



**Пример заданий письменного кандидатского экзамена ИХ СО
РАН
по специальности «Аналитическая химия»**

Задание 1.

1. Что такое осаждаемая и весовая формы. Кратко сформулируйте требования к весовой форме в гравиметрии.
2. Одним из способов определения содержания галогенид-ионов является осаждение их в виде AgX с последующим высушиванием осадка. Навески образца составили: 0.6128, 0.5290, 0.7024, 0.5019, 0.6050 г. Соответствующие массы весовых форм равны: 0.3040, 0.2600, 0.3480, 0.2470, 0.2970 г. Считая на хлорид, рассчитайте массовую долю галогенида в образце.
3. По данным объемного анализа из 6 титрований содержание хлорид-ионов составляет 0.212 ± 0.002 . Различаются ли значимо данные объемного и весового анализа из п. 2? Ответ обосновать.

Решение:

<i>Навеска пробы, г</i>	<i>Массы весовых форм, г</i>	<i>Масса хлорида, г</i>	<i>Массовая доля хлорида</i>
0.6128	0.3040	0.075	0.123
0.5290	0.2600	0.064	0.121
0.7024	0.3480	0.086	0.122
0.5019	0.2470	0.061	0.121
0.6050	0.2970	0.073	0.121

Средняя массовая доля хлорида по результатам весового анализа 0.122

$$t=2.78 (f=4, P=0.95)$$

$$S=0.002$$

$$n=5$$

Доверительный интервал

Результат анализа можно записать как $C=0.122 \pm 0.002$

Таким образом, массовая доля хлорида по результатам весового анализа 0.122 ± 0.002

Массовая доля хлорида по данным объемного анализа 0.212 ± 0.002

Из данных объемного анализа $=$, тогда $— 2.45 = 0.0019$

Сравнение двух результатов проводим с использованием t-критерия:

$$t_{\text{эксн}} = |C_{\text{ср1}} - C_{\text{ср2}}| \cdot (n_1 n_2)^{1/2} / S_0 (n_1 + n_2)^{1/2}, \text{ где:}$$

$S_0^2 = ((n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2) / (n_1 + n_2 - 2)$; где S_1 и S_2 - стандартные отклонения для двух результатов, n_1 и n_2 - соответствующее число параллельных.

$$t_{\text{эксн.}} = 0.1 \cdot (5 \cdot 6)^{0.5} / 0.002 \cdot 3.32 = 0.1 \cdot 5.4 / 0.0066 = 82; t_{\text{теор.}} = 2.26$$

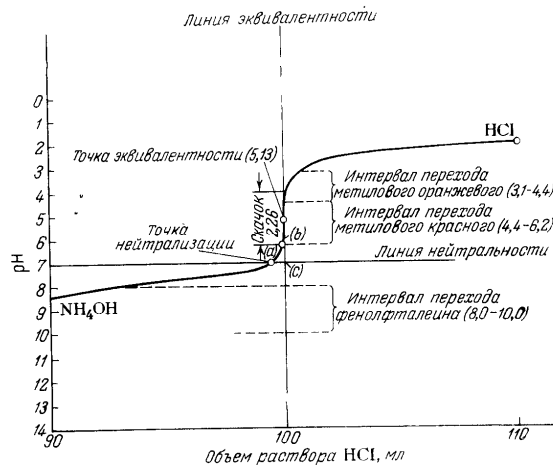
Т.к. $t_{\text{эксн.}} > t_{\text{теор.}}$, то различие между результатами значимо

Задание 2.

1. Дайте определение рН. Как определить (рассчитать, измерить) рН в точке эквивалентности?
2. Изобразите кривую титрования 0.1 М NH_3 раствором 0.1 М HCl (качественно).
3. Рассчитайте рН раствора при титровании 0.1 М NH_3 раствором 0.1 М HCl при $D = 0, 0.4, 0.95, 1.0, 1.10$ ($D = n_{HCl} / n_{NH_3}$, $pK_b(NH_3) = 4.75$).

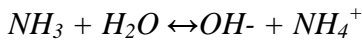
Решение:

2.



Кривая нейтрализации 0,1 М раствора аммиака 0,1 М раствором HCl.

3.



$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [NH_4^+]}{[NH_4OH]} \quad [OH^-] = \frac{K_b \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^+]} = K_b \cdot (1-D)/D$$

$$D=0. \quad [OH^-] = (K_b \cdot [NH_3])^{0.5} \quad pH = 14 - 0.5(pK_b - \lg C_b) = 14 - 0.5 \cdot (4.75 + 1) = 11.125$$

При добавлении соляной кислоты: $[OH^-] = K_b \cdot [NH_4OH]/[NH_4^+] = K_b \cdot (1-D)/D$

$$D=0.4 \quad D=0.95 \quad pH = 14 - pK_b + \lg \frac{(1-D)}{D}$$

$$D=1.0 \quad pH = 0.5 \cdot (pK_w - pK_b - \lg(C_{HCl}/2))$$

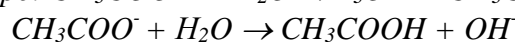
$$D=1.1 \quad pH = -\lg(C_{HCl} \cdot 0.01/20.1)$$

D	Состав раствора	pH
0	NH ₄ OH, H ₂ O	11.12
0.40	NH ₄ OH, NH ₄ ⁺	9.43
0.95	NH ₄ OH, NH ₄ ⁺	7.93
1.0	NH ₄ ⁺ , H ₂ O	5.42
1.1	NH ₄ ⁺ , HCl	3.30

Задание 3.

