***Задача 1. Задачи качественного анализа, классификация его методов.***

*Решение*

Задача качественного анализа — определить, из каких составных частей состоит то или другое химическое соединение или их смесь.

Качественный химический анализ проводят «сухим» или «мокрым» способом. Наиболее простым видом анализа «сухим» способом является внесение анализируемой пробы в петле платиновой проволоки в пламя горелки. По окраске пламени судят о наличии в образце того или иного элемента. Так, калий окрашивает пламя в фиолетовый цвет, кальций — в пурпурно-красный, медь — в зеленый и т. д. При анализе «сухим» путем используют способность некоторых соединений разлагаться или возгоняться при нагревании.

Для анализа веществ в твердом виде применяют и метод растирания. При этом открываемый элемент обнаруживают по выделению газа или по образованию окрашенных соединений в результате растирания порошкообразного анализируемого вещества с твердым реактивом. Так, при растирании роданида аммония с пробой, содержащей соединения кобальта, появляется характерное синее окрашивание.

Для окончательного заключения о составе анализируемой пробы исследования проводят «мокрым» путем. Для этого вещество переводят в раствор. Для растворения применяют дистиллированную воду, минеральные кислоты, царскую водку, водный раствор аммиака, некоторые органические растворители и др.

Качественный химический анализ основан на химических свойствах веществ. Химические свойства проявляются в способности реагировать с одними веществами и не вступать в реакцию с другими. В качественном химическом анализе применяют только такие реакции, в результате которых образуются соединения, обладающие характерными признаками: цветом, специфическим запахом, определенной кристаллической формой и т. д.

В качественном анализе большое значение имеют специфичные реакции, т. е. такие, которые позволяют обнаружить тот или иной ион в присутствии любых других ионов. Известна специфическая реакция — действие на ионы никеля диметилглиоксима. Однако число таких реакций невелико. Специфичные реакции применяют в методе дробного анализа, который используют, когда необходимо установить присутствие или отсутствие какого-либо компонента. Он заключается в том, что в отдельных порциях исследуемого раствора с помощью высокочувствительных специфических реактивов открывают определенные ионы в присутствии других ионов.

Достоинствами дробного анализа являются быстрота проведения анализа, возможность определения ионов без предварительного разделения. Однако данный метод в основном применяют для ограниченного числа ионов, содержащихся в исследуемом растворе. Часто в растворе присутствуют ионы, мешающие определению. От них можно избавиться путем перевода в малорастворимое соединение. Если действие мешающих ионов устранить сложно, применяют систематический анализ.

В ходе систематического анализа обычно проводят полный анализ исследуемого раствора, при этом соблюдают определенную последовательность обнаружения искомых ионов. Например, при систематическом анализе смеси катионов первой аналитической группы необходимо сначала удалить катионы NH4+, так как они мешают обнаружению катионов К+ и Na+. Их удаляют путем выпаривания раствора и прокаливания сухого остатка, который затем растворяют в дистиллированной воде с добавлением хлороводородной кислоты.

***Задача 15.***

***1. Укажите, к каким аналитическим группам относятся перечисленные ионы.***

***2. Отметьте групповые реагенты и покажите их действие на примере приведенных ионов.***

***3. Составьте уравнения реакций обнаружения указанных ионов, отметьте типы реакций, условия их проведения и аналитические эффекты.***

***Pb2+, Fe3+, Ag+***

*Решение*

1) Pb2+ — катион второй аналитической группы по кислотно-основной классификации.

Групповой реагент на катионы этой группы — раствор HCl. Хлориды катионов этой группы нерастворимы в воде.

Уравнение реакции действия группового реагента:

Pb2+ + 2Cl– = PbCl2↓

Это реакция обмена, выпадает белый кристаллический осадок.

Условия проведения реакции: обычные условия.

Уравнение реакции обнаружения катиона:

Pb2+ + 2I– = PbI2↓

Это реакция обмена, выпадает желтый кристаллический осадок.

Условия проведения реакции: обычные условия.

Аналитический эффект реакции: выпадение желтого осадка.

2) Катион Fe3+ относится к пятой группе по кислотно-основной классификации. Гидроксиды катионов этой группы нерастворимы в избытке NaOH. Групповой реагент — избыток NaOH.

Уравнение реакции действия группового реагента:

Fe3+ + 3OH– = Fe(OH)3↓

Это реакция обмена, выпадает красно-коричневый осадок.

Условия проведения реакции: обычные условия.

Обнаружить ион Fe2+ можно действием KNCS.

Fe3+ + 6NCS– = [Fe(NCS)6]3–

Условия проведения реакции: обычные условия.

