

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Планы семинарских занятий
для студентов 2 курса дневного
отделения химического факультета



Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2004

Планы семинарских занятий подготовлены
кафедрой аналитической химии

Утверждено учебно-методической
комиссией химического факультета
14 сентября 2004 г.

Составители Л. К. Неудачина,
А. Л. Подкорытов

*Подготовлено при поддержке гранта REC-005, EK-005-XI
Американского фонда гражданских исследований и развития
для независимых государств бывшего Советского Союза (CRDF)*

От составителей

Основная цель семинарских занятий – развитие у студентов умения решать расчетные задачи по аналитической химии. Она может быть достигнута только посредством привлечения теоретических знаний по всем разделам курса. Поэтому при подготовке к семинару студент должен сначала изучить теоретические вопросы, сформулированные в первой части плана каждого семинара, а затем решить тренировочные задачи, приведенные во второй части плана семинара. Знаком «*» отмечены задачи повышенной сложности. Список рекомендуемой литературы приводится к каждому семинару отдельно.

Тема 1

НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Семинар 1. Аммиачно-фосфатный метод качественного анализа

1. Свойства некоторых групп неорганических соединений, применяемых для разделения и идентификации следующих ионов: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} .

1.1. Свойства оксидов, гидроксидов: окраска, растворимость в воде, кислотах, щелочах, аммиаке.

1.2. Свойства сульфатов и хлоридов: растворимость в воде, кислотах и щелочах.

1.3. Свойства фосфатов: растворимость в воде, кислотах, щелочах, аммиаке.

1.4. Свойства сульфидов: окраска, растворимость в воде, кислотах, щелочах, полисульфидах, аммиаке.

1.5. Свойства карбонатов: растворимость в кислотах, воде.

2. Основные приемы и методы качественного анализа. Свойства веществ, ионов, элементов, используемые для целей качественного анализа. Аналитические эффекты. Предел обнаружения аналитических реакций.

3. Реакции групповые и специфические. Избирательность и селективность. Реагенты групповые и специфические.

4. Основные типы реакций, используемые для качественного обнаружения.

5. Образование труднорастворимых осадков как один из важнейших приемов качественного анализа.

6. Наиболее распространенные схемы качественного химического анализа: аммиачно-фосфатная, кислотно-основная и сероводородная. Классификация катионов, групповые реагенты, преимущества и недостатки каждой из схем.

7. Аммиачно-фосфатный метод качественного анализа:

7.1. Классификация катионов.

7.2. Характеристика аналитических групп и групповых реагентов.

7.3. Схема анализа смеси катионов.

7.4. Особенности обнаружения отдельных катионов в сложных смесях.

Тренировочные задачи

Предложить схему качественного анализа смеси сухих солей:

- а) NaCl , CrCl_3 , FeCl_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 ;
- б) NH_4NO_3 , CuSO_4 , CdSO_4 , MnCl_2 , BaCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$;
- в) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , FeCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , SrCl_2 , FeSO_4 ;
- г) KNO_3 , MgCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, SrCl_2 , MnSO_4 , FeCl_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 ;
- д)* KCl , NH_4Cl , MgCl_2 , BaCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , NiCl_2 , SnCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 ;
- е)* $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KCl , NaNO_3 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoSO_4 , AlCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CuSO_4 , MnSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Список литературы

Крецков А. П. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа. М., 1979. Гл. 2. С. 37–94.

Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М., 1973.

Шварев В. С. Качественные реакции элементов I–V групп Периодической системы полумикрометодом: Метод. указания по аналит. химии для студентов хим. фак. Свердловск, 1983.

Шварев В. С. Качественные реакции элементов V–VII групп Периодической системы полумикрометодом: Метод. указания по аналит. химии для студентов хим. фак. Свердловск, 1983.

Барковский В. Ф., Шварев В. С. Использование труднорастворимых соединений для разделения катионов: Метод. указания по аналит. химии. Свердловск, 1979.

Семинар 2. Особенности идентификации анионов.

Качественный анализ сложных объектов

1. Качественное обнаружение анионов.

1.1. Классификация анионов.

1.2. Характеристика отдельных групп анионов.

1.3. Схема анализа смеси анионов.

2. Качественный анализ смеси сухих солей, сплавов и природных объектов.

Тренировочные задачи

Предложить схему качественного анализа следующих объектов:

- а) NaNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KCl , K_2CO_3 , KNO_3 ;
- б) KBr , NaCl , KI , CaCO_3 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- в) Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 , Na_2S ;
- г) CuO , ZnO , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ;
- д)* Fe_2O_3 , NiO , CdO , PbO , ZnO , MnO_2 ;

е)* сплава на основе меди, содержащего примеси никеля, кобальта, железа, хрома, цинка, свинца и олова.

Список литературы

Крецков А. П. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа. М., 1979. Гл. 3.

Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М., 1973.

Шварев В. С. Качественные реакции элементов I–V групп Периодической системы полумикрометодом: Метод. указания по аналит. химии для студентов хим. фак. Свердловск, 1983.

Шварев В. С. Качественные реакции элементов V–VII групп Периодической системы полумикрометодом: Метод. указания по аналит. химии для студентов хим. фак. Свердловск, 1983.

