_3 (0,1\text{M})$ и $\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl} (1\text{M})$ и напишите электродные реакции. Определите стандартный электродный потенциал серебряного электрода, если известно, что $E_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 0,366$ В, коэффициент активности AgNO_3 в $1,5$ М растворе равен $0,50$, а ЭДС гальванического элемента при 298 К равна $0,421$ В. Ответ: $0,78$ В.

Вариант 3. Напишите протекающие на электродах реакции и вычислите ЭДС свинцового аккумулятора при 298 К $\text{Pb, PbSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 (1\text{M}) | \text{PbSO}_4, \text{PbO}_2$, если $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126$ В, а $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2}^0 = 1,694$ В. Ответ: $1,820$ В.

Вариант 4. Составьте гальванический элемент из двух электродов: Zn/ZnCl₂ (C=0,01M) и Ag,AgCl/KCl (C=1M). Напишите протекающие на электродах реакции и рассчитайте ЭДС гальванического элемента, если коэффициент активности ZnCl₂ в указанном растворе равен 0,714, а $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$ и $E_{Ag,AgCl/Cl^-} = 0,222V$. Ответ: 1,10В.

Вариант 5. Составьте гальванический элемент из двух электродов Hg,Hg₂Cl₂/KCl (a=1M) и Ag/AgNO₃ (a=3M). Напишите протекающие на электродах реакции и рассчитайте ЭДС гальванического элемента, если коэффициент активности в 3,0 M растворе равен 0,252. $E_{Ag/Ag^+} = 0,789V$, $E_{Hg,Hg_2Cl_2/Cl^-} = 0,280V$. Ответ: 0,50В.

Вариант 6. Рассчитайте pH раствора, если ЭДС гальванического элемента Pt,(H₂)/H₃BO₃//KCl/Hg₂Cl₂,Hg равна 0,554В при 25⁰С. $E_{Hg_2Cl_2/Hg} = 0,268$. Ответ: 6,05.

Вариант 7. Рассчитайте потенциал стеклянного электрода в растворе при pH =5,0 по отношению к хлорсеребряному электроду. Стандартный потенциал стеклянного электрода при 20⁰С равен 358 мВ. Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода (насыщенного KCl) при той же температуре равен 201 мВ. Ответ: -136 мВ.

Вариант 8. Рассчитайте потенциал стеклянного электрода в растворе при pH =5,3 (при 20⁰С) по отношению к хлорсеребряному электроду, если при pH=3,38 потенциал стеклянного электрода по отношению к хлорсеребряному электроду равен -33 мВ. Ответ: -150 мВ.

Вариант 9. Рассчитать pH раствора. Если потенциал стеклянного электрода по отношению к хлорсеребряному электроду (при 20⁰С) равен -133 мВ. Потенциал стеклянного электрода по отношению к хлорсеребряному электроду при pH 3,28 равен -33 мВ. Ответ: 5,0.

Вариант 10. Анализируемый раствор хлороводородной кислоты объемом 25,00 мл разбавили дистиллированной водой до 100 мл и получили испытуемый раствор. Провели потенциметрическое титрование 20,00 мл испытуемого раствора стандартным 0,10 моль/л раствором гидроксида натрия и получили следующие результаты:

V, мл	18,00	18,00	19,90	20,00	20,10	21,00	22,00
pH	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68

Определите молярную концентрацию хлороводородной кислоты в анализируемом растворе. Ответ: 0,40 моль/л.

Вариант 11. Навеску сульфаниламидного препарата растворили в 10 мл разбавленной хлороводородной кислоте и получили анализируемый раствор, который разбавили дистиллированной водой до 100 мл и получили испытуемый раствор. Провели потенциметрическое титрование испы-

туемого раствора стандартным 0,05 моль/л раствором нитрита натрия и получили следующие результаты:

V, мл	15,00	15,05	15,10	15,15	15,20	15,25
E, мВ	320	340	450	568	610	615

Определите молярную концентрацию сульфаниламидного препарата в анализируемом растворе. Ответ: $7,575 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Вариант 12. Рассчитать концентрацию Pb^{2+} в растворе, если при титровании 100 мл этого раствора 0,05 М раствором $K_2Cr_2O_7$ при $E = 1В$ были получены следующие данные:

V,(мл)	0	2	4	6	8	10	11
I, мкА	100	60	20	10	10	10	9

Ответ: 0,0030 моль/л Pb^{2+} .

Вариант 13. При титровании 25,00 мл раствора, содержащего NaOH и Na_2CO_3 0,1000 М раствором HCl были получены следующие данные:

V(мл)	13,0	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	19,0	20,0	20,5	21,0	21,5
pH	9,3	8,9	8,6	7,9	7,0	6,7	5,8	5,2	3,9	3,0	2,7

$\Delta pH/\Delta V$ 0,4 0,6 1,4 1,8 0,6 0,3 0,6 2,6 1,8 0,6

Постройте кривые потенциометрического титрования – интегральную и дифференциальную, и рассчитайте молярную концентрацию NaOH и Na_2CO_3 в растворе. Ответ: 0,0620 моль/л по NaOH; 0,0443 моль/л по Na_2CO_3 .

Вариант 14. При титровании 20,00 мл раствора H_3PO_4 , содержащего примесь KH_2PO_4 , 0,1000 М раствором NaOH были получены следующие данные:

V (мл)	5,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	10,0
pH	3,0	3,3	3,6	4,3	5,8	6,1	6,7

$\Delta pH/\Delta V$ 0,3 0,6 1,4 3,0 0,6 0,3 0,25

Продолжение

V (мл)	12,0	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	17,0
pH	7,2	7,8	8,1	8,6	9,5	9,8	10,3

$\Delta pH/\Delta V$ 0,3 0,6 1,0 1,8 0,6 0,5

Постройте кривые потенциометрического титрования – интегральную и дифференциальную, и рассчитайте молярную концентрацию H_3PO_4 и KH_2PO_4 в растворе. Ответ: 0,0370 моль/л H_3PO_4 и 0,0041 моль/л KH_2PO_4 .

Вариант 15. При титровании 25,00 мл раствора CH_3COOH 0,01000 М раствором NaOH были получены следующие данные:

V (мл)	15,0	16,0	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	20,0
pH	5,4	5,6	5,85	6,1	6,5	9,7	10,3	10,7

$\Delta pH/\Delta V$ 0,2 0,25 0,44 0,8 6,4 1,2 0,4

Рассчитайте молярную концентрацию CH_3COOH в растворе. Ответ: 0,073 моль/л.

Вариант 16. При титровании 20,00 мл раствора NH_4VO_3 0,1000 М раствором FeSO_4 были получены следующие данные:

V, мл	10,0	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,05	16,0
E, мВ	730	700	680	650	550	500	480	470

$\Delta E/\Delta V$ 10 40 60 200 100 40 20

Рассчитать концентрацию NH_4VO_3 в растворе. Ответ: 0,0717 моль/л.

Вариант 17. При титровании 20,00 мл раствора, содержащего VOSO_4 и FeSO_4 0,1000 моль/л раствором KMnO_4 были получены следующие данные:

V (мл)	0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	13,0	13,5
E (мВ)	400	470	490	520	690	710	800	810

$\Delta E/\Delta V$ 23 40 60 340 40 11 20

Продолжение

V (мл)	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0
E (мВ)	830	900	1110	1130	1140

$\Delta E/\Delta V$ 40 140 220 40 20

Рассчитайте молярную концентрацию VO^{2+} и Fe^{2+} в растворе. Ответ: 0,0212 моль/л раствор по FeSO_4 ; 0,0526 моль/л по VO^{2+} .

Вариант 18. В стандартных растворах CdSO_4 с различной активностью Cd^{2+} измерены электродные потенциалы кадмийселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода и получены следующие данные:

α_{Cd} , моль/л	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
-E, мВ	75,0	100	122	146	170

Потенциал кадмийселективного электрода в исследуемом растворе соли кадмия объемом 10,00 мл, разбавленном до 50,00мл, составил -94,0 мВ. Построить градуировочный график в координатах E – $\text{p}\alpha_{\text{Cd}}$ и определить активность (моль/л) исследуемого раствора соли кадмия. Ответ: $8,90 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Вариант 19. В стандартных растворах CdSO_4 с различной активностью Cd^{2+} измерены электродные потенциалы кадмийселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода и получены следующие данные:

α_{Cd} , моль/л	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
-E, мВ	75,0	100	122	146	170

Потенциал кадмийселективного электрода в исследуемом растворе соли кадмия объемом 10,00 мл, разбавленном до 50,00мл, составил $-116,0$ мВ. Построить градуировочный график в координатах $E - p\alpha_{Cd}$ и определить активность (моль/л) исследуемого раствора соли кадмия. Ответ: $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Вариант 20. Потенциал кадмийселективного электрода в исследуемом растворе соли кадмия объемом 10,00 мл, разбавленном до 50,00 мл, составил $-130,0$ мВ. В стандартных растворах $CdSO_4$ с различной активностью Cd^{2+} измерены электродные потенциалы кадмийселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода и получены следующие данные:

α_{Cd} , моль/л	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
-E, мВ	75,0	100	122	146	170

Построить градуировочный график в координатах $E - p\alpha_{Cd}$ и определить активность (моль/л) исследуемого раствора соли кадмия. Ответ: $2,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Вариант 21. Потенциал кадмийселективного электрода в исследуемом растворе соли кадмия объемом 10,00 мл, разбавленном до 50,00 мл, составил $-159,0$ мВ. В стандартных растворах $CdSO_4$ с различной активностью Cd^{2+} измерены электродные потенциалы кадмийселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода и получены следующие данные:

α_{Cd} , моль/л	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
-E, мВ	75,0	100	122	146	170

Построить градуировочный график в координатах $E - p\alpha_{Cd}$ и определить активность (моль/л) исследуемого раствора соли кадмия.

Ответ: $1,58 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Вариант 22. Навеску образца массой 0,2000 г, содержащего калий, растворили в воде и объем довели до 100 мл. Электродный потенциал калийселективного электрода в полученном растворе оказался равным $E_x=60,0$ мВ. Построить градуировочный график в координатах $E - pC_K^+$ и вычислить массовую долю (%) калия в образце, если для стандартных растворов соли калия получены следующие данные:

C_K^+ , моль/л	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
E, мВ	100	46,0	-7,00	-60,0

Ответ: 34,80%.

Вариант 23. Навеску образца массой 0,2000 г, содержащего калий, растворили в воде и объем довели до 250 мл. Электродный потенциал калийселективного электрода в полученном растворе оказался равным $E_x=3,0$

мВ. Построить градуировочный график в координатах $E - pC_{K^+}$ и вычислить массовую долю (%) калия в образце, если для стандартных растворов соли калия получены следующие данные:

C_{K^+} , моль/л	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
E , мВ	100	46,0	-7,00	-60,0

Ответ: 27,47%.

Вариант 24. Навеску образца массой 0,2000 г, содержащего калий, растворили в воде и объем довели до 500 мл. Электродный потенциал калийселективного электрода в полученном растворе оказался равным $E_x = 10,0$ мВ. Построить градуировочный график в координатах $E - pC_{K^+}$ и вычислить массовую долю (%) калия в образце, если для стандартных растворов соли калия получены следующие данные:

C_{K^+} , моль/л	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
E , мВ	100	46,0	-7,00	-60,0

Ответ: 19,55%.

Вариант 25. Навеску образца массой 0,2000 г, содержащего калий, растворили в воде и объем довели до 1000 мл. Электродный потенциал калийселективного электрода в полученном растворе оказался равным $E_x = -30,0$ мВ. Построить градуировочный график в координатах $E - pC_{K^+}$ и вычислить массовую долю (%) калия в образце, если для стандартных растворов соли калия получены следующие данные:

C_{K^+} , моль/л	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
E , мВ	100	46,0	-7,00	-60,0

Ответ: 6,94%.

Вариант 26. Анализируемый раствор HCl разбавили в мерной колбе до 100,0 мл и аликвоту объемом 20,00 мл оттитровали потенциометрически 0,1000 М NaOH. Построить кривые титрования в координатах $pH - V$ и $\Delta pH / \Delta V - V$ и определить массу (мг) HCl в растворе по следующим данным:

$V(NaOH)$, мл	1,50	1,80	1,90	1,95	1,98	2,00	2,02	2,05	2,10
pH	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,53	10,65

Ответ: 36,5 мг.

Вариант 27. Анализируемый раствор HCl разбавили в мерной колбе до 100,0 мл и аликвоту объемом 20,00 мл оттитровали потенциометрически 0,1000 М NaOH. Построить кривые титрования в координатах $pH - V$ и $\Delta pH / \Delta V - V$ и определить массу (мг) HCl в растворе по следующим данным:

$V(NaOH)$, мл	1,30	1,50	1,60	1,65	1,68	1,70	1,72	1,74	1,80
pH	1,78	3,03	3,34	3,64	4,03	6,98	9,96	10,34	10,66

Ответ: 31,0 мг.

Вариант 28. Анализируемый раствор метиламина CH_3NH_2 объемом 20,00 мл разбавили в мерной колбе до 100,0 мл; затем 10,00 мл полученного раствора оттитровали потенциометрически 0,1000 М HCl . Построить кривые титрования в координатах $\text{pH} - V$ и $\Delta\text{pH}/\Delta V - V$ и определить концентрацию (моль/л) исходного раствора метиламина по следующим данным:

V_{HCl} , мл	10,00	12,00	14,00	14,50	14,90	15,00	15,10	15,50	16,00
pH	10,40	10,12	9,56	9,28	8,42	6,02	3,52	2,85	2,55

Ответ: 0,7500 моль/л.

Вариант 29. Анализируемый раствор метиламина CH_3NH_2 объемом 20,00 мл разбавили в мерной колбе до 100,0 мл; затем 10,00 мл полученного раствора оттитровали потенциометрически 0,1000 М HCl . Построить кривые титрования в координатах $\text{pH} - V$ и $\Delta\text{pH}/\Delta V - V$ и определить концентрацию (моль/л) исходного раствора метиламина по следующим данным:

V_{HCl} , мл	12,00	15,00	17,00	7,50	17,80	18,00	18,20	18,50	19,00
pH	10,36	9,96	9,43	9,17	8,28	5,99	3,28	2,89	2,58

Ответ: 0,9000 моль/л.