В результате обменной реакции образуется кроваво-красный раствор.

3) Катион Ag+ относится ко второй аналитической группы по кислотно-основной классификации.

Групповой реагент на катионы этой группы — раствор HCl. Хлориды катионов этой группы нерастворимы в воде.

Уравнение реакции действия группового реагента:

Ag+ + Cl– = AgCl↓

Это реакция обмена, выпадает белый творожистый осадок.

Условия проведения реакции: обычные условия.

Обнаружить ион Ag+ можно действием NH4OH на осадок AgCl.

AgCl + 2NH4OH = [Ag(NH3)2]Cl + 2H2O

Условия проведения реакции: обычные условия.

В результате реакции образуется растворимое комплексное соединение.

В кислой среде комплекс разрушается и вновь выпадает белый осадок:

[Ag(NH3)2]Cl + 2HNO3 = AgCl↓ + 2NH4NO3.

***Задача 26.***

***1. Укажите, к каким аналитическим группам относятся перечисленные анионы.***

***2. Отметьте групповые реагенты и покажите их действие на примере приведенных анионов.***

***3. Составьте уравнения реакций обнаружения указанных анионов, отметьте типы реакций, условия их проведения и аналитические эффекты.***

*Решение*

SO32–, NO3–

1) Анион SO32– относится к 1 аналитической группе анионов. Соли бария и серебра анионов этой группы нерастворимы в воде. Групповой реагент – BaCl2 в нейтральной среде. Выпадает белый кристаллический осадок BaSO3 (реакция обмена):

SO32– + Ba2+ = BaSO3↓

При добавлении раствора азотной кислоты осадок сульфита бария растворяется:

BaSO3 + 2HNO3 = Ba(NO3)2 + SO2↑ + H2O

Раствор йода при действии на подкисленные растворы сульфитов обесцвечивается:

H2SO3 + I2 + H2O = 2HI + H2SO4

2) Анион NO3– относится к 3 аналитической группе анионов. Групповой реагент отсутствует. Соли бария и серебра этих анионов растворимы в воде.

Нитраты реагируют с медью в присутствии концентрированной серной кислоты с выделением бурого газа NO2:

Cu + 2NO3– + 4H+ = Cu2+ + 2NO2↑ + 2H2O

Цинк или алюминий восстанавливают нитраты в щелочной среде до аммиака, выделяющийся аммиак можно обнаружить по запаху и окрашиванию влажной лакмусовой бумажки в синий цвет:

3NO3– + 5OH– + 8Al + 18H2O = 8[Al(OH)4]– + 3NH3↑

***Задача 32.***

***Дайте определение и рассчитайте массовую долю и массовую концентрацию растворенного вещества, его молярную и моляльную концентрации, молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора на основании данных.***

***Ba(OH)2, m(B) = 16 г, m(H2O) = 884 г, ρ = 1,0095 г/мл***

*Решение*

Массовая доля вещества В (w(В), безразмерная величина) равна отношению массы компонента B в исследуемом образце к массе всего образца или массы растворенного вещества B к массе раствора.

Массовая концентрация вещества В (γ(В), единица — г/л) равна массе растворенного вещества B в одном литре раствора.

Молярная концентрация вещества В (С(В), единица — моль/л) равна количеству вещества B, содержащегося в одном литре раствора.

Моляльная концентрация вещества В (Cm(В), единица — моль/кг) равна количеству вещества B в одном килограмме растворителя.

Молярная концентрация эквивалентов вещества В (Сэк(В), единица — моль/л) равна количеству эквивалентов вещества В, содержащегося в одном литре раствора.

Титр (символ Т(В), единица — г/мл) равен массе растворенного вещества B в 1 мл раствора.

Вычислим массовую долю.

ω(Ва(ОН)2) =  = 0,0178 = 1,78%.

Вычислим объем раствора.

Масса раствора равна:

mр = m(Ва(ОН)2) + m(H2O) = 16 + 884 = 900 г.

V =  = 891,53 мл.

Вычислим массовую концентрацию.

γ(Ва(ОН)2) =  = 0,0179 = 1,79%.

Вычислим молярную концентрацию.

C(Ва(ОН)2) =  = 0,1047 моль/л.

Вычислим моляльную концентрацию.

Cμ(Ва(ОН)2) =  = 0,1056 моль/кг.

Вычислим молярную концентрацию эквивалентов.

Сэк(Ва(ОН)2) = 

Mэк(Ва(ОН)2) = 1/2M(Ва(ОН)2) = 85,671 г/моль.