Барковский В. Ф., Шварев В. С. Использование труднорастворимых соединений для разделения катионов: Метод. указания по аналит. химии. Свердловск, 1979.

Великанова Т. В. Качественный анализ. Обнаружение анионов полумикрометодом: Метод. указания. Свердловск, 1981.

Тема 2

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Семинар 3. Обработка результатов количественного анализа

1. Классификация погрешностей. Систематические и случайные погрешности. Промахи (выбросы). Способы выражения погрешностей: абсолютные и относительные погрешности.
2. Систематические погрешности. Источники появления систематических погрешностей. Правильность результатов анализа. Способы установления правильности.

3. Оценка истинного значения с помощью среднего, медианы.

4. Случайные погрешности. Оценка случайной погрешности с помощью стандартного отклонения (среднеквадратичной погрешности), размаха варьирования.

5. Обработка результатов анализа при малом числе измерений. Вычисление среднего, стандартного отклонения, доверительных интервалов. Обнаружение и исключение промахов.

6. Обработка результатов нескольких серий измерений. Сравнение дисперсий, средних, а также среднего с истинным значением (или с принятым опорным значением).

7. Распространение погрешностей на вычисления.

Тренировочные задачи

1. При анализе горной породы на содержание диоксида кремния найдено (в массовых долях, %): 36,70; 38,71; 38,90; 38,62; 38,74. Найти среднее, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего при $P = 0,95$; 0,99; 0,997. Оценить наличие промахов.

2. При определении меди в латуни двумя методами получены следующие результаты (в массовых долях, %):

метод I: 12,29; 12,24; 12,48; 12,20;

метод II: 12,25; 12,22; 12,18; 12,24.

Проведите полную математическую обработку результатов каждой выборки (оцените промахи, стандартное отклонение, доверительный интервал). Сравните воспроизводимости двух методов ($\alpha = 0,95$). Можно ли объединить выборки с целью расчета общего среднего значения?

3. Одиннадцать студентов одной группы определили массу тигля, которая оказалась равной 18,2463 г со стандартным отклонением 0,0003 г, в то время как восемь студентов другой группы нашли, что средняя масса тигля равна 18,2466 г с тем же стандартным отклонением. Имеется ли значимое различие в результатах, найденных двумя группами студентов?

4. Для проверки качества работы заводской лаборатории предложили выполнить два параллельных анализа чистой бензойной кислоты (% С = 68,74; % Н = 4,953). Допускается, что относительное стандартное отклонение использованного метода составляет $Sr \rightarrow \sigma r = 0,4\%$ для углерода и 0,6 % для водорода. Средние полученных результатов были равны: % С = 68,5 и % Н = 4,88. Указывают ли полученные данные на наличие систематической погрешности в любом из определений при доверительной вероятности 95 %?

5*. Производство дихлорбутадиена из хлорбутадиена является непрерывным процессом. При этом всегда образуется небольшое количество (нежелательное) трихлорбутена. Длительный производственный опыт показал, что средний выход трихлорбутена составляет 1,6 %. В технологические условия введены некоторые изменения и после этого проведен анализ шести проб, взятых с интервалами в 5 часов. Получены следующие результаты (%): 1,46; 1,62; 1,37; 1,71; 1,52; 1,40. Привели ли изменения в технологических условиях к реальному изменению содержания трихлорбутена в продукте?

Список литературы

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. М., 1979. Т. 1, гл. 4. С. 54–103.

Петтерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение: В 2 т. М., 1978. Т. 1, гл. 2. С. 22–55.

Шварев В. С. Оценка результатов химического анализа: Метод. указания. Свердловск, 1983.

Шварев В. С. Элементарный дисперсионный анализ: Метод. указания. Свердловск, 1983.

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., 1984. С. 5–9, 145–171.

Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В 2 т. М., 1990. Т. 1, гл. 3. С. 51–73.

Тема 3 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Семинар 4. Равновесия в водных растворах сильных кислот и оснований

1. Способы выражения концентрации растворов: массовая доля, молярность, нормальность. Переход от одного способа выражения концентрации к другому. Вычисление концентрации при разбавлении и смешении растворов.

2. Протолитическое (кислотно-основное) равновесие в водных растворах. Ионное произведение воды. pH водных растворов. Вычисление pH раствора по известной концентрации ионов водорода и обратный пересчет.

3. Сильные и слабые протолиты. Вычисление ионной силы раствора. Связь между ионной силой раствора и коэффициентами активности ионов.

4. Вычисление pH и концентрации ионов водорода в растворах сильных кислот и оснований. Выбор способа расчета в зависимости от концентрации кислоты и основания, обоснование необходимости учета диссоциации воды, ионной силы раствора. Проверка расчетов по уравнениям материального баланса и электронейтральности.

Тренировочные задачи

1. Рассчитать концентрацию ионов водорода в следующих растворах: pH = 6,37; pOH = 6,37; [OH⁻] = 5 · 10⁻⁵ моль/л; pH = 11,22; pOH = 12,19.

2. Вычислить pH растворов хлороводородной кислоты в растворе с массовой долей (%) HCl, равной: 0,0452; 0,1; 2,5.