Вариант 30. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $\text{pH} - V$ и $\Delta\text{pH}/\Delta V - V$ и определить концентрацию (моль/л) раствора CH_3COOH , если при титровании 10,00 мл этой кислоты 0,1000 М KOH получили следующие данные:

V_{KOH} , мл	15,00	18,00	19,00	19,50	19,90	20,00	20,10	20,50	21,00
pH	5,22	5,71	6,04	6,35	7,05	8,79	10,52	11,22	11,51

Ответ: 12,01 г/л.

ТЕМА 4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ. КОНДУКТОМЕТРИЯ

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Удельная электропроводность 0,1М раствора уксусной кислоты равна $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Вычислить степень и константу диссоциации кислоты, если подвижности ионов водорода и ацетат-ионов соответственно равны $349,8 \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ и $40,9 \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

РЕШЕНИЕ

Степень диссоциации рассчитываем по формуле Аррениуса:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty},$$

где λ_v – молярная электропроводность при данной концентрации, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$;

λ_∞ – молярная электропроводность при бесконечном разведении, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

По уравнению Кольрауша:

$$\lambda_\infty = l_{\text{к}^+} + l_{\text{А}^-},$$

где $l_{\text{к}^+}$ и $l_{\text{А}^-}$ – подвижности катиона и аниона, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Находим $\lambda_\infty = l_{\text{H}^+} + l_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 349,8 + 40,9 = 390,7 \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Молярную электропроводность рассчитываем по формуле:

$$\lambda_v = \frac{\chi}{C},$$

где χ – удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;

C – концентрация, моль/л.

$$\lambda_v = \frac{4,6 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,1} = 4,6 \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Подставляем в формулу Аррениуса и находим:

$$\alpha = \frac{4,6}{390,7} = 0,0117.$$

По закону разведения Оствальда:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha};$$

$$K_{\text{дисс}} = \frac{0,012^2 \cdot 0,1}{1 - 0,1} = \frac{0,012^2 \cdot 0,1}{0,9} = 0,0000145 = 1,5 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 2. Определите концентрацию уксусной кислоты, если удельная и эквивалентная электропроводность при 25°C соответственно равны $\chi=5,75 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\lambda=42,22 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

РЕШЕНИЕ

В соответствии с уравнением:

$$C = \frac{\chi}{\lambda} \cdot 1000 ;$$

$$C = \frac{5,75 \cdot 10^{-5}}{42,2} \cdot 1000 = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Пример 3. Навеску органического соединения массой 1,021 мг подвергли пиролизу для перевода серы в сероводород. Газообразные продукты распада после хроматографического отделения циана пропустили в кондуктометрическую ячейку, содержащую раствор нитрата ртути. Сопротивление раствора в ячейке в результате этого выросло на ΔR_x . Таким же превращениям подвергли стандартные образцы, измерили величины ΔR и получили следующие данные:

$m, \text{ мг}$	0,250	0,270	0,290	0,310
$\Delta R \cdot 10^6, \text{ Ом}$	460	495	525	555

Вычислить массовую долю (%) серы в органическом соединении, если $\Delta R_x = 550 \cdot 10^6 \text{ Ом}$.

РЕШЕНИЕ

Строим градуировочный график в координатах $\Delta R - m_s$ (рис.3). По графику находим $m_s^x = 0,305 \text{ мг}$, соответствующую величине ΔR_x , и рассчитываем массовую долю (%) серы в органическом соединении:

$$\omega_s = \frac{m_s^x \cdot 100}{m_{орг}} ; \quad \omega_s = \frac{0,305 \cdot 100}{1,021} = 29,87\% .$$

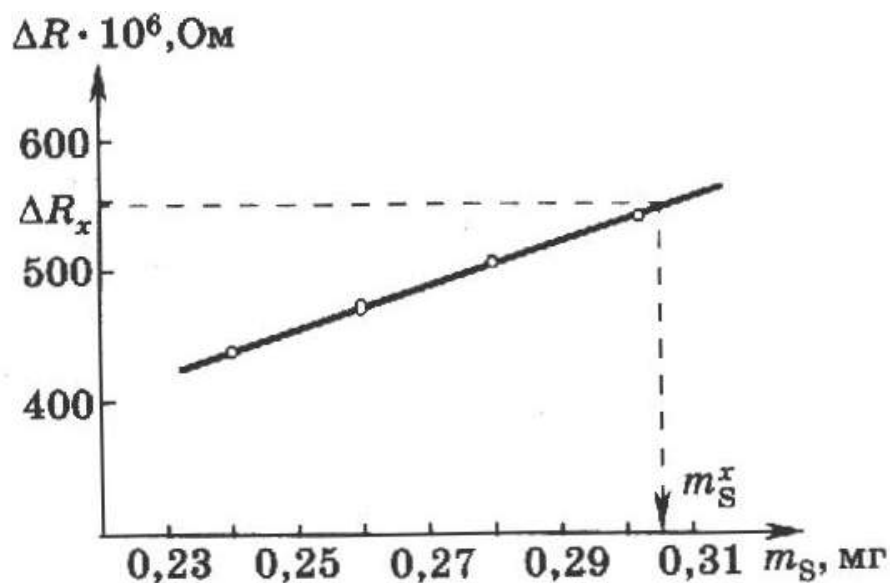


Рис. 3. Градуировочный график для определения серы.

Пример 4. Навеску $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1389 г растворили и раствор довели до метки в колбе вместимостью 50,00 мл. При высокочастотном титровании 10,00 мл полученного раствора трилоном Б (ЭДТА) получили следующие результаты:

V (ЭДТА), мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00
Показ. прибора	61,0	51,5	42,0	32,0	31,5	40,0

Построить кривую титрования и вычислить титр трилона Б по никелю.

РЕШЕНИЕ

Строим кривую титрования в координатах показание прибора – V (ЭДТА) (рис.4) и определяем объем титранта $V(\text{ЭДТА})_{\text{т.э.}} = 9,00$ мл, затраченный на титрование аликвоты раствора соли никеля. Вычисляем титр раствора ЭДТА по никелю:

$$T(\text{ЭДТА}/\text{Ni}) = \frac{m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Ni}) \cdot V_n}{M(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V_k \cdot V(\text{ЭДТА})_{\text{т.э.}}};$$

$$T(\text{ЭДТА}/\text{Ni}) = \frac{0,1389 \cdot 58,70 \cdot 10,00}{280,87 \cdot 50,00 \cdot 9,00} = 0,000645 \text{ г/мл}.$$

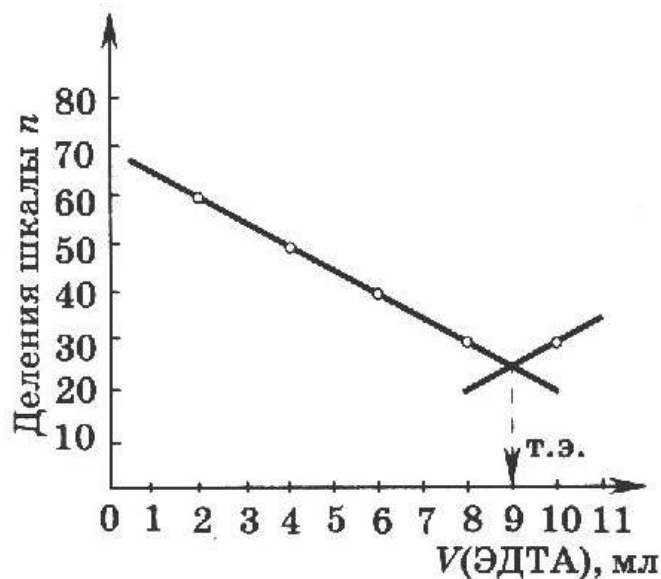


Рис. 4. Кривая высокочастотного титрования никеля

Задачи

Вариант 1. Раствор слабой кислоты НА при 298 К и разведении 32 л имеет молярную электропроводность $9,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а при бесконечном разбавлении она равна $389 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте концентрацию ионов в этом растворе и константу диссоциации кислоты.

Ответ: $C_{\text{H}^+} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Вариант 2. Молярная электропроводность раствора кислоты НА с разведением 5,12 г/моль при 298К равна $219,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а при бесконечном разведении равна $399,9 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите удельную электропроводность раствора и степень диссоциации.

Ответ: $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; 55%.

Вариант 3. Константа диссоциации уксусной кислоты в воде при 298К равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Определите концентрацию кислоты, если $\alpha = 0,1$.

Ответ: 0,0016.

Вариант 4. Эквивалентная электропроводность 0,002 М раствора иодида калия в воде при 298 К равна $146,7 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите удельную электропроводность раствора. Ответ: $2,93 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вариант 5. Определите константу диссоциации 1 моль кислоты НА, если при концентрации $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, удельная электропроводность равна $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\lambda_{\infty} = 398 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Ответ: $1,1 \cdot 10^{-2}$.

Вариант 6. Рассчитать удельную электропроводность, если сопротивление 0,001М раствора КСl между электродами площадью $0,4 \text{ см}^2$ каждый на расстоянии 1см равно 20 ом.

Ответ: $0,125 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вариант 7. По приведенным данным зависимости удельной электропроводности раствора NH_4Cl от его концентрации построить градуировочный график и по нему определить процентное содержание NH_4Cl в растворе, удельное сопротивление которого равно 4,4 Ом.

C, %	5	10	15	20	25
χ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	0,00918	0,1776	0,2586	0,3365	0,4025

Ответ: 13,1%.

Вариант 8. При кондуктометрическом титровании 100 мл раствора уксусной кислоты 0,5М раствором едкого натра были получены следующие данные:

V (NaOH), мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	15,0	17,0
R, Ом	75,0	68,1	62,3	57,0	53,2	50,8	51,5	52,1

Определить молярную концентрацию уксусной кислоты.

Ответ: 0,0625 моль/л.

Вариант 9. При титровании 50 мл раствора соляной кислоты 2М раствором едкого кали были получены следующие результаты:

V (KOH), мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
χ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Определить молярную концентрацию хлороводородной кислоты.

Ответ: 0,530 моль/л.

Вариант 10. По приведенным ниже данным построить график зависимости электропроводности водного раствора NH_4Cl от концентрации:

C, вес. %	5	10	15	20	25
χ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	0,0918	0,1776	0,2586	0,3365	0,4025

Определить концентрацию в г/л ($\rho=1,014 \text{ г/см}^3$), если удельная электропроводность водного раствора NH_4Cl равна $0,2250 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ответ: 131,3 г/л.

Вариант 11. По приведенным ниже данным построить график зависимости сопротивления (R) спиртового раствора KI от концентрации:

C, мг/25мл	0,52	1,04	1,78	2,41	3,35
R, Ом	7,2	3,64	2,15	1,59	1,16

Определить молярную концентрацию раствора, если сопротивление спиртового раствора KI равно 3,1 Ом. Ответ: $2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Вариант 12. По приведенным ниже данным построить график зависимости сопротивления (R) раствора HCl в пиридине от концентрации:

C, М	0,500	0,250	0,125	0,065	0,032
R, Ом	34,7	57,9	91,5	130	199

Определить нормальность раствора HCl в пиридине, если его сопротивление равно 120 Ом. Ответ: 0,080 М HCl.

Вариант 13. Зависимость удельной электропроводности (χ) от концентрации характеризуется следующими данными:

C, моль/л	0,015	0,030	0,060	0,120	0,240	0,480
$\chi \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	5,0	8,0	12,3	21	36	67

Построить график зависимости электропроводности от концентрации и определить концентрацию раствора, если его удельная электропроводность равна $45 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ответ: 0,310 моль/л.

Вариант 14. При титровании 25 мл хлороводородной кислоты 0,105 М раствором гидроксида натрия были получены следующие показания по шкале высокочастотного прибора:

V(NaOH), мл	2	4	5	6	7	8	9	11	13	15
Показания прибора	62	51	37	32	23	21	23	26	31	37

Определить концентрацию HCl (в моль/л). Ответ: 0,034 моль/л.

Вариант 15. При кондуктометрическом титровании 25 мл раствора хлорида бария 0,550 М раствором серной кислоты были получены следующие результаты по мостику Кольрауша:

V (H ₂ SO ₄), мл	3,1	3,68	4,5	5,15	6,03	6,50	6,87	7,21
Отсчет, см	58,1	61,0	65,5	68,1	65,7	58,5	53,8	50,0

Построить кривую титрования и определить молярную концентрацию раствора хлорида бария. Ответ: 0,132 М.

Вариант 16. При титровании 100 мл гидроксида калия 0,2000 М хлороводородной кислотой были получены следующие показания прибора:

Объем, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
Показания прибора	42	39	29	23	21	14	20	22	23

Построить кривую титрования и определить концентрацию гидроксида калия. Ответ: 0,0046 М КОН.

Вариант 17. Растворы гидроксида натрия различной концентрации в данной ячейке имеют следующую электропроводность:

C, вес. %	4	6	8	10	15
Электропр., $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	1628	2242	2729	3093	3490

Смешали 200 мл раствора с электропроводностью 1850 Ом^{-1} и 300 мл раствора с электропроводностью 3200 Ом^{-1} . Определить электропроводность полученного раствора в той же ячейке и его концентрацию (в %). Ответ: $2850 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; 8,56 %.

Вариант 18. Кондуктометрический сосуд с 25 мл раствора гидроксида натрия включен в цепь, содержащую постоянное сопротивление 100 Ом, миллиамперметр и аккумуляторную батарею напряжением 5,85 В.

В процессе титрования 0,105М соляной кислотой измеряли протекающий ток и получили следующие результаты:

V (HCl), мл	0	5	10	15	20	25	30
Ток, мА	45,6	48,7	51,4	51,2	51,4	47,1	39,3

Построить график титрования в координатах удельная электропроводность – объем и определить концентрацию гидроксида натрия. Ответ: 0,070 моль/л.

Вариант 19. Рассчитайте концентрацию NaOH в растворе по следующим данным титрования 50 мл анализируемого раствора 0,01М раствором HCl:

V, мл	0	1	2	3	4	5	6
$\kappa \cdot 10^3 / R$	6,3	5,41	4,52	3,62	3,58	3,50	3,40

Ответ: 0,0006 М.

Вариант 20. При титровании 10,00 мл KOH 0,1000 М HCl получили следующие данные:

V(HCl), мл	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
$\chi \cdot 10^3$, См/см	6,30	5,41	4,52	3,62	3,71	3,60	3,50

Построить кривую титрования и вычислить концентрацию (г/л) NaOH в исследуемом растворе. Ответ: 1,68 г/л KOH.