1. Что такое буферный раствор. Какова область применения буферных растворов?
2. Дайте определение понятию буферная емкость.
3. Рассчитайте массу навески NaOH, которую нужно добавить к 500 мл 0,100 М раствора уксусной кислоты, чтобы pH раствора стал равен 4,50. (pK_a(CH₃COOH) = 4,75).

Решение



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad [H^+] = \frac{K_a [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad pH = pK_a + p[CH_3COOH] - p[CH_3COO^-]$$

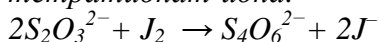
$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{10^{pH - pK_a}}{1} = 10^{-0.25}; \quad x = 0.036M; \quad V = 500 \text{ мл}; \quad m = 0.72 \text{ г}$$

Задание 4.

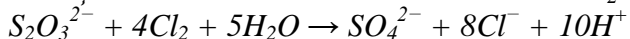
1. Что такое метод иодометрии? Какие варианты применения иодометрии вы знаете?
2. Запишите и уравняйте реакцию взаимодействия растворов иода с тиосульфат-ионом ($S_2O_3^{2-}$). Как реагируют с раствором тиосульфата натрия другие галогены?
3. 100 мл. раствора, содержащего смесь сульфата и сульфита щелочного металла (общее содержание серы 62.00 мг), титруют 0.0500 М раствором иода в KI. До скачка потенциала пошло 10.00 мл раствора I_2 . Рассчитайте концентрации сульфата и сульфита в исходном растворе. Объясните методику, укажите возможную область рН.

Решение:

2. Реакция тиосульфат-иона с иодом протекает количественно с образованием тетрагидрат-иона.



Реакции с более сильными окислителями Cl_2 и Br_2 протекают по другому:



Протекание этих реакций сильно зависит от концентраций и соотношения реагентов.

3. В смеси сульфата и сульфита натрия с иодом взаимодействует только сульфит.



m (2-экв) $I_2 = m$ (2-экв) SO_3^{2-} ; $0.05 \cdot 0.01 = 0.0005 \text{ M } SO_3^{2-} = 0.040 \text{ г } SO_3^{2-}$, что в пересчете на серу составляет **0.016 г S**.

Тогда на долю сульфата приходится **0.046 г S**, что соответствует **0.138 г сульфата**.

Таким образом, в исходном растворе содержание сульфита **0.040 г**, сульфата – **0.138 г**.

рН раствора будет < 7 , т.к. в результате реакции образуется сильная иодистоводородная кислота.

Задание 5.

1. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера. От чего зависит коэффициент экстинкции вещества ϵ ?
2. Рассчитайте рН 0.1 М раствора слабой кислоты НА если $pK_A = 5.0$.
3. Слабую кислоту НА ($C_A = 0.1 \text{ M}$, $pK_A = 6.0$) титруют раствором NaOH в присутствии индикатора НВ ($C_B = 10^{-4} \text{ M}$, $pK_B = 7.0$). Известно, что $\epsilon_A = \epsilon_{НА} = 0$, $\epsilon_B = 2000$, $\epsilon_{НВ} = 5000$, $l = 1 \text{ см}$. Как изменится оптическая плотность при прохождении точки эквивалентности (т.е. при изменении $n_{NaOH} / n_{НА}$ от 0.9 до 1.1)? Разбавлением пренебречь.

Решение. Поскольку $C_B \ll C_A$, то можно принять, что рН раствора будет определяться только положением равновесия (концентрациями форм) в системе $A^- + НА$. Величина $x = n_{NaOH} / n_{НА} = ([A^-] + [OH^-]) / C_A$. В условиях задачи $[OH^-] \ll [A^-]$. Из уравнения материального баланса $C_A = [НА] + [A^-]$ и константы протонирования $K = [НА] / [A^-][H^+]$ следует, что $x = 0.99$ соответствует $[НА] / [A^-] = 0.0101$ и $[H^+] = 10^{-8.00}$. Доли форм индикатора равны $a_{НВ} = 10^{7.00} \cdot 10^{-8.00} / (1 + 10^{7.00} \cdot 10^{-8.00}) = 0.0909$ и $a_B = 0.909$. Таким образом, $\epsilon^* = 0.0909 \cdot 5000 + 0.909 \cdot 2000 =$

2270, а оптическая плотность $D_{0,99} = \varepsilon^* \cdot C_B \cdot l = 0,227$. После точки эквивалентности рН определяется избыточной щелочью, т. е. $x = 1,01$ соответствует $[OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-3}$ или $[H^+] = 1,00 \cdot 10^{-11}$ М. В этих условиях $a_{H^+} = 0$, $a_B = 1,00$, $\varepsilon^* = 2000$, $D_{1,01} = 0,200$. Следовательно, $D_{1,01} - D_{0,99} = 0,027$.