3. Рассчитать pH следующих растворов: 0,01 моль/л HCl; 10⁻⁸ моль/л HCl; 0,0452 моль/л HCl; 0,01 моль/л NaOH; 2 · 10⁻⁷ моль/л Ba(OH)₂.

4. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH в растворе, полученном смешением: а) 40 мл 0,015 моль/л HCl и 40 мл H₂O; б) 40 мл 0,015 моль/л HCl и 30 мл 0,02 моль/л NaOH; в) 50 мл

0,1 моль/л HCl и 35 мл 0,1 моль/л KOH; г) 75 мл 0,02 моль/л HCl и 175 мл 0,01 моль/л KOH.

5. Рассчитать активность ионов водорода и pH_a в 0,01 моль/л растворе хлороводородной кислоты в присутствии: а) 0,05 моль/л сульфата натрия; б) 0,01 моль/л хлорида алюминия.

Список литературы

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. М., 1979. Т. 1. Гл. 3. С. 37–38; Гл. 7. С. 176–184; Гл. 9. С. 217–218.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение: В 2 т. М., 1978. Т. 1. Гл. 3. С. 58–71; Гл. 4. С. 99–109.

Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В 2 т. М., 1990. Т. 1. Гл. 2. С. 37–50; Гл. 4. С. 74–75; Гл. 5. С. 85–93; Гл. 6. С. 94–96.

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., 1984. С. 27–28, 40–43.

Шварев В. С., Неудачина Л. К. Равновесия в гомогенных системах: Метод. указания по решению задач, связанных с расчетом ионных равновесий. Свердловск, 1985.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.

Семинар 5. Равновесия в водных растворах слабых кислот и оснований

1. Ионизация и диссоциация слабых кислот и оснований в водных растворах. Сопряженные пары кислота – основание. Соотношение между константами ионизации кислоты и сопряженного ей основания. Роль воды в процессе ионизации.

2. Вычисление pH и концентрации ионов водорода в водных растворах слабых однопротонных кислот и оснований. Выбор способа расчета в зависимости от концентрации кислоты и основания, от величины константы ионизации соответствующего электролита. Критерии, позволяющие сделать выбор расчетной формулы: степень диссоциации кислоты или основания, соотношение между концентрацией электролита и константой ионизации. Проверка результатов расчетов по уравнению материального баланса.

3. Вычисление pH и концентрации ионов водорода в водных растворах многопротонных кислот и оснований. Выбор расчетной

формулы по величине отношения констант ступенчатой диссоциации кислоты и величины концентрации электролита.

Тренировочные задачи

1. Рассчитать pH следующих растворов кислот:

0,1 моль/л $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$;

$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л CH_3COOH ;

0,1 моль/л H_3PO_4 ;

0,01 моль/л NH_4Cl ;

$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л фенола.

2. Рассчитать pH следующих растворов оснований:

0,01 моль/л аммиака;

0,01 моль/л HCOONa ;

0,01 моль/л метиламина;

0,1 моль/л Na_2CO_3 .

3. Рассчитать pH следующих растворов кислот:

$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2MoO_4 ;

$1 \cdot 10^{-2}$ моль/л гуттаровой кислоты.

Список литературы

о с н о в на я

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. М., 1979. Т. 1. С. 42–48, 246–250.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение: В 2 т. М., 1978. Т. 1. С. 102–105, 109–116, 128–129.

Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В 2 т. М., 1990. Т. 1. С. 97–104.

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., 1984. С. 29–33, 40–43.

Шварев В. С., Неудачина Л. К. Равновесия в гомогенных системах: Метод. указания по решению задач, связанных с расчетом ионных равновесий. Свердловск, 1985.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.

д о п о л н и т е л ь н а я

Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. М., 1979. С. 47–51.

Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. М., 1975. С. 82–101, 118–124.

Семинар 6. Равновесия в водных растворах слабых кислот и оснований (продолжение). Равновесия в растворах амфолитов

1. Слабые кислоты и основания.

1.1. Вычисление равновесных концентраций анионов в растворах одно-, двух- и многопротонных кислот (оснований). Мольная доля аниона. Вычисление равновесных концентраций анионов при заданном значении pH. Проверка результатов расчета по уравнению материального баланса.

1.2. Построение диаграмм распределения $\alpha = f(\text{pH})$ равновесных частиц в растворах кислот и оснований. Концентрационно-логарифмические диаграммы.

2. Растворы амфолитов.

2.1. Общее понятие об амфолитах. Уравнения протолитических равновесий в растворах амфолитов.

2.2. Кислые соли многопротонных кислот как представители амфолитов. Расчет pH водных растворов кислых солей. Выбор расчетной формулы в зависимости от соотношения величин констант ступенчатой ионизации многопротонной кислоты, концентрации исходной соли. Обоснование необходимости в ряде случаев учета ионизации воды.

Тренировочные задачи

1. Рассчитать $[\text{HPO}_4^{2-}]$ в 0,1 моль/л буферном растворе с pH = 8,0.
2. Найти равновесные концентрации ионов HS^- и S^{2-} в растворе сероводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л.
3. Рассчитать мольные доли всех частиц в растворе фосфорной кислоты при pH = 3. Указать доминирующие частицы. Проверить результаты расчета по уравнению материального баланса.
4. Построить диаграмму распределения $\alpha = f(\text{pH})$ для раствора муравьиной кислоты (pH изменяется от 0 до 10 через единицу pH). Пояснить, какую информацию дает точка пересечения кривых $\alpha_{\text{HCOOH}} = f(\text{pH})$ и $\alpha_{\text{HCOO}^-} = f(\text{pH})$.