Вариант 21. При титровании 50,00 мл NaOH 0,0100 М HCl получили следующие данные:

V(HCl), мл	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$\chi \cdot 10^3$, См/см	6,6	5,98	5,3	4,68	4,05	3,9	3,8

Построить кривую титрования и вычислить концентрацию (г/л) NaOH в исследуемом растворе. Ответ: 0,030 г/л NaOH.

Вариант 22. Для определения концентрации HF используют зависимость удельной электрической проводимости χ от содержания кислоты в растворе:

C_{HF} , моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^4$, См/см	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Построить по этим данным градуировочный график в координатах $\lg \chi - \lg c_{HF}$ и определить концентрацию фтороводородной кислоты, если ее удельная электрическая проводимость равна $3,2 \cdot 10^4$, См/см. Ответ: 0,0064 моль/л.

Вариант 23. Для определения концентрации HF используют зависимость удельной электрической проводимости χ от содержания кислоты в растворе:

C_{HF} , моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^4$, См/см	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Построить по этим данным градуировочный график в координатах $\lg \chi - \lg c_{\text{HF}}$ и определить концентрацию фтороводородной кислоты, если ее удельная электрическая проводимость равна $14,4 \cdot 10^4$, См/см. Ответ: 0,066 моль/л.

Вариант 24. Построить по ниже приведенным данным градуировочный график в координатах $\lg \chi - \lg c_{\text{HF}}$ и определить концентрацию фтороводородной кислоты, если ее удельная электрическая проводимость равна $28,2 \cdot 10^4$, См/см:

c_{HF} , моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^4$, См/см	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Ответ: 0,1900 моль/л.

Вариант 25. Навеску органического соединения массой m (г) сожгли в токе кислорода. В газообразных продуктах пиролиза воду выморозили, а диоксид углерода пропустили в ячейку для измерения электрической проводимости, содержащую раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Сопротивление раствора в ячейке до и после опыта изменилось на ΔR_x . В аналогичных условиях сожгли стандартные образцы, содержащие от 200 до 1000 мкг углерода, и получили следующие данные:

m_C в образце, мкг	200	400	600	800	1000
$\Delta R \cdot 10^6$, Ом	80	150	220	285	355

Вычислить массовую долю (%) углерода в органическом соединении массой $m = 1,221$ мг, если $\Delta R \cdot 10^6 = 90$ Ом. Ответ: 16,38%.

Вариант 26. Навеску органического соединения массой 1,315 мг подвергли пиролизу для перевода серы в сероводород. Газообразные продукты распада после хроматографического отделения циана пропустили в кондуктометрическую ячейку, содержащую раствор нитрата ртути. Сопротивление раствора в ячейке в результате этого выросло на $\Delta R_x \cdot 10^6 = 460$ Ом. Таким же превращениям подвергли стандартные образцы с известным содержанием серы в них, измерили величины ΔR и получили следующие данные:

m_S в образце, мг	0,240	0,260	0,280	0,300
$\Delta R \cdot 10^6$, Ом	450	480	510	540

Вычислить массовую долю (%) серы в органическом соединении. Ответ: 11,49 %.

Вариант 27. Навеску $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1406 г растворили и раствор довели до метки в колбе вместимостью 50,00 мл. При высокочастотном титровании 10,00 мл полученного раствора трилоном Б (ЭДТА) получили следующие результаты:

V(ЭДТА), мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00
Показания прибора	53,0	43,5	34,5	26,0	17,0	20,0	21,5	23,0

Построить кривую титрования и вычислить титр трилона Б по никелю. Ответ: 0,000603 г/мл.

Вариант 28. При высокочастотном титровании 50 мл раствора BaCl_2 0,1000 М раствором H_2SO_4 получили следующие данные:

V(H_2SO_4), мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00
Показания прибора	71,4	55,1	39,2	31,2	24,6	24,4	24,2

Построить кривую титрования и определить концентрацию BaCl_2 в исследуемом растворе. Ответ: 0,0200 М.

Вариант 29. При титровании 50,00 мл хлороводородной кислоты 0,0100 М раствором NaOH получены следующие данные:

V(NaOH), мл	0	2	4	6	8	10
$\chi \cdot 10^3$, См	1,50	1,09	0,672	0,633	0,991	1,35

Построить кривую титрования и рассчитать молярную концентрацию хлороводородной кислоты. Ответ: 0,0010 моль/л.

Вариант 30. Навеску $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1406 г растворили и раствор довели до метки в колбе вместимостью 50,00 мл. При высокочастотном титровании 10,00 мл полученного раствора трилоном Б (ЭДТА) получили следующие результаты:

V(ЭДТА), мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00
Показания прибора	73,0	66,0	58,0	50,0	43,5	44,8	46,7	47,0

Построить кривую титрования и вычислить титр трилона Б по никелю. Ответ: 0,000597 г/мл.

ТЕМА 5. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Решение типовых задач

Пример 1. Коллоидный раствор получен в результате реакции обмена при смешивании равных объемов раствора нитрата серебра концентрации 0,0003 моль/л и раствора сероводородной кислоты концентрации 0,005 моль/л. Напишите и объясните формулу мицеллы золя и схему ее строения. Определите какой из электролитов AlCl_3 и Na_3PO_4 будет иметь наименьший порог коагуляции.

РЕШЕНИЕ

1. Пишем реакцию обмена: $2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{HNO}_3$.

Сероводородная кислота взята в реакцию в избытке по сравнению с нитратом серебра, следовательно сероводородная кислота будет служить стабилизатором. Сульфид серебра выпадает в осадок, молекулы его, конденсируясь, образуют ядро мицеллы $[m Ag_2S]$.

2. По правилу Фаянса-Пескова на любой твердой поверхности адсорбируются родственные ионы, находящиеся в избытке и имеющие общую атомную группировку. В избытке сероводородная кислота, которая диссоциирует, как слабый электролит, на H^+ и гидросульфид-ион HS^- , значит на ядре мицеллы $[m Ag_2S]$ будут адсорбироваться гидросульфид-ионы nHS^- .

Эти ионы плотно прилегают к ядру и называются потенциалоопределяющими, они образуют неподвижную часть двойного электрического слоя и определяют направление движения коллоидной частицы при электрофорезе.

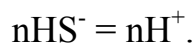
3. Отрицательно заряженные ионы nHS^- притягивают из раствора часть находящихся в избытке ионов H^+ и таким образом образуется адсорбционный слой противоионов $(n-x)H^+$. Ядро $[mAg_2S]$, адсорбционный слой ионов nHS^- и противоионов $(n-x)H^+$ образуют частицу, несущую отрицательный заряд, так как ионов HS^- больше на число x .



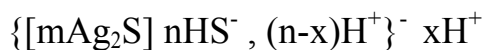
коллоидная частица, гранула.

Другая часть противоионов xH^+ образует диффузную часть двойного электрического слоя, окружающего ядро мицеллы.

4. Таким образом, мицелла – это агрегат молекул и ионов, состоящий из ядра и двойного электрического слоя. Двойной электрический слой состоит из адсорбционного слоя ионов и противоионов и диффузного слоя противоионов. Мицелла электронейтральна, так как число отрицательных зарядов ионов nHS^- – равно числу положительных зарядов H^+ : $nHS^- = (n-x)H^+ + xH^+ = (n-x+x)H^+$:



Формула мицеллы золя:



ядро

частица (гранула)

мицелла золя сульфида серебра

5. В соответствии с правилом Шульце-Гарди коагулирующим ионом будет ион из прибавляемых электролитов, имеющий заряд, противоположный заряду гранулы мицеллы. По условию даны электролиты $AlCl_3$ и

Na_3PO_4 , диссоциирующие на Al^{3+} , 3Na^+ и 3Cl^- , PO_4^{3-} . Заряд гранулы мицеллы отрицательный, значит коагулирующими ионами из электролитов будут Al^{3+} и Na^+ . В соответствии с правилом Шульце-Гарди наименьший порог коагуляции будет у коагулирующего иона, имеющего больший заряд, т.е. у Al^{3+} . Значит, электролит AlCl_3 будет иметь меньший порог коагуляции.

Задачи

Напишите формулу мицеллы золя, полученного при постепенном приливании к водному раствору первой соли разбавленного раствора второй соли. Какие из указанных электролитов будут иметь меньший порог коагуляции.

Номер варианта	Раствор I	Раствор II	Электролиты
1	AgNO_3	CaCl_2	K_3PO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
2	AsCl_3	Na_2S	CuSO_4 , AlCl_3
3	NiCl_2	H_2S	AlCl_3 , CuSO_4
4	FeCl_3	NaOH	K_3PO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
5	FeCl_3	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	K_3PO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
6	FeCl_3	H_2S	Na_2SO_4 , CuCl_2
7	ZnSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	AlCl_3 , Na_3PO_4
8	BaCl_2	H_2SO_4	CdCl_2 , K_2SO_4
9	KBr	AgNO_3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
10	NaCl	AgNO_3	ZnCl_2 , K_2SO_4
11	Na_2S	AsCl_3	K_3PO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
12	H_2S	NiCl_2	K_3PO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
13	NaOH	FeCl_3	K_3PO_4 , CuCl_2
14	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	FeCl_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_3PO_4
15	Na_3PO_4	CaCl_2	AlCl_3 , Na_2SO_4
16	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	ZnSO_4	AlCl_3 , K_2SO_4
17	Na_2SO_4	BaCl_2	AlCl_3 , CuSO_4
18	KCl	AgNO_3	CuSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
19	AgNO_3	KBr	K_3PO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
20	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	NaCl	Na_3PO_4 , CuCl_2
21	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Na_2S	Na_3PO_4 , CuCl_2
22	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	H_2SO_4	CuSO_4 , AlCl_3
23	FeCl_3	Na_2S	AlCl_3 , K_3PO_4
24	AgNO_3	HCl	ZnSO_4 , KNO_3
25	AgNO_3	KI	ZnSO_4 , KNO_3
26	Na_2S	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	AlCl_3 , K_3PO_4
27	H_2SO_4	BaCl_2	K_3PO_4 , CuSO_4
28	Na_2S	FeCl_3	AlCl_3 , K_3PO_4
29	HCl	AgNO_3	ZnSO_4 , KNO_3
30	KI	AgNO_3	ZnSO_4 , KNO_3

ТЕМА 6. ПОЛЯРОГРАФИЯ

Решение типовых задач

Пример 1. Определить величину предельного диффузионного тока цинка, если $C=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $D = 0,72 \cdot 10^{-5}$ см² сек⁻¹, $m = 3$ мг/сек, $t = 4$ сек.

РЕШЕНИЕ

Воспользуемся уравнением Ильковича для диффузионного тока:

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

где i_D – ток, мкА;

n – число электронов, принимающих участие в электродной окислительно-восстановительной реакции;

D – коэффициент диффузии восстанавливающегося вещества, см² ·сек⁻¹;

m – скорость вытекания ртути, мг/сек;

t – время образования капли, сек;

c – концентрация, моль/л.

Подставляем в уравнение приведенные данные и получаем:

$$i_D = 605 \cdot 2 \cdot (0,72 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 3^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot 3 \cdot 10^{-3} = 25,4 \text{ мкА}.$$

Ответ: $i_D = 25,4$ мкА.

Пример 2. Навеску сульфата кобальта массой 2,500г растворили, добавили необходимые реактивы – HCl, желатин, пиридин – и разбавили до 100,0 мл. Аликвоту раствора объемом 50,00 мл полярографировали и получили диффузионный ток (1,35 мкА). Затем в полярографическую ячейку добавили 5,00 мл стандартного раствора, содержащего $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/г NiCl₂, и получили диффузионный ток 3,80 мкА. Вычислить массовую долю (%) Ni в препарате.

РЕШЕНИЕ

В соответствии с уравнением Ильковича:

$$I_1 = k c_1; \quad I_2 = k c_2,$$

где I_1, I_2 – диффузные точки до и после прибавления стандартного раствора; c_1 – начальная концентрация никеля; c_2 – концентрация никеля после добавления стандартного раствора.

Если $c_{ст}$ – концентрация стандартного раствора, V – начальный объем раствора в полярографической ячейке, $V_{ст}$ – объем прибавленного стандартного раствора, то

$$c_2 = \frac{c_{cm} V_{cm} + c_1 V}{V + V_{cm}}.$$

Отношение $I_2/I_1 = c_1/c_2 = \frac{c_1(V_{cm} + V)}{c_{cm} V_{cm} + c_1 V}$ преобразуем относительно

$$c_1 = \frac{c_{cm} V_{cm} I_1}{I_2(V + V_{cm}) - I_1 V} \quad \text{или} \quad c_1 = \frac{c_{cm} V_{cm} I_1}{(I_2 - I_1)V + I_2 V_{cm}}.$$

Подставляем числовые значения:

$$c_{1(Ni)} = \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 1,35}{(3,80 - 1,35) \cdot 50 + 3,80 \cdot 5} = 4,77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

массовая доля (%) никеля $[A(Ni) = 58,70]$ равна:

$$\omega_{Ni} = \frac{4,77 \cdot 10^{-4} \cdot 100,0 \cdot 58,70 \cdot 100}{1000 \cdot 2,500} = 0,11\%.$$

Пример 3. При полярографировании стандартных растворов свинца (II) получили следующие результаты:

$C_{Pd} \cdot 10^6$, г/мл	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
h, мм	2,0	4,0	6,0	8,0	10

Навеску алюминиевого сплава массой 4,848 г растворили и раствор разбавили до 50,00 мл, высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалась равной $h_x = 7,0$ мм. Вычислите массовую долю (%) свинца в образце.

РЕШЕНИЕ

Строим градуированный график (рис. 5) в координатах $h - C_{Pb}$. По графику находим $c_x = 0,87 \cdot 10^{-6}$ г/мл, соответствующую $h_x = 7,00$ мм, и рассчитываем массовую долю (%) свинца в сплаве:

$$\omega_{Pb} = \frac{c_x \cdot V_k \cdot 100}{m_{спл.}} = \frac{0,87 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 100}{4,848} = 8,97 \cdot 10^{-4}\%.$$

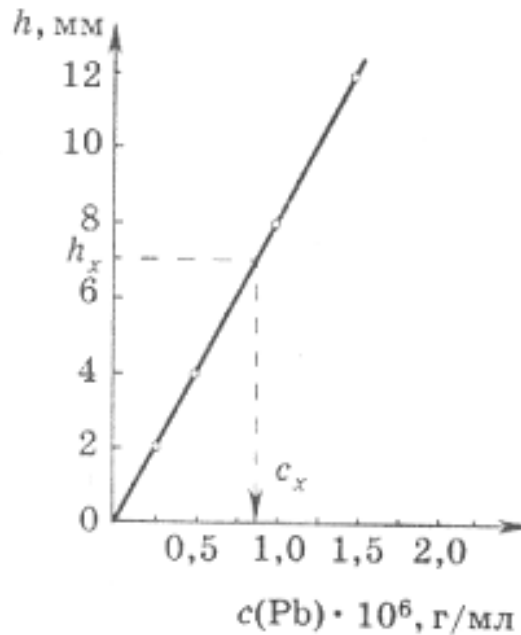


Рис. 5. Градуировочный график для полярографического определения свинца

Пример 4. Навеску анализируемого образца массой $m=1,0000$ г, содержащий свинец, растворили в 100 мл воды, включающей и фоновый электролит. При полярографировании 5 мл приготовленного раствора высота волны свинца составила 10 мм. Определить содержание свинца (в %) в анализируемом образце, если при полярографировании в аналогичных условиях 5 мл стандартного образца раствора, содержащего 0,052 г свинца в 25 мл, высота волны составила 20 мм.