Сэк(Ва(ОН)2) =  = 0,2095 моль/л.

Вычислим титр.

T(Ва(ОН)2) =  = 0,017947 г/мл.

*Ответ*: массовая доля 1,78%; массовая концентрация 1,79%; молярная концентрация 0,1047 моль/л; моляльная концентрация 0,1056 моль/кг; молярная концентрация эквивалентов 0,2095 моль/л; титр 0,017947 г/мл.

***Задача 49. Методы осадительного титрования. Требования, предъявляемые к реакциям метода. Методы аргентометрии (метод Мора). Рабочий раствор, его приготовление и стандартизация. Индикатор метода. Ограничение метода Мора и его применение.***

*Решение*

Методы осадительного титрования основаны на реакциях осаждения определяемого компонента с титрантом. Для того чтобы использовать реакцию осаждения в титриметрическом анализе, необходимо соблюдение следующих условий:

* осадок должен быть практически нерастворимым, т. е. растворимость осадка не должна превышать 10–5 моль/л;
* выпадение осадка должно происходить достаточно быстро;
* результаты титрования не должны искажаться явлениями адсорбции (соосаждения);
* должна иметься возможность фиксирования точки эквивалентности при титровании.

Эти требования значительно ограничивают круг реакций осаждения, используемых в титриметрическом анализе.

Наиболее широкое применение нашли следующие виды осадительного титрования: аргентометрическое, титрант – раствор AgNO3; тиоцианометрическое, титрант – раствор NH4SCN; меркурометрическое, титрант – раствор Hg2(NO3)2; сульфатометрическое, титрант – раствор BaCl2 или раствор H2SO2.

Аргентометрическое титрование применяют для анализа солей галогеноводородных кислот – хлоридов, бромидов и йодидов щелочных и щелочноземельных металлов и органических оснований, а также солей серебра.

При взаимодействии AgNO3 с хлоридами, бромидами и иодидами образуются нерастворимые в воде осадки AgCl (Ks = 1,78⋅10–10); AgBr (Ks = 5,3⋅10–13); AgI (Ks = 8,3⋅10–17). Кроме того, этот метод используется в анализе солей циановодородной и тиоциановодородной кислот, т. к. AgCN (Ks = 1,4⋅10–16) и AgSCN (Ks = 1,1⋅10–12) также практически нерастворимы в воде. Методом тиоцианометрического (роданометрического) титрования определяют соли серебра. Реже применяют меркурометрическое титрование – осаждение галогенидов в виде малорастворимых солей ртути (I) Hg2Cl2 (Ks = 1,3⋅10–18) и Hg2I2 (Ks = 4,5⋅10–29) и сульфатометрическое титрование – осаждение солей бария или сульфатов в виде осадка BaSO4 (Ks = 1,1⋅10–10).

Применяют два варианта аргентометрического титрования (аргентометрии), отличающиеся друг от друга типом индикаторов:

* метод Мора – индикатор хромат калия;
* метод Фаянса – индикаторы флуоресцеин и эозин.

Титрантом в методах аргентометрии служит 0,1 н раствор AgNO3. Титр раствора AgNO3 устанавливают по навеске стандарта NaCl или KCl, перекристаллизованного и высушенного до постоянной массы. Для определения Ag+-ионов используют в качестве титранта 0,1 н раствор NaCl (или KCl), который готовят из точной навески хлорида калия (или хлорида натрия).

Метод Мора применим только для определения хлоридов и бромидов и неприемлем для определения йодидов и роданидов, титрование которых сопровождается образованием коллоидных систем и адсорбцией, затрудняющих установление конечной точки титрования. При титровании хлоридов и бромидов стандартным раствором AgNO3 образуется белый осадок AgCl и желтоватый осадок AgBr. Индикатор K2CrO4 образует с раствором AgNO3 осадок кирпично-красного цвета, который появляется только после полного осаждения Cl– и Br–-ионов вследствие того, что растворимость Ag2CrO4 (1⋅10–4 моль/л) больше растворимости AgCl (1,25⋅10–5 моль/л) и AgBr (7,94⋅10–7 моль/л). В точке эквивалентности осадки галогенидов серебра окрашиваются в розовый цвет.

Метод Мора нельзя применять в кислых и сильнощелочных средах. В кислых средах K2CrO4 переходит в K2Cr2O7, который образует с Ag+-ионами красный осадок, растворимый в кислоте. В сильнощелочном растворе образуются оксид и гидроксид серебра. Поэтому рН раствора должен быть не менее 0,5 и не более 10.