5. Построить диаграммы распределения $\alpha = f(\text{pH})$ для растворов следующих веществ (студент строит 1–2 диаграммы по указанию преподавателя): H_2S ; H_2SO_3 ; H_3AsO_4 ; NH_3 ; CH_3COOH ; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; H_3PO_4 ; H_3AsO_3 ; H_2CO_3 ; H_2SeO_3 ; H_2TeO_3 ; Na_2CO_3 ; CH_3NH_2 ; ЭДТА.

6. Рассчитать pH в следующих растворах амфолитов:

- 0,01 моль/л NaHS ;
0,01 моль/л NaH_2PO_4 ;
0,05 моль/л NaHCO_3 ;
 $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Na_2HPO_4 ;
0,03 моль/л KHSO_3 ;
0,02 моль/л гидратрата калия.

Список литературы

о с н о в на я

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. М., 1979. Т. 1. С. 243–250, 259–261.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение: В 2 т. М., 1978. Т. 1. С. 121–129.

Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В 2 т. М., 1990. Т. 1. С. 104–107.

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., 1984. С. 171–177.

Шварев В. С., Неудачина Л. К. Равновесия в гомогенных системах: Метод. указания по решению задач, связанных с расчетом ионных равновесий. Свердловск, 1985.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.

д о п о л н и т е л ь н а я

Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. М., 1979. С. 52–55.

Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. М., 1975. С. 118–132, 142–157.

Семинар 7. Буферные растворы

1. Понятие о буферных растворах. Уравнения протолитических равновесий в буферных растворах. Механизм действия буферных растворов.

2. Вычисление концентрации ионов водорода и pH растворов, образованных слабой кислотой и сопряженным ей основанием и слабым основанием и сопряженной ему кислотой. Обоснование допущений, сделанных при выводе формул.

3. Буферная емкость. Влияние концентрации компонентов буферной смеси и величины константы ионизации на буферную емкость. Вычисление буферной емкости растворов.

4. Соли многопротонных кислот как компоненты буферных растворов. Вычисление pH карбонатных и фосфатных буферных растворов.

5. Вычисления при составлении буферных растворов с заданным значением pH.

Тренировочные задачи

1. Вычислить pH буферного раствора, имеющего следующий состав:

0,1 моль/л CH_3COOH + 0,3 моль/л CH_3COONa ;

0,1 моль/л аммиака + 0,2 моль/л NH_4Cl .

2. Рассчитать pH буферного раствора, содержащего 0,4 моль/л уксусной кислоты и 0,7 моль/л ацетата натрия. Сравнить pH этого раствора с pH 0,4 моль/л раствора уксусной кислоты. Как изменится pH этого раствора при разбавлении в 50 раз?

3. Как изменится pH 400 мл буферного раствора, содержащего 0,2 моль аммиака и 0,3 моль хлорида аммония, если к нему добавить:

100 мл 0,05 моль/л HCl;

100 мл 0,05 моль/л NaOH?

4. Вычислить pH буферного раствора, содержащего:

0,1 моль/л NaH_2PO_4 и 0,2 моль/л Na_2HPO_4 ;

0,05 моль/л Na_2HPO_4 и 0,08 моль/л Na_3PO_4 .

5. Найти pH смеси, полученной смешением равных объемов 0,5%-ных растворов бензойной кислоты и ее натриевой соли.

6. Сколько граммов хлорида аммония нужно добавить к 100 мл 1%-го раствора аммиака, чтобы получить раствор с pH = 10,22?

7. Сколько миллилитров 0,2 моль/л раствора гидроксида натрия следует прибавить к 25 мл 0,2 моль/л раствора фосфорной кислоты, чтобы получить раствор с pH = 7?

8. Вычислить буферную емкость раствора, содержащего 0,3 моль/л уксусной кислоты и 0,5 моль/л ацетата натрия.

9. Опишите приготовление 2,0 л буферного раствора с pH = 5,0 из 0,10 М раствора уксусной кислоты и 0,2 М раствора гидроксида натрия.

Список литературы

о с н о в на я

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. М., 1979. Т. 1. С. 220–231, 250–252.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение: В 2 т. М., 1978. Т. 1. С. 116–121.

Пилищенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В 2 т. М., 1990. Т. 1. С. 107–113.

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., 1984. С. 36–43.

Шварев В. С., Неудачина Л. К. Равновесия в гомогенных системах: Метод. указания по решению задач, связанных с расчетом ионных равновесий. Свердловск, 1985.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.

д о п о л н и т е л ь н а я

Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. М., 1979. С. 49–50.

Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. М., 1975. С. 101–118.

Тема 4

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Семинар 8. Кривые кислотно-основного титрования

1. Понятие о кривых титрования. Интегральные $\text{pH} = f(C_R)$ и дифференциальные $\Delta\text{pH}/\Delta C = f'(C_R)$ кривые титрования.