РЕШЕНИЕ

Концентрацию катионов свинца в полярографируемом растворе находим по уравнению:

$$c_x = \frac{h_x \cdot c_{cm}}{h_{cm}} = \frac{10 \cdot 0,01}{20} = 0,005 \text{ моль/л},$$

$c_{ст}$ нашли, рассуждая так:

$$x = \frac{0,052 \cdot 1000}{25} = 2,08 \text{ г/л} \text{ или } 2,08:207,2=0,01 \text{ моль/л.}$$

Масса свинца в образце равна:

$$m_{Pb} = c_x \cdot M_{Pb} V_{p-pa} = 0,005 \cdot 207,2 \cdot 0,1 = 0,1036 \text{ г},$$

где M – молярная масса свинца, $M=207,2$;

V – объем раствора, $100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$.

Массовая доля свинца в анализируемом образце:

$$\omega = \frac{0,1036}{1,0000} \cdot 100\% = 10,36\% .$$

Задачи

Вариант 1. Для определения концентрации олова в сплаве приготовлены стандартные растворы, при анализе которых методом полярографии получены следующие данные:

$C \cdot 10^6$, г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
h волны, мм	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Определить массовую долю олова в 2,5 г пробы, если при анализе 50 мл раствора высота волны составила 6 мм. Ответ: $15 \cdot 10^{-4} \%$.

Вариант 2. Для полярографического определения индия в полупроводнике приготовлены стандартные растворы, для 25 мл которых предельный ток оказался равным:

$C \cdot 10^6$, г/мл	0,2	0,4	0,6	1,0
$I_{\text{пред}}$, мкА	2,3	4,8	6,3	11,4

Из 0,2 г образца приготовлено 25 мл раствора. При анализе 10 мл этого раствора значение предельного тока равно 5,5 мкА. Определить массовую долю индия в образце. Ответ: $0,625 \cdot 10^{-2} \%$.

Вариант 3. При полярографировании стандартных образцов, содержащих медь, получены следующие результаты:

ω	0,1	0,19	0,32	0,41	0,54
h волны, мм	6	12	20	26	35

Определить массовую долю меди (ω) в пробах, если высоты полярографических волн их растворов составляют соответственно 15 мм, 23 мм, 30 мм. Ответ: 0,24; 0,365; 0,47.

Вариант 4. По результатам полярографических определений рассчитайте концентрацию ионов Co^{2+} (мг/л) в анализируемом растворе:

	I , мкА
1) 10 мл анализируемого раствора	20,8
2) 10 мл анализируемого раствора, 0,1 мл 10^{-2} моль/л стандартного раствора Co^{2+}	43,3
Ответ:	5,3 мг/л

Вариант 5. Навеску 0,1 г стали, содержащей медь, растворили в кислоте, после соответствующей обработки объем раствора в мерной колбе

вместимостью 25 мл довели водой до метки. Аликвотную часть (5мл) этого раствора разбавили фоновым электролитом до объема 25мл. При полярографировании полученного раствора зарегистрировали волну высотой 37,5 мм. Полярографирование 0,5 мл стандартного раствора Cu^{2+} ($T=0,000064$ г/мл) после разбавления фоном до объема 25 мл дало волну высотой 30 мм. Вычислите процентное содержание меди в стали. Ответ: 0,20%

Вариант 6. Навеску полупроводникового сплава (5,00г), содержащего In, Cd, Sn, Pb, растворили в кислоте и довели объем в колбе до 25 мл. Аликвотную часть (1мл) этого раствора разбавили фоновым электролитом до объема 25мл. При полярографировании получили волны следующей высоты: $h_{\text{In}}=90\text{мм}$, $h_{\text{Cd}}=25\text{мм}$, $h_{\text{Sn}}=42\text{мм}$, $h_{\text{Pb}}=115\text{мм}$. Результаты полярографирования стандартных растворов после разбавления 1,0 мл их фоновым раствором до объема 25 мл следующие:

Ион	In^{3+}	Cd^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}
$C_{\text{ст}} \cdot 10^{-3}$, г/мл	1,80	1,01	1,1	1,70
h, мм	90	40	25,5	95

Определите процентное содержание компонентов в полупроводниковом сплаве. Ответ: 0,9%; 0,31%; 0,905%; 1,025%.

Вариант 7. Навеску минерала 0,2325 г, содержащего Al, растворили и после соответствующей обработки раствор разбавили в мерной колбе водой до 100 мл. При полярографировании 10 мл этого раствора высота волны оказалась равной 6,15мм. После прибавления 0,5 мл стандартного раствора Al^{3+} ($T=0,000027$ г/мл) высота волны возросла до 7,00 мм. Определите процентное содержание Al_2O_3 в минерале. Ответ: 0,30%.

Вариант 8. Вычислить концентрацию кадмия в растворе, если при анализе 15 мл раствора, содержащего Cd^{2+} , методом добавок высота полярографической волны кадмия составила 20,5 мм, а после добавления 2 мл стандартного раствора – 0,053 моль/л раствора хлорида кадмия высота волны увеличилась до 24,3 мм. Ответ: 0,021 моль/л.

Вариант 9. При полярографировании серии стандартных растворов Cd^{2+} и исследуемого раствора Cd^{2+} были получены следующие данные:

C, мг/мл	0,2	0,4	0,8	1,0	x
H, мм	15	30	60	75	50

Во всех случаях брали одинаковые объемы анализируемого и стандартных растворов и добавлялись одинаковые количества реагентов. Рассчитайте концентрацию анализируемого раствора. Ответ: 0,67 мг/мл

Вариант 10. Концентрация исходного стандартного раствора Cd^{2+} равнялась 10 мг/мл. В серии стандартных растворов брали разные объемы этого раствора V мл, добавлялись реактивы и растворы разбавлялись до 50 мл.

V , мл	1	2	4	8
H , мм	17	34	68	136

Для анализа было взято 2,5 мл исследуемого раствора; после прибавления до 50 мл высота волны полученного раствора равнялась 71 мм. Рассчитайте концентрацию исследуемого раствора. Ответ: 16,7 мг/мл.

Вариант 11. При полярографическом анализе раствора к 2 мл этого раствора добавили реактивы и раствор разбавили до 50 мл. Высота волны в этом растворе равнялась 30 мм. Затем в раствор добавили 1 мл стандартного раствора, имеющего концентрацию определяемого элемента 10 мг/мл. Высота волны в этом растворе равнялась 55 мм. Рассчитайте концентрацию анализируемого раствора. Ответ: 5,75 мг/мл.

Вариант 12. Для полярографического определения Zn^{2+} из 50 мл анализируемого раствора, содержащего добавки желатина и KCl , отобрали 20 мл. Получили полярографическую волну высотой 12 мм. Приготовили стандартный раствор. Для этого к 10 мл ZnSO_4 с содержанием Zn^{2+} 0,5 мг/мл, добавили желатин и KCl довели объем до 50 мл. Провели полярографирование 20 мл стандартного раствора в тех же условиях и получили высоту полярографической волны 10 мм. Рассчитайте методом стандартных растворов массу катионов Zn^{2+} в анализируемом растворе. Ответ: 6 мг.

Вариант 13. Навеску лекарственного препарата, содержащую фолиевую кислоту, массой 0,057 г растворили в 50 мл. Отобрали 5 мл анализируемого раствора и получили 20 мл испытуемого раствора, добавив Na_2CO_3 и NH_4Cl . Провели полярографирование и получили полярограмму с высотой полярографической волны $h = 28$ мм. В тех же условиях провели полярографирование стандартных образцов и получили результаты:

V мл	3	4	6	7	8
H мм	15	20	30	35	40

Стандартные растворы готовили следующим образом: навеску 0,05 г стандартного образца фолиевой кислоты растворили в 50 мл 0,05 моль/л Na_2CO_3 . Из этого раствора отобрали объемы 3, 4, 6, 7, 8 мл, довели объем до 10 мл и еще добавили 10 мл NaCl . Определите массовую долю (в %) фолиевой кислоты в лекарственном препарате методом градуировочного графика и стандартных добавок. Ответ: 98,25%.

Вариант 14. При анализе полупроводникового сплава, содержащего индий, кадмий, олово и сурьму, навеску 4,8 мг растворили в кислоте и после соответствующей обработки объем раствора довели водой до 10 мл.

Разбавили 1 мл исследуемого раствора фоном до 25 мл и при полярографировании его получили следующие высоты волн компонентов: сурьма – 117 мм, олово - 7 мм, кадмий - 17 мм и индий – 95 мм. При полярографировании стандартных растворов, разбавленных фоном до 25 мл, были получены следующие высоты волн:

	V, мл	C·10 ⁴ , г/мл	h, мм
Sb	0,5	1,75	91
Sn	0,3	1,011	33
In	0,5	1,77	93
Cd	0,3	1,011	33

Определить содержание компонентов в полупроводниковом сплаве (в %) и относительную ошибку определения. Ответ: $C_{Sb} = 23,4\%$; $C_{Sn} = 1,35\%$; $C_{In} = 20,9\%$; $C_{Cd} = 3,28\%$.

Вариант 15. Рассчитать величину предельного диффузионного тока кадмия, если $C = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $D = 0,72 \cdot 10^{-5}$ см² сек⁻¹, масса 100 капель 200 мг, время образования 25 капель 75 сек. Ответ: 6,00 мкА.

Вариант 16. Рассчитайте величину предельного диффузионного тока свинца, если $C = 2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $D = 0,98 \cdot 10^{-5}$ см² сек⁻¹, масса 100 капель 215 мг, время образования 25 капель 102 сек. Ответ: 74,7 мкА.

Вариант 17. При полярографировании 15 мл раствора соли цинка высота волны цинка была 29,5 мм. После прибавления 2 мл стандартного раствора с концентрацией цинка 0,000256 моль/л высота волны увеличилась до 41,5 мм. Определить концентрацию цинка в анализируемом растворе (в моль/л). Ответ: $5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Вариант 18. Навеску минерала 0,5650 г, содержащего титан, растворили и после соответствующей обработки разбавили раствор водой до 200 мл. При полярографировании 10 мл раствора, содержащего Ti^{4+} , высота волны оказалась равной 5,50 мкА. После прибавления 0,25 мл раствора $TiCl_4$ концентрации 0,0000350 г/мл высота волны увеличилась до 6,35 мкА. Определить содержание TiO_2 в минерале (в %). Ответ: 0,17%.

Вариант 19. Рассчитайте величину предельного диффузионного тока цинка, если $C = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $D = 0,72 \cdot 10^{-5}$ см² сек⁻¹, масса 100 капель 310 мг, время образования 25 капель 112,5 сек. Ответ: 0,98 мкА.

Вариант 20. Определить концентрацию кадмия в растворе, если $D = 0,72 \cdot 10^{-5}$ см² сек⁻¹, $m = 2,0$ мг/сек, $t = 4,4$ сек, а сила тока 10 мкА. Ответ: 0,0015 М.

Вариант 21. Для построения градуировочного графика при определении цинка в мерные колбы емкостью 50 мл отобрали равные количества 0,045 моль/л раствора хлорида цинка, обработали, довели до метки водой и затем полярографировали. Были получены следующие результаты:

V(ZnCl ₂), мл	2	4	6	8	12	16	20	24
H, мм	7	13	18	25	36	45	56	68

Построить градуировочный график и определить, какому содержанию цинка (в г) соответствует высота волны 31; 17; 51 мм.

Ответ: $C_1=0,0310$ г, $C_2 = 0,0165$ г, $C_3 =0,0530$ г.

Вариант 22. Рассчитайте величину предельного диффузионного тока кадмия, если $C=0,002$ моль/л, $D = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, $m = 2,85$ мг/сек, $t = 3,8$ сек. Ответ: 16,28 мкА.

Вариант 23. Рассчитайте величину предельного диффузионного тока меди, если $C=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $D = 1,98 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, $m = 3$ мг/сек, $t = 4$ сек. Ответ: 27,97 мкА.

Вариант 24. Вычислить концентрацию меди (в моль/л) в растворе, если при анализе 10 мл исследуемого раствора методом добавок была получена волна $h = 26,5$ мм, а после добавления 0,5 мл стандартного раствора концентрации $C=1 \cdot 10^{-4}$ г/л высота волны увеличилась до 36 мм. Ответ: $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Вариант 25. Навеску сплава 0,1 г, содержащую кадмий, растворили в азотной кислоте и после обработки разбавили до 50 мл. При полярографировании 5 мл раствора были получены следующие волны 18; 17,5 и 16 мм. При определении кадмия использовали 10^{-4} моль/л раствор соли кадмия, аликвотные части которого разбавляли аммонийно-аммиачным раствором до 50 мл и полярографировали. Были получены следующие данные:

V, мл	1	2	3	4	5	6
H, мм	9	16	26,5	35	41	54

Построить градуировочный график и рассчитать среднюю массовую долю кадмия в сплаве. Ответ: 0,235%.

Вариант 26. По результатам вольтамперометрических определений рассчитайте концентрацию ионов Cu^{2+} (мг/л) в анализируемом растворе:

	I, мкА
1) 10 мл анализируемого раствора	2,3
2) 10 мл анализируемого раствора, 0,2 мл 10^{-3} г/л стандартного раствора Cu^{2+}	4,5

Ответ: 0,02 мг/л

Вариант 27. По результатам вольтамперометрических определений рассчитайте концентрацию ионов Zn^{2+} (мг/л) в анализируемом растворе:

	I, мкА
1) 10 мл анализируемого раствора	1,5
2) 10 мл анализируемого раствора, 0,1 мл 10^{-1} г/л	

стандартного раствора Zn^{2+}

4,5

Ответ: 0,43 мг/л.