Определению хлоридов и бромидов по методу Мора мешает присутствие катионов, осаждаемых K2CrO4 (Ba2+, Bi3+ и др.), а также NH3, дающего комплексные соединения с солями серебра.

***Задача 57. Определите молярную концентрацию эквивалентов уксусной кислоты и ее массу в 1 л томатного маринада, если на титрование 20,00 мл маринада израсходовано 2,75 мл 0,1054 н раствора NaOH.***

*Решение*

Уравнение реакции титрования:

CH3COOH + NaOH = CH3COONa + H2O

Найдем молярную концентрацию эквивалентов CH3COOH:

По закону эквивалентов Сн(CH3COOH) · V(CH3COOH) = Сн(NaOH) · V(NaOH)

Сн(CH3COOH) =  = 0,0145 моль/л.

Вычислим массу уксусной кислоты в 1 л маринада.

m(CH3COOH) = Сн(CH3COOH) ∙ V(CH3COOH) ∙ Мэ(CH3COOH)

Мэ(CH3COOH) = 60,05 г/моль.

m(CH3COOH) = 0,0145 ∙ 1 ∙ 60,05 = 0,8707 г.

*Ответ*: молярная концентрация эквивалентов 0,0145 моль/л; в 1 л маринада содержится 0,8707 г уксусной кислоты.

***Задача 68. Вычислите массу и массовую долю NaCl в коровьем масле, если из 10,00 г масла приготовили 100,00 мл водной вытяжки и на титрование 20,00 мл ее израсходовали 6,45 мл 0,0569 н раствора AgNO3 в присутствии K2CrO4.***

*Решение*

Уравнение реакции:

Cl– + Ag+ → AgCl↓

Запишем уравнение баланса эквивалентов:



Mэ(NaCl) = 58,44 г/моль

m(NaCl) = Mэ(NaCl) · c(AgNO3) · V(AgNO3) = 58,44 · 0,0569 · 0,00645 = 0,02145 г.

В 20,00 мл вытяжки содержится 0,02145 г NaCl, тогда в 100,00 мл вытяжки будет содержаться 0,02145 ·  = 0,1073 г NaCl.

Массовая доля соли в масле:

ω =  = 0,0107 (1,07%).

*Ответ*: масса NaCl 0,1073 г; массовая доля 1,07%.

***Задача 80. Проведение поляриметрического анализа методами калибровочного графика и одного эталона.***

*Решение*

Поляриметрический анализ основан на измерении вращения (изменения) плоскости поляризации света оптически активными веществами. Это свойство обусловлено наличием в молекуле органического соединения хотя бы одного асимметрического атома углерода. Оптически активны большинство углеводов, а также антибиотики, глюкозиды, алкалоиды, эфирные масла, некоторые другие соединения. Существуют количественные зависимости между концентрацией оптически активных веществ в растворах и направлением (или углом) вращения поляризованного света. Количественный анализ оптически активных веществ осуществляют при помощи поляриметров.

Между концентрацией вещества, толщиной слоя раствора и углом вращения α существует следующая зависимость:

α = [α] · c · *l*,

где с — концентрация раствора в г/мл; *l* — толщина слоя оптически активного вещества в дециметрах; [α] — так называемое удельное вращение, под которым понимается угол вращения плоскости поляризации луча раствором, содержащим 1 г оптически активного вещества в 1 см3 при толщине слоя раствора / = 1 дм.

Но величина удельного вращения плоскости поляризации [α] зависит от природы растворенного вещества, длины волны поляризованного света и температуры. Поэтому величину удельного вращения относят обычно к 20°С и желтой монохроматической линии натрия D, обозначая эти параметры [α]D20. Удельное вращение сахарозы равно +66,5°, а глюкозы +52,8°.

Следовательно, чтобы определить концентрацию оптически активного вещества в растворе, необходимо, зная удельное вращение и толщину слоя раствора, измерить с помощью поляриметра угол вращения плоскости поляризации. Поэтому основными частями всех поляриметров являются поляризатор (источник поляризованных лучей) и анализатор — прибор для исследования этих лучей.

Анализ можно также выполнять с помощью метода градуировочного графика. Сначала определяют вращение серии растворов с известной концентрацией растворенного вещества, по данным измерений строят график. Затем пользуются этим градуировочным графиком для определения концентрации анализируемого раствора.

***При анализе стандартных растворов винной кислоты методом поляриметрии получены следующие результаты:***

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ***ω, %*** | ***10*** | ***20*** | ***30*** | ***40*** |
| ***α, градус*** | ***9,9*** | ***19,1*** | ***27,3*** | ***34,9*** |

***Сколько граммов винной кислоты необходимо растворить в 250 мл воды, чтобы угол вращения плоскости поляризации полученного раствора оказался равным 23,5о?***

*Решение*

Строим калибровочный график в координатах ω — α.