2. Построение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием. Влияние концентрации реагентов на форму кривой титрования.

3. Построение кривой титрования слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой. Влияние концентрации реагентов и величины константы ионизации слабого электролита на форму кривой титрования.

4. Построение кривой титрования смеси сильной и слабой кислот (сильного и слабого основания) сильным основанием (кислотой). Влияние величины константы ионизации слабой кислоты (основания) на форму кривой титрования смеси.

5. Построение кривых титрования многопротонных кислот. Влияние концентрации кислоты и величины отношения констант ступенчатой ионизации на форму кривой титрования. Выбор индикатора по кривой титрования.

6. Кислотно-основные индикаторы, принцип их действия. Выбор индикатора по кривым титрования. Интервал перехода окраски индикатора, показатель титрования индикатора.

7. Погрешности титрования с кислотно-основными индикаторами: систематические и случайные. Индикаторные погрешности.

8. Водородная погрешность титрования.

9. Гидроксильная погрешность титрования.

10. Щелочная (основная) погрешность титрования.

11. Кислотная погрешность титрования.

12. Случайные погрешности кислотно-основного титрования.

Тренировочные задачи

1. Построить кривые титрования:

а) 0,05 моль/л HCl титруют 0,1 моль/л NaOH;

б) 0,1 моль/л HCOOH титруют 0,1 моль/л NaOH;

в) 0,12 моль/л HCl + 0,08 моль/л CH₃COOH титруют 0,1 моль/л раствором NaOH.

Во всех случаях начальный объем титруемого раствора равен 25 мл. Для всех систем обосновать выбор индикатора.

2. Построить кривую титрования 25 мл 0,1 моль/л раствора Na₂CO₃ 0,1 моль/л раствором HCl. Обосновать выбор индикаторов.

3. Построить кривую титрования 25 мл 0,1 моль/л раствора фосфорной кислоты 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия.

4. Рассчитать индикаторные погрешности титрования для следующих случаев:

а) 0,01 моль/л HCl + 0,01 моль/л NaOH с метиловым оранжевым, с фенолфталеином;

б) 0,1 моль/л CH₃COOH + 0,1 моль/л NaOH с метиловым оранжевым, с фенолфталеином;

в) 0,1 моль/л H₃PO₄ + 0,1 моль/л NaOH с метиловым оранжевым, с фенолфталеином;

г) 0,1 моль/л бутиламина + 0,1 моль/л HCl с метиловым оранжевым, с фенолфталеином.

Список литературы

о с н о в н а я

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. М., 1979. Т. 1. С. 210–236, 240–243, 252–259.

Петтерс Д., Хайес Дж., Хиффье Г. Химическое разделение и измерение: В 2 т. М., 1978. Т. 1. С. 133–150.

Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В 2 т. М., 1990. Т. 1. С. 113–157.

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., 1984. С. 106–122, 133–136.

Алексеев В. Н. Количественный анализ. М., 1972. С. 232–291.

Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. М., 1968. С. 300–321.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.

д о п о л н и т е л ь н а я

Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. М., 1979. С. 49–50.

Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. М., 1975. С. 101–118.

Семинар 9. Решение задач на приготовление растворов, установку их концентрации и вычисление результатов в кислотно-основном титровании

1. Вычисление эквивалентных масс титранта и титруемого вещества в реакциях кислотно-основного взаимодействия.
2. Приготовление рабочих растворов кислот и оснований. Расчет массы навески или объема концентрированного раствора титранта. Устойчивость растворов различных титрантов.
3. Способы установки концентрации рабочих растворов в титриметрии: метод пипетирования и метод отдельных навесок. Расчет навески первичного стандарта в обоих методах. Расчет искомой концентрации рабочего раствора.
4. Виды титриметрических определений: прямое титрование, обратное титрование (по остатку), метод замещения. Привести примеры их использования в кислотно-основном титровании.
5. Вычисление результатов при прямом титровании. Расчет навески определяемого вещества. Расчет массовой доли определяемого компонента по результатам титрования, если концентрация рабочего раствора выражена: а) в моль/л; б) в моль-экв/л; в) через титр; г) через титр по определяемому веществу.
6. Вычисление результатов обратного титрования (варианты расчетов приведены в п. 5).
7. Вычисление результатов косвенных определений.

Тренировочные задачи

1. Из 5,600 г Na_2CO_3 приготовлено 1400 мл раствора. Найти:
а) титр раствора по соде; б) по HCl (при титровании по фенолфталеину и по метилоранжу); в) нормальность; г) молярность раствора.
2. Сколько граммов гидроксида натрия, содержащего 5 % индифферентных примесей, нужно взять, чтобы приготовить 2 л раствора с титром, равным 0,00640 г/мл? Какова нормальность приготовленного раствора?
3. При определении нормальности раствора хлороводородной кислоты по соде методом пипетирования была взята навеска соды

в 1,3800 г и растворена в воде в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. Какова нормальность полученного раствора и раствора хлороводородной кислоты, если на 25,00 мл приготовленного раствора соды израсходовано 27,40 мл раствора HCl ?

4. Какую навеску соды следует взять, чтобы при установлении нормальности $\approx 0,15$ н раствора хлороводородной кислоты на титрование по метилоранжу было израсходовано 25–30 мл кислоты?