Вариант 28. К 2 мл исследуемого раствора добавили реактивы и раствор разбавили до 50 мл. Высота волны при полярографировании составила 30 мм. Затем в раствор добавили 1 мл стандартного раствора, имеющего концентрацию определяемого элемента 10 мг/мл. Высота волны стала равна 55 мм. Рассчитать концентрацию анализируемого раствора. Ответ: 5,75 мг/мл.

Вариант 29. Навеску полупроводникового сплава 4,8 г, содержащего кадмий, растворили и после соответствующей обработки раствор довели водой до 10 мл. Взяли 1 мл исследуемого раствора и разбавили фоном до 25 мл, получили высоту волны кадмия 17 мм. При полярографировании стандартного раствора кадмия концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ г/мл, разбавленного фоном также до 25 мл, получили высоту волны 33 мм. Определить содержание кадмия в полупроводниковом сплаве (в %). Ответ: 2,68%.

Вариант 30. 1 г детской игрушки залили 25 мл раствора кислоты. Взяли 1 мл приготовленной вытяжки из детской игрушки и добавили фонового раствора до 10 мл. Высота волны при полярографировании составила 12 мм. Затем в раствор добавили 0,1 мл стандартного раствора кадмия концентрации 10^{-3} г/л. Высота волны стала 25 мм. Рассчитать концентрацию кадмия в детской игрушке. Ответ: $3,64 \cdot 10^{-3}$ мг/кг.

ТЕМА 7. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Молярные коэффициенты поглощения (погашения) моноэтиламина при 785 и 728 cm^{-1} составляют $\varepsilon_{785,1} = 1,67$ и $\varepsilon_{728,1} = 0,0932$, а диэтиламина $\varepsilon_{785,2} = 0,0446$ и $\varepsilon_{728,2} = 1,17$. Вычислить концентрацию (моль/л) моно- и диэтиламина в техническом триэтилаmine, если измеренные при тех же условиях значения оптической плотности при $l = 1,0$ см равны: $A_{785} = 0,525$; $A_{728} = 0,715$.

РЕШЕНИЕ

Оптические плотности смеси моно- и диэтиламина равны:

$$A_{785} = \varepsilon_{785,1} c_1 + \varepsilon_{785,2} c_2;$$

$$A_{728} = \varepsilon_{728,1} c_1 + \varepsilon_{728,2} c_2,$$

где c_1 и c_2 - концентрации моно- и диэтиламина.

Решаем систему уравнений относительно c_1 и c_2 :

$$C_1 = \frac{\varepsilon_{785,2}A_{728} - \varepsilon_{728,2}A_{785}}{\varepsilon_{728,1}\varepsilon_{785,2} - \varepsilon_{728,2}\varepsilon_{785,1}};$$
$$C_2 = \frac{\varepsilon_{728,1}A_{785} - \varepsilon_{728,2}A_{728}}{\varepsilon_{728,1}\varepsilon_{785,2} - \varepsilon_{728,2}\varepsilon_{785,1}}.$$

Вычисляем концентрацию моно- и диэтиламина:

$$C_1 = \frac{0,0446 \cdot 0,715 - 1,17 \cdot 0,525}{0,0932 \cdot 0,0446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,298 \text{ моль/л};$$

$$C_2 = \frac{0,0932 \cdot 0,525 - 1,67 \cdot 0,715}{0,0932 \cdot 0,0446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,586 \text{ моль/л}.$$

Пример 2. Рассчитайте минимальную концентрацию C_{\min} , моль/л ретинола ацетата $C_{12}H_{32}O_2$, которую можно определить фотометрически, если молярный коэффициент поглощения ретинола ацетата в спиртовом растворе равен $\varepsilon = 50900 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при длине волны $\lambda = 326 \text{ нм}$, толщина поглощающего слоя 1 см.

РЕШЕНИЕ

Минимальная концентрация C_{\min} рассчитывается, исходя из минимально возможного значения измеряемой оптической плотности $A_{\min} = 0,01$.

$$C_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon \cdot l} = 1,96 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Пример 3. После растворения 0,2500 г стали раствор разбавили до 100,0 мл. В три колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 25,00 мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,50 мг Ti, растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую – растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью – раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности: $A_x = 0,250$ и $A_{x + ст} = 0,650$. Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

РЕШЕНИЕ

Определяем концентрацию титана, добавленного со стандартным раствором:

$$C_{\text{ст}} = \frac{0,50}{50,00} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл},$$

где 0,50 мг – масса добавленного титана; 50,00 мл объем раствора.

Вычисляем концентрацию титана по формуле:

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}; \quad C_x = 1,00 \cdot 10^{-2} \frac{0,250}{0,650 - 0,250} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}.$$

Определяем массу титана во взятой навеске:

$$m = \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 50,00 \cdot 100,0}{25,00} = 1,25 \text{ мг} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

и рассчитываем его массовую долю (%):

$$\omega_{\text{Ti}} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2500} = 0,50 \text{ \%}.$$

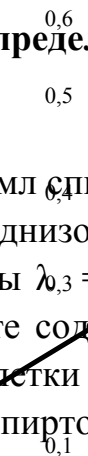
Пример 3. При определении марганца в сплаве методом добавок навеску массой 0,5000г растворили и разбавили раствор до 200,0 мл. Отобрали четыре одинаковых объема приготовленного из навески раствора и в каждый добавили равные объемы стандартных растворов марганца, содержащих 0; 2; 4; 6 мкг/мл Mn. На атомно-абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность анализируемых растворов для аналитической линии 279,48 нм, распыляя растворы в пламени ацетилен-воздух, и получили соответственно 0,225; 0,340; 0,455; 0,570. Вычислить массовую долю (%) марганца в сплаве.

РЕШЕНИЕ

Принимаем концентрацию исследуемого раствора за C_x . Тогда концентрации измеряемых растворов равны: $C_x/2$, $(C_x/2) + 1$, $(C_x/2) + 2$, $(C_x/2) + 3$ мкг/мл. Строим градуировочный график. Для этого на оси абсцисс произвольно выбираем точку $C_x/2$ и откладываем от нее точки $(C_x/2) + 1$, $(C_x/2) + 2$, $(C_x/2) + 3$, а по оси ординат соответствующие точкам значения оптической плотности A . Считая, что зависимость A – линейна, экстраполируем построенную прямую до пересечения с осью абсцисс (рис. 6). Длина отрезка от 0 до $C_x/2$ соответствует $C_x/2 = 2$ мкг/мл. Следовательно, $C_x = 4$ мкг/мл. Вычисляем массовую долю (%) марганца в сплаве:

$$\omega_{Mn} = \frac{4,0 \cdot 200,0 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{0,5} = 0,16 \%$$

Рис.6. Определение марганца методом добавок



Задачи

Вариант 1. 100 мл спиртового раствора содержит 0,06г порошка растертых таблеток преднизолона. Оптическая плотность раствора равна 0,520 при длине волны $\lambda_{0,3} = 239$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Рассчитайте содержание преднизолона в одной таблетке в мг, если масса одной таблетки равна $g = 0,050$ г, а удельный показатель поглощения (поглощения) спиртового раствора преднизолона при $\lambda = 239$ равен $E = 432$. Ответ: 1 мг.

Вариант 2. 100 мл спиртового раствора содержит 0,03г ретинолацетата. 1мл этого раствора разбавили до 100 мл спиртом и измерили оптическую плотность. При длине волны при $\lambda = 326$ нм, толщине поглощающего слоя $l = 1$ см она составила $A = 0,456$. Рассчитайте содержание ретинола ацетата $C_{22}H_{32}O_2$ в процентах в 1г препарата, если молярный коэффициент поглощения спиртового раствора $C_{22}H_{32}O_2$ равен $\varepsilon = 50900$ л·моль⁻¹·см⁻¹ при $\lambda = 326$ нм. Ответ: 97,3%.

Вариант 3. Пропускание раствора при некоторой длине волны найдено равным $T = 50,85\%$. Вычислите оптическую плотность того же раствора. Ответ: 0,294.

Вариант 4. Молярный коэффициент погашения серебра (I) в комплексе с дитизоном в растворе при 462 нм равен $\varepsilon = 30500 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Рассчитайте минимальную концентрацию в моль/л комплекса серебра (I) с дитизоном, которую можно определить фотометрическим методом. Толщина поглощающего слоя $l = 1 \text{ см}$. Ответ: $3,28 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$.

Вариант 5. Уксуснокислый раствор объемом 1000 мл содержит 0,0650 г растворенного препарата рибофлавина (витамина B₂). 10 мл этого раствора разбавили водным раствором ацетата натрия до 100 мл и измерили оптическую плотность $A = 0,574$ на спектрофотометре в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1 \text{ см}$ при длине волны $\lambda = 267 \text{ нм}$. Рассчитайте процентное содержание рибофлавина в анализируемом растворе, если молярный коэффициент погашения рибофлавина в измеряемом растворе при $\lambda = 267 \text{ нм}$ равен $\varepsilon = 32000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Ответ: 99%.

Вариант 6. Удельный показатель погашения комплекса железа (II) с 1,10 фенантролином в растворе в пересчете на катион Fe²⁺ равен $E = 1988$ при длине волны 508 нм. Рассчитайте наименьшую концентрацию в моль/л указанного комплекса, определяемую фотометрически. Толщина поглощающего слоя $l = 1 \text{ см}$. Ответ: $9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$.

Вариант 7. Оптическая плотность раствора медно-аммиачного комплекса, содержащего 0,23 мг меди в 50 мл раствора, равна 0,264 при толщине слоя раствора 2 см. Вычислить молярный показатель поглощения (единица – $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Ответ: $1833 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Вариант 8. Оптическая плотность 25 мл окрашенного о-фенантролином раствора железа, полученного из упаренных 100 мл промышленной воды, при толщине слоя 1 см оказалась равной 0,46. Определить содержание железа в промышленной воде (мг/л), если молярный коэффициент поглощения этого окрашенного соединения равен 1100. Ответ: 5,84 мг/л.

Вариант 9. Для определения молибдена в стали из стандартного раствора, содержащего 0,1124 г H₂MoO₄ · 2H₂O в 100 мл раствора, были отобраны указанные ниже объемы, обработаны фенилгидразином и доведены водой до 100 мл. Получены следующие значения оптической плотности (D) растворов:

V, мл	2	4	6	8	10
D	0,05	0,11	0,16	0,21	0,25

Навеску стали 1,2 г растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 50 мл. Из 5 мл этого раствора после соответствующей обработки было получено 100 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность его оказа-

лась равной 0,12. Определить содержание молибдена в стали (в %). Ответ: 2,04%.

Вариант 10. Для определения меди в цветном сплаве получено 250 мл окрашенного раствора, содержащего 0,325 г навески сплава. Оптическая плотность раствора в кювете с толщиной слоя 2 см была 0,254. Определить содержание меди в сплаве (в %), если молярный коэффициент поглощения аммиаката меди равен 423. Ответ: 1,48%.

Вариант 11. Вычислить молярный коэффициент поглощения меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,24 мг меди в 250 мл, при толщине слоя кюветы 2 см равна 0,14. Ответ: 4650.

Вариант 12. Молярный коэффициент поглощения комплекса железа с сульфосалициловой кислотой при длине волны 416 нм равен 4000. Определить какую навеску $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 50 мл воды, чтобы из 5 мл этого раствора после соответствующей обработки и разбавления до 25 мл был получен окрашенный раствор, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 2 см была бы 1,5. Ответ: 0,236 мг.

Вариант 13. Для определения кремния в сталях в виде кремнемолибденового комплекса был построен калибровочный график по чистой двуокиси кремния. При этом были получены следующие данные:

Содержание SiO_2 , мг/мл	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
Оптическая плотность	0,15	0,29	0,43	0,61	0,74	0,90

Навеску стали 0,2530 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки получили 100 мл окрашенного раствора кремнемолибденовой кислоты, оптическая плотность которого была 0,56. Определить содержание кремния в стали (в %). Ответ: 14 %.

Вариант 14. Навеску стали 0,0532 г растворили в кислоте, обработали диэтилдитиокарбаматом и довели объем раствора до 100 мл. Раствор фотометрировали при 328 и 468 нм в кювете с толщиной слоя 2 см. При этом были получены следующие результаты: при $\lambda = 328$ нм $D=0,67$; при $\lambda = 368$ нм $D=0,45$. Определить содержание никеля и кобальта в стали (в %), если при 328 нм $\varepsilon_{\text{Ni}}=35210$, $\varepsilon_{\text{Co}}=3910$, а при 367 нм $\varepsilon_{\text{Ni}}=21820$, $\varepsilon_{\text{Co}}=14340$. Ответ: $C_{\text{Ni}}=0,10\%$, $C_{\text{Co}}=0,85\%$.

Вариант 15. Молярный коэффициент поглощения окрашенного комплекса никеля с α -бензоидилдиоксимом при длине волны 406 нм равен 12000. Определить минимальную концентрацию никеля (в мг/мл), которая может быть определена фотометрически в кювете с толщиной слоя 5 см, если минимальная оптическая плотность, регистрируемая прибором, равна 0,020. Ответ: $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Вариант 16. Навеску полупроводникового металла 1 г растворили в 25 мл кислоты и из 5 мл этого раствора после соответствующей обработки получили 10 мл окрашенного раствора RbR , которое экстрагировали 2 мл хлороформа и фотометрировали в кювете с толщиной слоя 2 см. Какой молярный коэффициент поглощения должен быть у окрашенного соединения, чтобы при концентрации свинца в полупроводниковом материале $2 \cdot 10^{-5}\%$ оптическая плотность была бы 0,020? Ответ: $1,04 \cdot 10^5$.

Вариант 17. Оптическая плотность растворов трисульфосалицилата железа (III), измеренная при $\lambda = 433$ нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равна 0,276. Для реакции было взято 4 мл $4,3 \cdot 10^{-5}$ М раствора железа и колориметрическая реакция была проведена в колбе емкостью 50 мл. Вычислить значение кажущегося молярного коэффициента поглощения ϵ раствора в этих условиях. Ответ: 4000.

Вариант 18. Пропускание T испытуемого раствора равно 62,3%. Какова оптическая плотность D данного раствора? Ответ: 0,205.