По графику определяем ωx = 25,8%.

Плотность воды равна 1 г/мл, поэтому её масса численно совпадает с объемом и равна 250 г.



Решая это уравнение, получаем *m(кислоты)* = 86,93 г.

*Ответ*: следует растворить 86,93 г кислоты.

***Задача 83. Метод потенциометрии, его сущность. Потенциометрическое титрование.***

*Решение*

Потенциометрия — метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов. Иначе говоря, зависимость равновесного потенциала электрода от активности концентраций определяемого иона, описываемая уравнением Нернста.

Для реакции *αА + βВ + ... + nе– ⮀ mМ + рP* + … уравнение Нернста записывается следующим образом:



где *Е*0 — стандартный потенциал, *R* — газовая постоянная, *Т* — абсолютная температура, *F* — постоянная Фарадея, *n* — число электронов, участвующих в реакции, *α*, *β*, ..., *m*, *р* ... — стехиометрические коэффициенты при компонентах реакции, которыми могут быть ионы и молекулы в жидкой, твердой или газовой фазе. Активности твердых и газообразных компонентов и растворителей принимают за единицу.

Широко применяют потенциометрию в аналитической химии для определения концентрации веществ в растворах (потенциометрическое титрование), для измерения рН.

В методе потенциометрического титрования для нахождения конечной точки титрования используют зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава раствора. Измеряя потенциал электрода после добавления каждой порции раствора титранта, можно проследить за протеканием химической реакции в процессе титрования и по полученной кривой титрования найти конечную точку.

Рассмотрим пример — результаты потенциометрического титрования Co (II) раствором K3[Fe(CN)6]

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| V(K3[Fe(CN)6]) | E, мВ | ΔE/ΔV |
| 0 | -14 |  |
| 2 | -8 | 6 |
| 3 | -5 | 3 |
| 6 | -3 | 2 |
| 12 | 4 |  |
| 14 | 14 | 10 |
| 16 | 173 | 159 (скачок) |
| 18 | 204 | 31 |
| 20 | 223 | 19 |
| 22 | 229 | 6 |
| 30 | 250 |  |

Кривые титрования:



С помощью метода потенциометрии можно определить pH природной воды, соляную кислоту в растворах, содержание уксусной кислоты в уксусе, HCl и CH3COOH в смеси, NaCl с помощью ионоселективного pNa-электрода, сделать многие другие определения.

**При потенциометрическом титровании раствора HCl 0,1 н раствором NaOH получены данные:**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **V(NaOH), мл** | **18,0** | **19,0** | **20,0** | **21,0** | **22,0** |
| **рН** | **2,28** | **2,59** | **7,00** | **11,49** | **11,68** |

**Найти графически объем 0,1 н раствора NaOH при значениях рН, равных 3,5 и 10,5, и рассчитать молярную концентрацию и массу HCl в 20 мл ее раствора**

*Решение*

Строим интегральную кривую титрования.



При pH = 3,5 объем NaOH равен 19,42 мл.

При pH = 10,5 объем NaOH равен 20,45 мл.

Титруется сильная кислота сильным основанием. Точке эквивалентности соответствует pH = 7. При данном pH объем NaOH равен 20,0 мл. Вычисляем концентрацию кислоты.

C(HCl) = C(NaOH) · V(NaOH) / V(HCl) = 0,1 · 0,020 / 0,020 = 0,1 н.

Поскольку HCl — одноосновная кислота, молярная концентрация равна нормальной и составит 0,1 моль/л.

Вычисляем массу HCl в 20 мл раствора.

m(HCl) = C(HCl) · V(HCl) · Mэ(HCl) = 0,1 · 0,020 · 36,4609 = 0,0729 г.

*Ответ*: C(HCl) = 0,1 моль/л; m(HCl) = 0,0729 г.

# Литература

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия: в 2-х кн. Кн. 1.: Титриметрические и гравиметрические методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009.
2. Васильев, В. П. Аналитическая химия: в 2-х кн. Кн. 2.: Физико-химические методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009.
3. Иванова, М.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / М. А. Иванова, И. В. Богомолова, М. В. Белоглазкина. – М.: РИОР, 2011.
4. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика: в 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю. Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2008.
5. Цитович, И. К. Курс аналитической химии: учебник для вузов / И. К. Цитович. – СПб.: Изд-во «Лань», 2007.