5. Какова нормальность раствора хлороводородной кислоты, если на титрование 25,00 мл 0,1101 моль/л раствора соды (по метилоранжу) было израсходовано 38,40 мл этой кислоты? Найти титр этой кислоты по CO_2 .

6. Определить содержание серной кислоты в г/л, если на титрование 50,00 мл раствора было израсходовано 37,50 мл 0,100 н раствора гидроксида натрия.

7. Какова массовая доля соды в образце, если на 0,6200 г препарата израсходовано 23,10 мл HCl с титром по гидроксиду натрия, равным 0,004440 г/мл?

8. Вычислить массовую долю K_2CO_3 в образце на основании следующих данных. Масса образца равна 2,0200 г. Общий объем HCl 49,27 мл. Объем раствора гидроксида натрия, затраченного на обратное титрование HCl , равен 2,17 мл. $T_{\text{HCl}/\text{CaCO}_3} = 0,02926$ г/мл, нормальность раствора гидроксида натрия равна 0,3172.

9. На титрование 25,00 мл смеси щелочей по фенолфталеину было израсходовано 7,00 мл 0,1000 н раствора HCl . При продолжении титрования с метиловым оранжевым израсходовано еще 22,50 мл этого же раствора. Определите, каков качественный состав предложенной для титрования смеси, а также содержание компонентов смеси в г/л.

10. Смесь, состоящая только из Li_2CO_3 и BaCO_3 , имеет массу 1,0000 г и требует для своей нейтрализации 15,00 мл 1,000 н раствора HCl . Найти массовую долю карбоната лития в образце.

Список литературы

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. М., 1979. Т. 1. С. 210–236, 240–243, 252–259.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение: В 2 т. М., 1978. Т. 1. С. 129–174.

Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В 2 т. М., 1990. Т. 1. С. 74–82, 113–157.

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., 1984. С. 106–122, 133–136.

Алексеев В. Н. Количественный анализ. М., 1972. С. 210–228, 294–313.

Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. М., 1968. С. 300–321.

Толстоусов В. Н., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. Л., 1986. С. 62–75.

Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М., 1978. С. 142–166.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.

Тема 5

ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ РАСТВОР – ОСАДОК

Семинар 10. Вычисления с использованием произведения растворимости осадков

1. Растворимость осадков. Произведение растворимости (термодинамическое и концентрационное). Вычисление растворимости осадка по величине ПР и ПР по величине растворимости для различных типов осадков (AB , AB_2 , $A_2B_3 \dots A_mB_n$).

2. Влияние одноименных ионов на растворимость осадков. Вычисление растворимости в присутствии одноименных ионов.

3. Влияние ионной силы раствора на растворимость осадка. Солевой эффект. Вычисление растворимости осадков в присутствии сильных электролитов, не имеющих ионов, общих с осадком.

4. Фракционное (дробное) осаждение малорастворимых соединений.

5. Расчеты с использованием правила рядов Н. А. Тананаева.

Тренировочные задачи

1. Вычислить растворимость (в моль/л) осадка сульфата бария в воде и в 0,01 моль/л растворе сульфата натрия.

2. Сравнить растворимости осадков $Ca_3(PO_4)_2$, Ag_2CrO_4 и $FePO_4$.

3. Сравнить растворимости осадка хлорида серебра в воде, 0,01 моль/л растворе нитрата натрия и 0,1 моль/л растворе аммиака.

4. В 12 л воды растворено 0,01 г KCl и прибавлен 1 мл 0,1 моль/л раствора нитрата серебра. Будет ли образовываться осадок?

5. Смесь 100 мл 0,1 моль/л раствора хлорида натрия и 1 мл 0,01 моль/л раствора бромида калия доведена водой до 10 л, к этому составу прибавлен 1 мл 0,01 моль/л раствора нитрата серебра. Будет ли образовываться осадок?

6. При какой концентрации хлорида магния начнется выпадение осадка гидроксида магния из раствора, содержащего 0,5 моль/л хлорида аммония и 0,1 моль/л аммиака?

7. К 50 мл смеси, содержащей 0,1 моль/л хлорида калия и 0,1 моль/л бромида калия, постепенно добавляют 0,1 моль/л раствора нитрата серебра. Какова будет концентрация бромид-ионов в растворе к моменту начала осаждения осадка хлорида серебра?

Список литературы

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. М., 1979. Т. 1. С. 39–42, 104–136.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтъе Г. Химическое разделение и измерение: В 2 т. М., 1978. Т. 1. С. 211–224.

Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В 2 т. М., 1990. Т. 1. С. 158–174.

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., 1984. С. 59–70.

Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М., 1973. С. 148–167.

Толстоусов В. Н., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. Л., 1986. С. 39–55.

Шварев В. С., Неудачина Л. К. Равновесия в гетерогенных системах: Метод. указания по решению задач, связанных с расчетом ионных равновесий. Свердловск, 1985.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.

Семинар 11. Факторы, влияющие на растворимость осадков

1. Влияние кислотности раствора на растворимость осадка. Вычисление растворимости осадков, образованных анионами слабых кислот, при заданном значении pH. Вычисление pH начала осаждения осадков и pH полного выделения ионов из раствора.