Вариант 19. Необходимо определять $1 \cdot 10^{-6}\%$ Cu в полупроводниковых материалах. Каким минимальным молярным коэффициентом поглощения (ϵ) должно обладать комплексное соединение меди, в виде которого ее определяют спектрофотометрически, если навеска образца 1 г, конечный объем измеряемого раствора 5 мл, длина кюветы (l) 5 см и минимальное допустимое значение оптической плотности (D) – 0,020? Ответ: $1,3 \cdot 10^5$.

Вариант 20. Молярный коэффициент светопоглощения дитизоната меди (II) в тетрахлориде углерода при $\lambda_{эфф} = 550$ нм равен $\epsilon = 4,52 \cdot 10^4$. Какую массовую долю (%) меди можно определить с дитизоном, если из навески образца сплава массой 1,00 г получают 25,00 мл раствора дитизоната в CCl_4 и измеряют минимальную оптическую плотность 0,020 в кювете $l = 5,0$ см? Ответ: $1,4 \cdot 10^{-5} \%$.

Вариант 21. В две мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили по 10,00 мл сточной воды. В одну колбу добавили 10,00 мл стандартного раствора $CuSO_4$ с $T(Cu) = 0,001000$. В обе колбы ввели растворы аммиака, рубеоноводородной кислоты и разбавили водой до метки. При фотометрировании растворов получили $A_x = 0,240$ и $A_{x+ст} = 0,380$. Определить концентрацию (г/л) меди в сточной воде. Ответ: 1,71 г/л.

Вариант 22. Навеску стали массой 0,5000 г растворили в колбе вместимостью 50,0 мл. Две пробы по 20 мл поместили в колбы вместимостью 50,0 мл. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,003000 г ванадия. В обе колбы прилили пероксид водорода и довели до метки. Вычислить массовую долю (%) ванадия в стали, если при фотометрировании раство-

ров получили следующие оптические плотности $A_x = 0,200$ и $A_{x+ст} = 0,480$.
 Ответ: 1,07%.

Вариант 23. Для определения свинца в сплаве построили градуировочный график по следующим данным:

Концентрация стандартного раствора Pb, мкг/л	2	4	6	8	10
Оптическая плотность при 283 нм	0,160	0,320	0,480	0,620	0,800

Навеску сплава массой 0,5 г растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. Полученный раствор разбавили в 20 раз и измерили оптическую плотность, которая составила 0,500. Определить массовую долю (%) свинца в сплаве. Ответ: 6,2%.

Вариант 24. Для определения свинца в сплаве построили градуировочный график по следующим данным:

Концентрация стандартного раствора Pb, мкг/л	2	4	6	8	10
Оптическая плотность при 283 нм	0,160	0,320	0,480	0,640	0,800

Навеску сплава массой 0,5 г растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. Полученный раствор разбавили в 20 раз и измерили оптическую плотность, которая составила 0,220. Определить массовую долю (%) свинца в сплаве. Ответ: 2,9%.

Вариант 25. Навеску стали массой 0,7468 г растворили в колбе вместимостью 50,0 мл. Две пробы по 20 мл поместили в колбы вместимостью 50,0 мл. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,003000 г ванадия. В обе колбы прилил пероксид водорода и довели до метки. Вычислить массовую долю (%) ванадия в стали, если при фотометрировании растворов получили следующие оптические плотности $A_x = 0,250$ и $A_{x+ст} = 0,530$.
 Ответ: 0,90%.

Вариант 26. Образец животной ткани массой 0,15 г сожгли в муфельной печи, остаток растворили в HCl и разбавили раствором соли лантана до 5,00 мл для устранения мешающего влияния фосфат-ионов. К четырем равным порциям анализируемого раствора добавили равные объемы стандартных растворов кальция, содержащие $C_0=0$, $C_1=2,0$; $C_2=4,0$; $C_3=8,0$ мкг/л кальция, соли лантана и измерили оптическую плотность аналитической линии кальция (422,67 нм). Вычислить концентрацию кальция (мг/кг) в образце, используя построение градуировочного графика по методу добавок, если атомное поглощение измеренных растворов составило: $A_{x/2}=0,050$; $A_{(x+c1)/2}=0,116$; $A_{(x+c2)/2}=0,185$; $A_{(x+c3)/2}=0,320$.
 Ответ: 50,0 мг/кг.

Вариант 27. Образец животной ткани массой 0,20 г сожгли в муфельной печи, остаток растворили в HCl и разбавили раствором соли лантана до 5,00 мл для устранения мешающего влияния фосфат-ионов. К четырем равным порциям анализируемого раствора добавили равные объемы стандартных растворов кальция, содержащие $C_0=0$, $C_1=2,0$; $C_2=4,0$; $C_3=8,0$ мкг/л кальция, соли лантана и измерили оптическую плотность аналитической линии кальция (422,67 нм). Вычислить концентрацию кальция (мг/кг) в образце, используя построение градуировочного графика по методу добавок, если атомное поглощение измеренных растворов составило: $A_{x2}=0,075$; $A_{(x+c1)2}=0,15$; $A_{(x+c2)2}=0,226$; $A_{(x+c3)2}=0,380$. Ответ: 50,0 мг/кг.

Вариант 28. Два образца нефти, стандартный и анализируемый, массой по 1,000 г разбавили в 10 раз метилизобутилкетонем и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра. Оптическая плотность линии ванадия для образца с содержанием ванадия $\omega_{ст} = 0,01\%$ составила $A_{ст}=0,74$ и для образца с неизвестным содержанием $A_x=0,520$. Вычислить массовую долю (%) ванадия в образце. Ответ: $0,70 \cdot 10^{-2}\%$.

Вариант 29. Два образца нефти, стандартный и анализируемый, массой по 1,000 г разбавили в 10 раз метилизобутилкетонем и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра. Оптическая плотность линии ванадия для образца с содержанием ванадия $\omega_{ст} = 0,05\%$ составила $A_{ст}=0,370$ и для образца с неизвестным содержанием $A_x=0,440$. Вычислить массовую долю (%) ванадия в образце. Ответ: $0,59 \cdot 10^{-2}\%$.

Вариант 30. При определении Pd, Pt, Rh, Ir навеску образца массой 1,000 г после разложения и соответствующей обработки перевели в раствор объемом 10,00 мл. Пробы по 100,0 мкл полученного раствора поместили в атомизатор ААС и записали сигнал поглощения в виде пика высотой h_x (Pd) = 28,0 мм, h_x (Pt) = 31,0 мм, h_x (Rh) = 79,0 мм, h_x (Ir) = 21,0 мм. Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили последовательно по 100,0 мкл стандартных растворов солей платиновых металлов и измеряли величины h (мм) пиков:

$C_{ст}(Pd) = 0,01$ мкг/мл $h(Pd) = 8,5$ мм; $C_{ст}(Pt) = 0,04$ мкг/мл $h(Pt) = 17,0$ мм;
 $C_{ст}(Rh) = 0,01$ мкг/мл $h(Rh) = 12,0$ мм; $C_{ст}(Ir) = 0,1$ мкг/мл $h(Ir) = 12,0$ мм.

Вычислить концентрацию (г/т) палладия, платины, родия и иридия в образце. Ответ: 0,31; 0,72; 0,67; 1,75 г/т.

ТЕМА 8. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить мольную рефракцию ацетона $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$, если показатель преломления $n_D^{20} = 1,3591$, а плотность $d^{20} = 0,7908 \text{ г/см}^3$. Сравните найденную рефракцию с вычисленной по таблицам атомных рефракций и рефракций связей.

Таблица 5

Атомные рефракции и рефракции связей по Фогелю (Справочник химика. М.: Химия, 1963 Т.1)

Атомные рефракции		Рефракции связи	
название атома	$R_{ат}$	вид связи	$R_{связи}$
Углерод	2,591	C – H	1,676
Водород	1,028	C – C	1,296
Кислород	1,61	C – O в ацеталях	1,46
Азот (NH_2)	4,438	O – H в спиртах	1,66
		C = C	4,17
		C \equiv C	3,66
		C=O	3,32

РЕШЕНИЕ

Вычисляем мольную рефракцию по формуле:

$$R = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Подставляя приведенные в задаче величины, получаем:

$$R = \frac{58,05}{0,791} \cdot \frac{1,359^2 - 1}{1,359^2 + 2} = \frac{49,34}{3,05} = 16,17 \text{ см}^3/\text{моль}$$

По таблицам атомных рефракций (табл.5) находим рефракции элементов, входящих в формулу определяемого соединения и рассчитываем $R_{ат.} = 3R_C + 6R_H + R_O = 3 \cdot 2,591 + 6 \cdot 1,028 + 1,76 = 15,71 \text{ см}^3/\text{моль}$
 $R_{св.} = 6R_{C-H} + 2R_{C-C} + R_{C=O} = 6 \cdot 1,676 + 2 \cdot 1,296 + 3,32 = 15,97 \text{ см}^3/\text{моль}$
Сходимость результатов вполне удовлетворительная.

Пример 2. Определите молярную рефракцию глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ в воде при 293 К, если показатель преломления 10%-ного раствора 1,34481,

его плотность $1,0221 \cdot 10^3$ кг/м³. Показатель преломления воды 1,333, плотность воды $1,0 \cdot 10^3$ кг/м³.

РЕШЕНИЕ

Удельная рефракция r равна молярной рефракции, деленной на молекулярную массу

$$r = \frac{R_M}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

Если раствор содержит m_1 кг растворенного вещества в m_2 кг растворителя, то

$$m_1 \cdot r_1 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{m_1}{d_1}; \quad m_2 \cdot r_2 = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{m_2}{d_2}$$

$$m = m_1 + m_2$$

$$m_r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{m}{d}$$

Откуда

$$m_r = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{m_1}{d_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{m_2}{d_2}$$

Подставляем в это уравнение данные задачи и получаем:

$$0,1 r_1 = \frac{1,34481^2 - 1}{1,34481^2 + 2} \cdot \frac{1}{1,022 \cdot 10^3} - \frac{1,333^2 - 1}{1,333^2 + 2} \cdot \frac{0,9}{1,0006 \cdot 10^3} = \frac{0,808}{3,81} \cdot \frac{1}{1,022 \cdot 10^3} - \frac{0,777}{3,777} \cdot \frac{0,9}{1,0006 \cdot 10^3} =$$

$$= 0,2075 \cdot 10^{-3} - 0,18503 \cdot 10^{-3} = 0,022 \cdot 10^{-3}$$

$$= 0,2075 \cdot 10^{-3} - 0,18503 \cdot 10^{-3} = 0,022 \cdot 10^{-3}$$

Молярную рефракцию определяем по формуле:

$$R_m = r \cdot m = \frac{0,02257 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 92 \cdot 10^{-3} = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}$$

Пример 3. Для двух эталонных водных растворов хлорида кальция с содержанием CaCl_2 $x_1 = 2,40\%$ и $x_2 = 4,00\%$ найдены значения показателя преломления, равные $n_1 = 1,3360$ и $n_2 = 1,3380$ соответственно, а для анализируемого раствора с содержанием CaCl_2 x – значение $n = 1,3370$. В рассматриваемом интервале изменения содержания CaCl_2 соблюдается линейная зависимость между n и x_1 . Рассчитайте содержание x CaCl_2 в % в анализируемом растворе, если а) $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,3330$; б) показатель преломления чистой воды неизвестен.

РЕШЕНИЕ

По формуле рассчитываем значение фактора F :

$$F = \frac{n_2 - n_1}{x_2 - x_1} = \frac{1,3380 - 1,3360}{4,00 - 2,40} = 0,00125,$$

где F – фактор, равный величине прироста показателя преломления раствора при увеличении содержания растворенного вещества на 1%.

По формуле $x = \frac{n - n_0}{F}$ определим x :

$$x = \frac{1,3370 - 1,3330}{0,00125} = 3,2\%.$$

Поскольку в интервале между n_1 и n_2 соблюдается линейная зависимость между n и X , то для расчета X можно воспользоваться линейной интерполяцией:

$$X = X_1 + \frac{X_2 - X_1}{n_2 - n_1} (n - n_1) = 2,40 + \frac{4,00 - 2,40}{1,3380 - 1,3360} (1,3370 - 1,3360) = 3,20\%.$$

Задачи

Вариант 1. Для двух водных растворов этилового спирта с содержанием 75% и 96% показатели преломления n_D^{20} равны соответственно $n_1 = 1,2981$ и $n_2 = 1,3614$, а для анализируемого раствора – $n = 1,3412$. Определите концентрацию анализируемого раствора (в%). Ответ: 89%.

Вариант 2. Для построения градуировочного графика при рефрактометрическом определении содержания глицерина отмерены следующие объемы воды и глицерина и определены показатели преломления полученных смесей:

Объем воды, мл	10	8	6	4	2	0
Объем глицерина, мл	0	2	4	6	8	10
n	1,3330	1,3627	1,3915	1,4211	1,4484	1,4740

Построить градуировочный график для рефрактометрического определения содержания глицерина в вес. %, если плотность глицерина 1,26 г/см³. Определить содержание глицерина в смесях, показатель преломления которых 1,4050 и 1,4580. Ответ: C₁=51%, C₂=92%.

Вариант 3. Рассчитать молярную и удельную рефракцию раствора уксусной кислоты, если его показатель преломления равен 1,3698, а плотность раствора равна 1,0493 г/см³. Ответ: 12,93 см³/моль; 0,2155 см³/г.

Вариант 4. При рефрактометрическом определении пропилового спирта в воде приготовлены стандартные растворы, показатели рефрактометра которых имеют следующие значения:

C _{спирта} , %	0	5	10	15	20	25	30
Показания рефрактометра.	7,7	9,9	12,1	17,8	23,8	31,0	42,5

Определить по графику процентное содержание пропилового спирта в исследуемых растворах, если их показания по шкале рефрактометра равны: 11,8 и 27,5. Ответ: 9%; 23%.

Вариант 5. Рассчитать молярную и удельную рефракции раствора CCl₄, если его показатель преломления равен 1,4603, а плотность раствора – 1,604 г/см³. Сравнить молярную рефракцию с рефракцией, рассчитанной по значениям атомных рефракций и рефракций связей, используя данные из табл.5. Ответ: 26,27 см³/моль; 0,169 см³/г.

Вариант 6. При анализе водных растворов ацетона получены следующие значения показателей преломления:

C, %	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
n	1,3340	1,3410	1,3485	1,3550	1,3610

Определить процентное содержание ацетона, если n=1,3447. Ответ: 25,0%.

Вариант 7. Для рефрактометрического определения состава водно-ацетоновых растворов приготовлены стандартные растворы ацетона, показатели преломления которых соответственно равны:

C, %	10	20	30	40	50
n	1,3340	1,3410	1,3485	1,3550	1,3610

Определить процентное содержание ацетона в исследуемых растворах, показатели преломления которых равны 1,3400 и 1,3500. Ответ: 19%; 33%.