Задание 6.

1. Какие из растворителей — бензол, CCl_4 , этиловый спирт, н-бутанол, ацетон, пиридин, гексан, толуол — можно использовать для съемки спектров в УФ области?
2. Наличие каких полос можно ожидать в спектре водно-ацетонового раствора, содержащего иодидные комплексы меди(I) CuI_2^- в избытке KI?
3. Чему равна концентрация C_M , если оптическая плотность раствора равна 0.500 ± 0.005 , $l = 1$ см? Определение проводят при $C_X = 0.200$ М. Известно, что в растворе присутствует катион металла и комплекс MX с константой устойчивости $\beta_1 = 10$. Коэффициенты экстинкции равны $\varepsilon_0 = 1.00 \cdot 10^3$, $\varepsilon_1 = 2.00 \cdot 10^3$ и определены с относительной погрешностью 1 % каждый. Оцените ошибку C_M .

Задание 7.

1. Что такое мембранный электрод? Опишите механизм возникновения мембранного потенциала и приведите пример такого электрода. От чего зависит потенциал этого электрода?
2. Что такое мешающий ион. Приведите уравнение Никольского. Что оно означает?
3. Содержание F^- -ионов в пробе объемом 100,0 мл определяли с помощью F^- -селективного электрода с твердой мембраной на основе LaF_3 . При добавлении к пробе 1,0 мл стандартного $1,00 \cdot 10^{-2}$ М раствора KF потенциал электрода изменился на -16,0 мВ. Рассчитать содержание F-ионов в анализируемой пробе (в М), если известно, что проба не содержит мешающих ионов.

Решение:

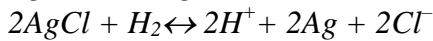
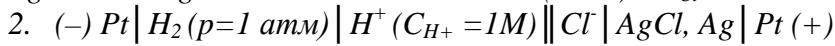
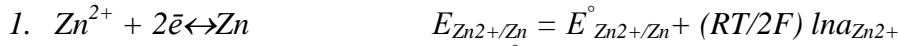
1. Потенциал ионоселективного (мембранного) электрода в общем виде описывается выражением $E_{ИСЭ} = E_M^\circ + (RT/zF) \ln a_i$.
2. $E_{ИСЭ} = E_M^\circ + (RT/zF) \ln [a_i + \sum k_{ij}^{nom} (a_j)^{Z_i/Z_j}]$,
где k_{ij}^{nom} — потенциометрический коэффициент селективности электрода.
3. Потенциал ионоселективного (мембранного) электрода в общем виде описывается выражением $E_{ИСЭ} = E_M^\circ + (RT/zF) \ln a_i$, в данном случае:
 $E_{ИСЭ} = E_M^\circ - 0,059 \lg a_F$
 $E_1 = E_M^\circ - 0,059 \lg C_x$
 $E_2 = E_M^\circ - 0,059 \lg (C_x + 1 \cdot 10^{-4})$
 $E_2 - E_1 = -0,016 = -0,059 \lg C_x + 0,059 \lg (C_x + 1 \cdot 10^{-4})$
 $C_x = 1,16 \cdot 10^{-4}$

Задание 8.

1. Что такое электроды первого и второго рода? Приведите пример таких электродов и запишите для них потенциал-определяющие реакции.
2. Составьте электрохимическую цепь из водородного ($p_{H_2}=1$ атм, $C_{H^+}=1$ М) и стандартного хлорсеребряного электрода. Запишите уравнения полуреакций и суммарной реакции, протекающих в цепи. Что является катодом и анодом в данном гальваническом элементе? Определите ЭДС гальванического элемента.

3. ЭДС в цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода ($Q + 2H^+ + 2e = QH_2$), погруженного в раствор с рН 2,15, равна 0,330 В. При замене раствора, в который помещен хингидронный электрод, другим раствором, ЭДС становится равной 0,212 В. Найдите рН второго раствора.

Решение:



$$E = E_k - E_a = 0,222 - 0 = 0,222 \text{ В}$$

3. Для гальванического элемента



$$E = E_{x_2} - E_{к.э.} \quad E_{к.э.} = const = 0,244$$

$$E_{x_2} = E^\circ_{x_2^+} + (RT/2F) \ln a_{H^+}^2 = E^\circ_{x_2^+} - 0,059 \text{ рН} \quad \text{поэтому}$$

$$E_1 = 0,33 = E_{x_2} - E_{к.э.} = E^\circ_{x_2^+} - 0,059 \times 2,15 - 0,244$$

$$E_2 = 0,212 = E_{x_2} - E_{к.э.} = E^\circ_{x_2^+} - 0,059 \times \text{рН}_2 - 0,244$$

$$0,118 = 0,059(\text{рН}_2 - 2,15)$$

$$\text{рН}_2 = 4,15$$