2. Влияние комплексообразования ионов осадка с избытком осадителя на растворимость. Вычисление растворимости при заданном избытке осадителя.

3. Влияние комплексообразования ионов осадка с посторонним лигандром на его растворимость. Вычисление растворимости при заданной концентрации постороннего лиганда.

Тренировочные задачи

1. Рассчитать растворимость осадка гидроксида марганца (II) при pH = 8.

2. Рассчитать растворимость осадка оксалата кальция при pH = 4.

3. Будет ли образовываться осадок гидроксида марганца (II), если к 25 мл 0,03 моль/л раствора хлорида марганца (II) прибавлено 5,35 г хлорида аммония и 25 мл 0,5 моль/л раствора аммиака?

4. Будет ли образовываться осадок при добавлении к 20 мл 0,005 моль/л раствора сульфата железа (II) 10 мл 0,5 моль/л раствора аммиака и последующем разбавлении раствора до 50 мл?

5. Будет ли образовываться осадок сульфида никеля при пропускании сероводорода через раствор хлорида никеля (II) с концентрацией 0,01 моль/л при pH = 4,0 ($C_{H_2S} = 0,1$ моль/л)?

6. Будет ли образовываться осадок сульфида цинка при пропускании сероводорода через $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор хлорида цинка, содержащий 0,5 моль/л уксусной кислоты ($C_{H_2S} = 0,1$ моль/л)?

7. Вычислить pH начала осаждения гидроксида кобальта (II) из 0,02 моль/л раствора хлорида кобальта (II).

8. Рассчитать pH начала осаждения сульфида цинка сероводородом ($C_{H_2S} = 0,1$ моль/л) из 0,02 моль/л раствора сульфата цинка.

9. Вычислить значение pH раствора, необходимое для полного осаждения ионов марганца (II) из раствора сульфата марганца (II) сероводородом ($C_{H_2S} = 0,1$ моль/л; остаточная концентрация ионов марганца (II) равна $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

10. При равновесной концентрации аммиака, равной 1,0 моль/л, ион никеля (II) образует в основном комплекс состава $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$. Может ли в этих условиях образовываться осадок гидроксида никеля (II), если общая концентрация ионов никеля (II) равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л?

11. Найти концентрацию тиосульфат-ионов, необходимую для маскирования ионов серебра в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворе нитрата серебра, к которому добавлен 0,1 моль/л KCl, если в данных условиях в основном может образовываться комплекс $Ag(S_2O_3)^{3-}$.

Список литературы (см. литературу к семинару 10)

Семинар 12. Гравиметрический метод анализа

1. Сущность гравиметрического метода анализа. Осаждаемая и весовая формы. Примеры химических соединений, используемых в качестве осаждаемой и весовой формы.

2. Расчет оптимальной навески анализируемого образца для случаев образования кристаллического и аморфного осадков.

3. Расчет количества осадителя. Роль избытка осадителя по сравнению со стехиометрическим количеством.

4. Промывание осадков. Расчет необходимого количества промывной жидкости и кратности промывания. Расчет возможных потерь основного вещества при промывании осадков.

5. Гравиметрический фактор пересчета, его вычисление. Роль величины фактора пересчета в выборе оптимальной весовой формы.

6. Вычисление результатов прямых гравиметрических определений.

7. Вычисление результатов косвенных гравиметрических определений.

Тренировочные задачи

1. Какая из следующих солей кальция более всего пригодна в качестве осаждаемой формы: сульфат кальция, карбонат кальция или оксалат кальция?

2. Почему карбонат кальция является более удобной весовой формой, чем оксид кальция?

3. Какую навеску сплава, содержащего около 2 % цинка, нужно взять для определения в нем цинка в виде $Zn_2P_2O_7$, учитывая, что осаждаемая форма в этом случае представляет собой кристаллический осадок $ZnNH_4PO_4$?

4. Какую навеску железного купороса нужно взять для определения в нем железа в виде оксида железа (III), если осаждаемой формой является аморфный осадок гидроксида железа (III)?

5. Сколько миллилитров 0,25 моль/л раствора оксалата аммония потребуется для осаждения ионов кальция из раствора, полученного при растворении 0,7 г карбоната кальция?

6. Сколько миллилитров раствора аммиака плотностью 0,99 г/см³, содержащего 2,5 % по массе аммиака, нужно взять для осаждения

железа из раствора, полученного при растворении 1 г железоаммонийных квасцов?

7. Сколько граммов сульфата бария остается в 200 мл раствора при добавлении к раствору хлорида бария эквивалентного количества серной кислоты? Можно ли считать осаждение в этих условиях практически полным?

8. Осадок оксалата кальция после фильтрования содержит 10 мг примеси. Осадок удерживает после стекания раствора 2 мл жидкости. Полное покрытие осадка обеспечивается 5 мл промывной жидкости. Всего для промывания использовали 25 мл промывной жидкости. Какое количество примеси (мг) остается в осадке, если промывание проводили: а) 5 раз порциями по 5 мл; б) 2 раза порциями по 12,5 мл? Каков минимально возможный в данном случае объем одной порции промывной жидкости?