Вариант 8. Для двух водных растворов аскорбиновой кислоты с содержанием 4,44% и 6,36% найдены значения показателя преломления n_D^{20} , равные соответственно $n_1 = 1,3400$ и $n_2 = 1,3430$, а для анализируемого раствора – $n = 1,3420$. Рассчитайте содержание аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе, если величина показателя преломления чистого растворителя – воды, определенного в тех же условиях, равна 1,3330. Ответ: 5,76%

Вариант 9. Показатель преломления анализируемого водного раствора гексаметилентетрамина при 20°C найден равным 1,3890. Рассчитайте содержание в процентах гексаметилентетрамина в этом растворе, если показатели преломления двух эталонных растворов при содержании гексаметилентетрамина 30,45% и 32,7% равны 1,3870, и 1,3910 соответственно. Ответ: 31,57%.

Вариант 10. При анализе водно-этиленгликолевых смесей получены следующие данные:

Показатель преломления. n	1,3430	1,3530	1,3630	1,3736
Содержание этилен-гликоля, %	10	20	30	40

Построить градуировочный график и определить содержание этиленгликоля, если $n=1,3580$. Ответ: 25,0%.

Вариант 11. Рассчитать мольную рефракцию бромбензола, если показатель преломления $n_D^{20}=1,5197$, а плотность $d = 1,4950 \text{ г/см}^3$. Ответ: $31,91 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Вариант 12. Углеводород $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ имеет показатель преломления 1,4635 и плотность 0,8594. Сравните найденную мольную рефракцию с вычисленной по таблице 5 атомных рефракций и рефракций связей. Ответ: $R=43,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ соответствует структуре $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, где $R=46,6$.

Вариант 13. Определите молярную рефракцию глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, если показатель преломления и плотность соответственно равны 1,473 и $1,26 \text{ г/см}^3$. Сравните найденную рефракцию с вычисленной по таблице 5 атомных рефракций и рефракций связей. Ответ: $20,50 \text{ см}^3/\text{моль}$; $20,82 \text{ см}^3/\text{моль}$; $19,92 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Вариант 14. Для двух водных растворов изопропилового спирта концентраций 15% и 25% показатели преломления равны 1,3572 и 1,3800 соответственно. Определить концентрацию раствора изопропилового спирта, если его коэффициент преломления равен 1,3778. Показатель преломления чистой воды $n_0=1,3330$. Ответ: 24 %.

Вариант 15. Показатель преломления этилового спирта 86% концентрации равен 1,3481; а 45,9% концентрации – 1,3412. Определите концентрацию анализируемого раствора, если $n=1,3460$. Ответ: 75,58%.

Вариант 16. Вычислить молярную и удельную рефракции бромформа CBr_3 , если показатель преломления его 1,5924, а плотность 1,5977 г/см³. Ответ: 53,5 см³/моль.

Вариант 17. Рассчитать молярную рефракцию пентана, если показатель преломления $n^{20} = 1,3577$, а плотность $d^{20} = 0,6262$ г/см³. Сравните найденную рефракцию с вычисленной рефракцией атомов и рефракций связей (табл.5). Ответ: 25,23 см³/моль; 25,29 см³/моль; 25,30 см³/моль.

Вариант 18. Рассчитать молярную и удельную рефракции сероуглерода, если показатель преломления $n^{20} = 1,6182$, а плотность $d^{20} = 1,2631$ г/см³. Ответ: 21,09 см³/моль; 0,28 см³/г.

Вариант 19. Вычислить молярную и удельную рефракции нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, если показатель преломления $n^{20} = 1,5455$, а плотность $d^{20} = 1,2034$ г/см³. Ответ: 32,36 см³/моль; 0,26 см³/г.

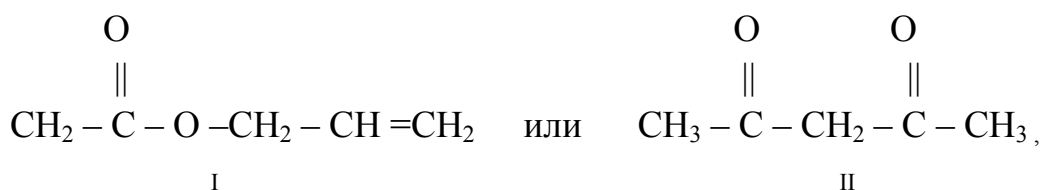
Вариант 20. Вычислить молярную и удельную рефракции пропилового спирта $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, если показатель преломления $n^{20} = 1,3832$, а плотность $d^{20} = 0,8035$ г/см³. Ответ: 17,42 см³/моль; 0,29 см³/г.

Вариант 21. Вычислить молярную и удельную рефракции пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, если показатель преломления его $n^{20} = 1,5056$, а плотность $d^{20} = 0,9831$ г/см³. Ответ: 23,86 см³/моль, 0,30 см³/г.

Вариант 22. Показатель преломления и плотность пропилового эфира хлормуравьиной кислоты ($\text{Cl-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) при 293 К соответственно равны 1,4053 и 1090 кг/м³. Определите молярную рефракцию и сопоставьте ее с рассчитанной по рефракциям атомов (табл.5). Ответ: $27,453 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $27,193 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.

Вариант 23. Определите молярную рефракцию пиррола $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, если показатель преломления 1,5034 и плотность 929 кг/м³. Сравните полученную величину с рассчитанной по рефракциям атомов (табл.5). Ответ: $21,334 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $21,140 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.

Вариант 24. Укажите структуру соединения с эмпирической формулой $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$:



если при 298 К его показатель преломления 1,4045; а плотность 928 кг/м³.
Ответ: I.

Вариант 25. Для двух водных растворов глицерина с содержанием 12 г/л и 24,3 г/л показатели преломления n равны соответственно $n_1 = 1,3690$ и $n_2 = 1,4405$, а для анализируемого раствора – $n = 1,4031$. Определите содержание глицерина (в г/л). Ответ: 1,4031 г/л.

Вариант 26. Плотность 20% раствора HCl в растворителе CH_3OH равна $0,915 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а показатель преломления $n = 1,374$. Вычислите молярную рефракцию HCl, если при 293 К плотность растворителя CH_3OH равна $0,805 \text{ кг/м}^3$; а $n = 1,329$. Ответ: $1,39 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Вариант 27. Плотность 30% раствора H_2SO_4 в H_2O равна $1,220 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а показатель преломления $n = 1,370$. Вычислите молярную рефракцию H_2SO_4 , если при 293 К плотность H_2O равна $1,00 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; а $n = 1,333$. Ответ: $1,31 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Вариант 28. Плотность 50% раствора SnCl_4 в растворителе $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ равна $1,487 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а показатель преломления $n = 1,476$. Вычислите молярную рефракцию SnCl_4 , если при 293 К плотность растворителя $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ равна $0,903 \text{ кг/м}^3$; а $n = 1,375$. Ответ: $3,28 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Вариант 29. Плотность 50% раствора CH_3COOH в растворителе C_6H_6 равна $0,947 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а показатель преломления $n = 1,434$. Вычислите молярную рефракцию CH_3COOH , если при 293 К плотность растворителя C_6H_6 равна $0,885 \text{ кг/м}^3$; а $n = 1,504$. Ответ: $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Вариант 30. Плотность 44% раствора $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в растворителе H_2O равна $1,191 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а показатель преломления $n = 1,406$. Вычислите молярную рефракцию $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, если при 293 К плотность H_2O равна $1,000 \text{ кг/м}^3$; а $n = 1,333$. Ответ: $6,84 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

ТЕМА 9. ХРОМАТОГРАФИЯ

Примеры решения задач

Пример 1. На хроматограмме имеются 3 пика разделенных компонентов смеси со следующими характеристиками (l , $\mu_{1/2}$ и h – соответственно расстояние удерживания, полуширина и высота пика):

Компонент смеси	l , мм	$\mu_{1/2}$, мм	h , мм
нео-d,l-ментол	81	3	2
d,l-ментол	97,5	4	198
изо-d,l-ментол	107	4	53,5

Рассчитайте параметры, характеризующие эффективность колонки: число теоретических тарелок n ; высоту, эквивалентную теоретической тарелке, H ; степень разделения R_s , а также массовую долю W каждого ком-

понента (методом внутренней нормализации), если длина колонки $L=3000\text{мм}$.

РЕШЕНИЕ

Степень разделения R_1 и R_2 двух пар нео-d,l-ментола и d,l – ментола рассчитываем по формуле:

$$R_s = \frac{2\Delta\tau}{\mu(1) + \mu(2)} = \frac{\Delta\tau}{\mu(1)_{1/2} + \mu(2)_{1/2}},$$

где $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ – разность времен удерживания разделяемых компонентов 1 и 2; $\mu(1)$ и $\mu(2)$ – ширина пиков; $\mu(1)_{1/2}$ и $\mu(2)_{1/2}$ – полуширина пиков. Если $R_s < 1$, то разделение неполное. При $R_s > 1$ наблюдается полное разделение двух компонентов смеси.

Заменяем время удерживания τ на расстояние удерживания l , мм.

$$R_1 = \frac{\Delta l_1}{\mu(1)_{1/2} + \mu(2)_{1/2}} = \frac{97,5 - 81}{3 + 4} = 2,36,$$

$$R_2 = \frac{\Delta l_2}{\mu(2)_{1/2} + \mu(3)_{1/2}} = \frac{107 - 97,5}{4 + 4} = 1,19.$$

Полученные значения больше единицы, следовательно, пики всех трех компонентов разделяются.

Число теоретических тарелок n рассчитываем по формуле:

$$n = 5,545 \left(\frac{\tau}{\mu_{1/2}} \right)^2,$$

заменяв время удерживания τ на расстояние удерживания l , мм.

Высоту, эквивалентную теоретической тарелке рассчитываем по формуле:

$$H = \frac{L}{n},$$

где L – длина хроматографической колонки;
 n – число теоретических тарелок.

$$\text{Для нео-d, l-ментола } n=5,545 \left(\frac{81}{3} \right)^2 = 4042; \quad H = \frac{3000}{4042} = 0,742 \text{ мм}.$$

$$\text{Для d,l-ментола } n=5,545 \left(\frac{97,5}{4} \right)^2 = 3295; \quad H = \frac{3000}{3295} = 0,910 \text{ мм}.$$

$$\text{Для изо-d,l-ментола } n=5,545 \left(\frac{107}{4} \right)^2 = 3968; \quad H = \frac{3000}{3968} = 0,756 \text{ мм}.$$

Массовую долю W каждого компонента рассчитываем, воспользовавшись методом внутренней нормализации, по формуле:

$$W_x = \frac{S_x}{\sum S_i} \cdot 100\%.$$

Сначала вычисляем площадь каждого пика.

Для нео-d, l-ментола:

$$S_1 = \mu(1)_{1/2} \cdot h_1 = 3 \cdot 2 = 6 \text{ мм}^2.$$

Для d,l-ментола:

$$S_2 = \mu(2)_{1/2} \cdot h_2 = 4 \cdot 198 = 792 \text{ мм}^2.$$

Для изо-d,l-ментола:

$$S_3 = \mu(3)_{1/2} \cdot h_3 = 4 \cdot 53,5 = 214 \text{ мм}^2.$$

Сумма площадей всех пиков равна: $\sum S_i = 6 + 792 + 214 = 1012 \text{ мм}^2$

Массовая доля в % равна:

$$\text{Для нео-d, l-ментола: } W_x = \frac{S_x}{\sum S_i} \cdot 100\% = \frac{6}{1012} \cdot 100\% = 0,59\%.$$

$$\text{Для d,l-ментола: } W_x = \frac{S_x}{\sum S_i} \cdot 100\% = \frac{792}{1012} \cdot 100\% = 78,26\%.$$

$$\text{Для изо-d,l-ментола: } W_x = \frac{S_x}{\sum S_i} \cdot 100\% = \frac{214}{1012} \cdot 100\% = 21,15\%.$$

Пример 2. Рассчитайте массовую долю (в %) этана, пропана, бутана и пентана в смеси по следующим данным, полученным при газовой хроматографии смеси:

Газ	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
Площадь пика, мм ²	5	7	5	4
K _i	0,6	0,77	1,00	1,11

РЕШЕНИЕ

Массовую долю (%) этана, пропана, бутана и пентана рассчитываем по формуле:

$$W_x = \frac{S_x \cdot k_i}{\sum S_i \cdot k_i} \cdot 100\%$$

$$\Sigma(S_i \cdot k_i) = 5 \cdot 0,6 + 7 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,0 + 4 \cdot 1,11 = 17,83 \text{ мм}^2.$$

$$W_{\text{этана, \%}} = \frac{5 \cdot 0,6}{17,83} = 16,9\%; \quad W_{\text{пропана, \%}} = \frac{7 \cdot 0,77}{17,83} = 30,2\%;$$

$$W_{\text{бутана, \%}} = \frac{5 \cdot 1,0}{17,83} = 28,03\%; \quad W_{\text{пентана, \%}} = \frac{4 \cdot 1,11}{17,83} = 24,9\%.$$

Пример 3. При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика S_{ϕ} сравнивали с площадью пика 0-ксилола S_K , который вводили в качестве стандарта. При этом были получены следующие площади пиков: для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, $S_{\text{0-ксилола}} = 25 \text{ мм}^2$, $S_{\text{фурфурола}} = 11 \text{ мм}^2$; для исследуемого образца $S_{\text{0-ксилола}} = 22 \text{ мм}^2$, $S_{\text{фурфурола}} = 18,5 \text{ мм}^2$. Определить массовую долю в (%) фурфурола в исследуемом образце.

РЕШЕНИЕ

Концентрация в смеси пропорциональна отношению площадей пиков:

$$\frac{C_{CT}}{C_x} = \frac{\left(\frac{S_{\phi}}{S_K}\right)_{CT}}{\left(\frac{S_{\phi}}{S_K}\right)_{иссл}}$$

Подставляя данные задачи, получаем:

$$\frac{25}{C_x} = \frac{\frac{11}{25}}{\frac{18,5}{22}}; \quad C_x = \frac{25 \cdot 18,5 \cdot 25}{22 \cdot 11} = 47,5\%$$

Задачи

Вариант 1. При исследовании раствора этилового спирта методом газовой хроматографии на хроматограммах получены следующие величины пиков в зависимости от концентрации раствора:

С, мг	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
-------	-----	-----	-----	-----	-----

h, мм	20	39	50	68	85
-------	----	----	----	----	----

Определить массовую долю этилового спирта в растворе ($\rho = 0,95$ г/мл), если для 0,02 мл исследуемого раствора на хроматограмме получен пик высотой 45 мм. Ответ: 3,0%.