9. Какой процент от общего количества кальция, равного 0,1000 г, составляет погрешность взвешивания осадка (0,0002 г) в случае: а) весовой формы CaO ; б) весовой формы CaC_2O_4 ?

10. 0,5430 г пробы, содержащей сульфид кадмия и инертную примесь, окислили до сульфата кадмия. Масса остатка после прокаливания 0,6740 г. Рассчитайте массовую долю кадмия в пробе.

11. Раствор серной кислоты был стандартизирован осаждением сульфат-иона из аликовотной части объемом 100 мл в виде сульфата бария. Масса прокаленного осадка сульфата бария равна 0,4730 г. Какова молярная концентрация раствора серной кислоты?

12. После растворения навески 0,9980 г пробы, содержащей $Al_2(SO_4)_3 \cdot MgSO_4$ и инертный материал, алюминий и магний осадили 8-оксихинолином. Масса $Al(C_9H_6NO)_3$ и $Mg(C_9H_6NO)_2$ после фильтрования и высушивания при 300 °C равна 0,8746 г. Осадок затем прокалили для переведения обоих оксихинолинатов в Al_2O_3 и MgO , масса которых оказалась равной 0,1067 г. Рассчитайте массовые доли $Al_2(SO_4)_3$ и $MgSO_4$ в пробе.

Список литературы

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. М., 1979. Т. 1. Гл. 6.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение: В 2 т. М., 1978. Т. 1. С. 240–249.

Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В 2 т. М., 1990. Т. 1. С. 201–214.

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., 1984. С. 89–106.

Алексеев В. Н. Количественный анализ. М., 1972. С. 16–18, 30–63, 65–133, 154–156.

Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. М., 1968. § 19–24, 39.

Толстоусов В. Н., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. Л., 1986. С. 22–39.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.

Семинар 13. Осадительное титрование

1. Общая характеристика метода.

2. Кривые осадительного титрования при образовании осадков различных типов (AB , A_2B , AB_2). Влияние растворимости образующихся соединений и концентрации определяемых ионов на форму кривых титрования.

3. Вычисление результатов осадительного титрования.

Тренировочные задачи

1. Построить кривую титрования 25,00 мл 0,1 моль/л раствора KBr 0,1 моль/л раствором $AgNO_3$. Провести аналогичный расчет для 0,01 моль/л растворов титранта и титруемого вещества.

2. Какую навеску химически чистого хлорида натрия нужно взять для определения точной концентрации $\approx 0,1$ моль/л раствора нитрата серебра при работе с бюреткой вместимостью 25 мл? Нужно ли при этом применять метод пипетирования?

3. Установлено, что на титрование 20,00 мл раствора нитрата серебра требуется 21,00 мл раствора роданида аммония. К навеске 0,1173 г хлорида натрия добавили 30,00 мл раствора нитрата серебра, а на титрование избытка серебра затрачено 3,20 мл раствора роданида. Рассчитать молярную концентрацию растворов $AgNO_3$ и NH_4SCN , а также T_{AgNO_3/Cl^-} .

4. Анализируемый объект содержит K_2CO_3 , Na_2CO_3 и SiO_2 . Навеску 0,1250 г обработали хлороводородной кислотой, отфильт-

ровали и промыли, фильтрат выпарили и получили 0,1282 г смеси KCl и $NaCl$. На титрование смеси хлоридов потребовалось 19,70 мл 0,1003 моль/л раствора нитрата серебра. Рассчитать массовую долю каждого из компонентов в анализируемом объекте.

5. При титровании 25,0 мл 0,1 моль/л раствора хлорида натрия 0,1 моль/л раствором нитрата серебра в качестве индикатора применяют 5%-ный раствор хромата калия. Сколько миллилитров этого раствора надо добавить к анализируемому, чтобы осадок Ag_2CrO_4 начал выделяться в точке эквивалентности?

6. Определите концентрацию (г/л) метилхлорида (CH_3Cl) в воздухе, пробу которого объемом 1,500 л поглотили этанолом. В полученном растворе после разложения осадили выделившиеся хлорид-ионы с помощью 15,00 мл 0,0500 М раствора $AgNO_3$. На титрование избытка последнего израсходовали 13,50 мл 0,0500 М раствора $KSCN$.

Список литературы

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. М., 1979. Т. 1. С. 193–209.

Петтерс Д., Хайе Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение: В 2 т. М., 1978. Т. 1. С. 250–265.

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., 1984. С. 130–133.

Алексеев В. Н. Количественный анализ. М., 1972. С. 315–335.

Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. М., 1968. С. 410–420.

Толстоусов В. Н., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. Л., 1986. С. 76–82.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.

Учебное издание

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Планы семинарских занятий
для студентов 2 курса дневного отделения
химического факультета

Составители
Неудачина Людмила Константиновна,
Подкорытов Анатолий Леонидович

Редактор и корректор Т. А. Федорова
Компьютерная верстка Н. В. Комардина

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе УрГУ

Лицензия ИД № 05974 от 03.10.2001. Темплан 2004 г., поз. 34.
Подписано в печать 15.12.2004. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Уч.-изд. л. 1,5. Усл. печ. л. 1,62. Тираж 300 экз. Заказ .
Издательство Уральского университета. 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51.
Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ». 620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.