Вариант 2. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии были получены следующие пики в зависимости от содержания:

C, мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
h, мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 мл исследуемого раствора получен пик высотой 57 мм. Определить содержание спирта в исследуемом растворе (в %), если плотность раствора $0,95$ г/см³. Ответ: 3,4%.

Вариант 3. Ширина основания хроматографического пика (μ) метанола составляет 16 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика метанола (l) составляет 8 см. Вычислить число теоретических тарелок данной колонки. Ответ: 555.

Вариант 4. Рассчитайте число теоретических тарелок n , величину ВЭТТ, степень разделения R_x и массовую долю W (%) методом внутренней нормализации при ГЖХ-разделении смеси изопропанола и н-пропанола в наполненной колонке длиной 1000 мм, если на хроматограмме получены следующие характеристики пиков разделяемых компонентов: для изопропанола $l = 17,5$, $h = 52,5$, $\mu_{1/2} = 2,5$; для н-пропанола $l = 32,5$, $h = 40$, $\mu_{1/2} = 3,75$. Ответ: для изопропанола $n = 272$, ВЭТТ = 3,68 мм, $W = 46,67\%$; для н-пропанола $n = 417$, ВЭТТ = 2,40 мм, $W = 53,33\%$; $R_x = 2,4$.

Вариант 5. На хроматограмме после ГЖХ-анализа смеси определили характеристики пиков всех трех компонентов смеси:

Компонент смеси	l , мм	$\mu_{1/2}$, мм	h , мм
Ацетон	35	4	87
Гексан	48	4	104
Бензол	58	6	164

Рассчитайте параметры, характеризующие эффективность хроматографической колонки: n , ВЭТТ. Вычислите степень разделения R_s двух пар компонентов ацетон-гексан и гексан-бензол. Определите массовую долю W (%) каждого компонента в смеси методом внутренней нормализации. Ответ: для ацетона $n = 425$, ВЭТТ = 2,35 мм, $W = 19,9\%$; для гексана $n = 3748$, ВЭТТ = 0,27 мм, $W = 23,8\%$; для бензола $n = 4143$, ВЭТТ = 0,24 мм, $W = 56,3\%$; степень разделения ацетон - гексан - 1,63; гексан - бензол - 1,0.

Вариант 6. При анализе методом парофазной ГЖХ лекарственного препарата каметон, включающего камфору и ментол, в колонках с двумя различными жидкими НФ – полярной органической фазой ПЭГ-20 М и

водным раствором NaCl – получены хроматограммы, на которых пики камфоры и ментола характеризуются:

НФ	Ментол		Камфора	
	l, мм	$\mu_{1/2}$, мм	l, мм	$\mu_{1/2}$, мм
ПЭГ -20 М	12	1,5	10	0,75
Вода – NaCl	31	10	8	2

Рассчитайте степень разделения R_s ментола и камфоры на обеих НФ. Сделайте вывод о том, на какой НФ компоненты смеси разделяются полностью. Ответ: для ПЭГ -20 М $R_s = 0,88$; для водно-солевой фазы $R_s = 1,91$. Пики разделяются полностью на водно-солевой фазе, так как $R_s > 1$

Вариант 7. Ширина основания хроматографического пика азота составляет 12 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика азота составляет 14 см. Вычислить число теоретических тарелок в данной колонке. Ответ: 3015.

Вариант 8. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Газ	S , мм ²	k
Этанол	3524	0,64
Бензол	13	0,58

Ответ: 99,74%, 0,26%.

Вариант 9. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Газ	S , мм ²	k
Метан	207	1,23
Этан	4	1,15

Ответ: 99,8%, 0,2%.

Вариант 10. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определите массовую долю (%) непрореагировавшего толуола, если было взято 25,16 г толуола и 1,28 г этилбензола. На хроматограмме площадь пика толуола составила 80 мм², $k = 0,79$; площадь пика этилбензола 109 мм², $k = 0,82$. Ответ: 3,60%.

Вариант 11. При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика S_f сравнивали с площадью пика оксилола S_k , который вводили в качестве стандарта. При этом были получены следующие площади пиков: для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, $S_{\text{о-ксилола}} = 35$ мм², $S_{\text{фурфурола}} = 21$ мм²; для исследуемого образца $S_{\text{о-ксилола}} = 32$ мм², $S_{\text{фурфурола}} = 25$ мм². Определить массовую до-

лю (%) фурфурола в исследуемом образце. Принять k равным единице для обоих компонентов. Ответ: 32,55%.

Вариант 12. Рассчитайте степень разделения R_s углеводородов C_5H_{12} и C_6H_{14} и массовую долю (в %) каждого компонента в смеси (методом внутренней нормализации), если характеристики пиков А и В на хроматограмме следующие:

Углеводород	l , мм	h , мм	$\mu_{1/2}$, мм
C_5H_{12}	68,9	6	70
C_6H_{14}	98,5	4,5	120

Ответ: 43,75%; 56,25%.

Вариант 13. Для определения углеродсодержащих примесей в сере навеску серы массой 10,0 г обработали кислородом при $800^{\circ}C$, полученную CO_2 пропустили через хроматографическую колонку. Площадь пика на хроматограмме оказалась равной 866 мм^2 . На основе результатов анализа стандартных растворов рассчитали градуировочный коэффициент $K_{CO_2} = 1,01 \cdot 10^{-6}$ моль/ мм^2 . Определить массовую долю (%) углерода в сере. Ответ: 0,105%.

Вариант 14. При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика S_f сравнивали с площадью пика 0 -ксилола S_k , который вводили в качестве стандарта. При этом были получены следующие площади пиков: для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, $S_{0\text{-ксилола}} = 28 \text{ мм}^2$, $S_{\text{фурфурола}} = 15 \text{ мм}^2$; для исследуемого образца $S_{0\text{-ксилола}} = 24 \text{ мм}^2$, $S_{\text{фурфурола}} = 19,5 \text{ мм}^2$. Определить массовую долю (%) фурфурола в исследуемом образце. Принять k равным единице для обоих компонентов. Ответ: 37,92%.

Вариант 15. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Газ	S , мм^2	k
Динитробензол	305	1,22
Нитробензол	12	1,07

Ответ: 96,67 %, 3,33 %.

Вариант 16. Навеску серы массой 5,0 г обработали кислородом при $800^{\circ}C$, полученную CO_2 пропустили через хроматографическую колонку. Площадь пика на хроматограмме оказалась равной 4660 мм^2 . На основе результатов анализа стандартных растворов рассчитали градуировочный коэффициент $K_{CO_2} = 1,01 \cdot 10^{-6}$ моль/ мм^2 . Определить массовую долю (%) углерода в сере. Ответ: 1,13%.

Вариант 17. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Газ	S, мм ²	k
Этилацетат	305	0,79
Этанол	12	0,64

Ответ: 96,9%, 3,1%.

Вариант 18. Для определения углеродсодержащих примесей в сере навеску серы массой 1,0 г обработали кислородом при 800⁰С, полученную СО₂ пропустили через хроматографическую колонку. Площадь пика на хроматограмме оказалась равной 82,5 мм². На основе результатов анализа стандартных растворов рассчитали градуировочный коэффициент K_{СО₂} = 1,01·10⁻⁶ моль/мм². Определить массовую долю (%) углерода в сере. Ответ: 0,1%.

Вариант 19. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Газ	S, мм ²	k
Бензол	20,6	0,78
Толуол	22,9	0,79
Этилбензол	30,5	0,82
Кумол	16,7	0,84

Ответ: 21,98%; 24,72%; 34,17%; 19,16%.

Вариант 20. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Газ	S, мм ²	k
0-Ксилол	16,7	0,84
m-Ксилол	20,3	0,81
n-Ксилол	8,5	0,81
Этилбензол	30,4	0,82

Ответ: 22,52%; 26,40%; 11,05%; 40,03%.

Вариант 21. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Газ	S, мм ²	k
Бензол	85	1,0
Гексан	27	1,1
Пропилен	34	1,1
Этанол	11	1,8

Ответ: 49,45%; 17,28%; 21,75%; 11,52%.

Вариант 22. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определите массовую долю (%) непрореагировавшего толуола, если было взято 12,75 г толуола и 1,25 г этилбензола. На хроматограмме площадь пика толуола составила 307 мм^2 , $k=1,01$; площадь пика этилбензола 352 мм^2 , $k=1,02$. Ответ: 8,47%.

Вариант 23. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определите массовую долю (%) непрореагировавшего толуола, если было взято 15,26 г толуола и 1,09 г этилбензола. На хроматограмме площадь пика толуола составила 108 мм^2 , $k=0,79$; площадь пика этилбензола 158 мм^2 , $k=0,82$. Ответ: 4,70%.

Вариант 24. Методом газовой хроматографии определили цис-1,2-дихлорэтилен в винилиденхлориде, используя толуол в качестве внутреннего стандарта, и получили следующие данные для градуировочного графика:

$S_x / S_{\text{тол}}$	0,72	0,90	1,08	1,28
$\omega, \%$	0,5	1,0	1,5	2,0

Рассчитайте массовую долю (%) цис-1,2-дихлорэтилена в исследуемом образце по следующим данным о пиках определяемого и стандартного вещества (принять $k = 1$):

Пик	Основание	Высота
Цис-1,2-дихлорэтилен	18	35
Толуол	15	52

Ответ: 0,75%.

Вариант 25. Методом газовой хроматографии определили цис-1,2-дихлорэтилен в винилиденхлориде, используя толуол в качестве внутреннего стандарта, и получили следующие данные для градуировочного графика:

$S_x / S_{\text{тол}}$	0,72	0,90	1,08	1,28
$\omega, \%$	0,5	1,0	1,5	2,0

Рассчитайте массовую долю (%) цис-1,2-дихлорэтилена в исследуемом образце по следующим данным о пиках определяемого и стандартного вещества (принять $k = 1$):

Пик	Основание	Высота
Цис-1,2-дихлорэтилен	14	42
Толуол	18	45

Ответ: 2,25%

Вариант 26. Методом газовой хроматографии определили цис-1,2-дихлорэтилен в винилиденхлориде, используя толуол в качестве внутреннего стандарта, и получили следующие данные для градуировочного графика:

$S_x / S_{\text{тол}}$	0,72	0,90	1,08	1,28
$\omega, \%$	0,5	1,0	1,5	2,0

Рассчитайте массовую долю (%) цис-1,2-дихлорэтилена в исследуемом образце по следующим данным о пиках определяемого и стандартного вещества (принять $k = 1$):

Пик	Основание	Высота
Цис-1,2-дихлорэтилен	12	60
Толуол	15	50

Ответ: 1,30%

Вариант 27. При газожидкостном хроматографическом анализе Авита (10% масляного раствора смеси витаминов А и Е) на хроматограмме зафиксировали 6 пиков (пики 1 и 6 относятся к витаминам А и Е; пики 2-5 – к примесям) со следующими показателями:

№/№ пика	1	2	3	4	5	6
h	78	4	5	10	3	137
$\mu_{1/2}$	2,5	4	2	2	2	2,5

Рассчитайте методом внутренней нормализации массовую долю (%) витаминов А и Е, а также суммы примесей в препарате, если 90% массы препарата составляет масляная основа, а 10% массы – сумма обоих витаминов и примесей. Ответ: витамин А -3,31 %, витамин Е -5,81%, сумма примесей – 0,88%.

Вариант 28. На хроматографической колонке провели разделение смеси, включающей α -токоферилацетат и изофитол. Полученные пики характеризуются следующими параметрами:

Вещество	$l, \text{мм}$	$\mu_{1/2}, \text{мм}$
α -токоферилацетат	153	2,5
изофитол	61	1

Охарактеризуйте эффективность хроматографической колонки, рассчитав число теоретических тарелок n и величину, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ). Ответ: по α -токоферилацетату $n=20768$, ВЭТТ=0,96 мм; по изофитолу $n=20633$, ВЭТТ=0,97 мм.

Вариант 29. При хроматографировании смеси витамина Е, сквалана, себацината и цетилпальмитата получены следующие характеристики пиков на хроматограмме:

Компонент смеси	l , мм	h , мм	$\mu_{1/2}$, мм
Сквалан	19	177	1
Себацинат	26	179	1
Витамин Е	62	185	1,8
Цетилпальмитат	93	160	2,4

Рассчитайте степень разделения R_s сквалана, себацината и цетилпальмитата с витамином Е и массовую долю ω (в %) каждого компонента в смеси (методом внутренней нормализации). Ответ: сквалан: $R_s = 15,4$; $\omega = 16,5\%$; себацинат: $R_s = 12,9$; $\omega = 16,68\%$; цетилпальминат: $R_s = 7,4$; $\omega = 35,19\%$; витамин Е: $\omega = 31,03\%$.

Вариант 30. Провели разделение смеси, включающей этанол и метанол. Получили следующие характеристики пиков на хроматограмме:

Вещество	l , мм	$\mu_{1/2}$, мм
Этанол	61	1
Метанол	153	2,5

Рассчитайте число теоретических тарелок n и величину H , эквивалентную теоретической тарелке, если длина колонки $L = 20000$ мм. Ответ: 20633; $n = 20768$; $H = 0,97$ мм; 0,96 мм.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Методические указания к выполнению работы.....	3
Тема 1. Химическая термодинамика.....	4
Решение типовых задач.....	4
Задачи.....	4
Тема 2. Второй закон термодинамики.....	5
Решение типовых задач.....	5
Задачи.....	8
Тема 3. Электродвижущие силы гальванических элементов. Электродные потенциалы. Потенциометрия.....	10
Решение типовых задач.....	10
Задачи.....	13
Тема 4. Электропроводность растворов. Кондуктометрия.....	19
Решение типовых задач.....	19
Задачи.....	23
Тема 5. Коллоидная химия.....	28
Решение типовых задач.....	28
Задачи.....	30
Тема 6. Полярография.....	31
Решение типовых задач.....	31
Задачи.....	34
Тема 7. Фотометрический и атомно-абсорбционный спектральный анализ.....	39
Решение типовых задач.....	39
Задачи.....	42
Тема 8. Рефрактометрия.....	48
Решение типовых задач.....	48
Задачи.....	50
Тема 9. Хроматография.....	54
Решение типовых задач.....	54
Задачи.....	57