***Вариант 15.***

*Номера заданий:2 , 28 , 45 , 85 , 105 , 126 , 157 , 177 , 195 , 236 ,264 ,279*

***Задание 2.***

*Привести конкретные примеры использования в фотометрическом анализе для получения окрашенных веществ следующих типов химических реакций : а) комплексообразования; б) окисления-восстановления.*

В основе аналитических методов – получение и измерение аналитического сигнала, т.е. любое проявление химических и физических свойств вещества в результате протекания химической реакции*.*

Аналитические реакции можно проводить «сухим» и «мокрым» путем.

Примеры реакций, проводимых «сухим» путем: реакции окрашивания пламени ( Na+ – желтый; Sr2+ – красный; Ba2+ – зеленый; K+ – фиолетовый; Tl3+ – зеленый, In+ – синий и др.); при сплавлении Na 2 B4O7 и Co2+ , Na 2 B4O7 и Ni2+ , Na 2 B4O7 и Cr3+ образуются «перлы» буры различной окраски.

Чаще всего аналитические реакции проводят в растворах. Анализируемый объект (индивидуальное вещество или смесь веществ) может находиться в любом агрегатном состоянии (твердом, жидком, газообразном). Объект для анализа называется образцом, или пробой*.* Один и тот же элемент в образце может находиться в различных химических формах. Например: S0 , S2− , SO42- ,SO3 2− и т.д. В зависимости отцели и задачи анализа после переведения в раствор пробы проводят элементный анализ (определениеобщего содержания серы) или фазовый анализ (определение содержания серы в каждой фазе или в ееотдельных химических формах).

Выполняя ту или иную аналитическую реакцию необходимо строго соблюдать определенные условия ее протекания (температура, рН раствора, концентрация) с тем, чтобы она протекала быстро и имела достаточно низкий предел обнаружения.

*Классификация аналитических реакций*.

1. *Групповые реакции:* один и тот же реактив реагирует с группой ионов, давая одинаковый сигнал. Так, для отделения группы ионов (Ag+ , Pb2+ , Hg2+ ) используют реакцию их с Cl− – ионами, при этом образуются белые осадки ( AgCl, PbCl 2 , Hg2 Cl2 ).

2. *Избирательные (селективные) реакции.*

Пример: йодокрахмальная реакция. Впервые ее описал в 1815 г. немецкий химик Ф. Штромейер.

Для этих целей используют органические реагенты.

*Пример:* диметилглиоксим + Ni2+ → образование ало−красного осадка диметилглиоксимата никеля.

Изменяя условия протекания аналитической реакции, можно неизбирательные реакции сделать избирательными.

*Пример:* если реакции *Ag* + , *Pb* + , *Hg* 2+ + *Cl* − , проводить при нагревании, то PbCl2 не осаждается, так как он хорошо растворим в горячей воде.

3. *Реакции комплексообразования*используются для целей маскирования мешающих ионов.

*Пример:* для обнаружения Со2+ в присутствии Fe3+ – ионов с помощью KSCN , реакцию проводят в присутствии F− – ионов. При этом Fe3+ + 4F–  → [FeF4 ]− ,Kк = 10−16 , поэтому Fe3+ – ионы закомплексованы и не мешают определению Co2+ – ионов.

*Реакции, используемые в аналитической химии.*

***1.*** ***Гидролиз:*** (по катиону, по аниону, по катиону и аниону)

Al3+ + HOH ↔ Al(OH)2+ + H + ;

CO − + HOH ↔ HCO3− + OH −

Fe 3+ +(NH 4 )2 S + HOH → Fe(OH)3 ...+

***2.*** ***Реакции окисления–восстановления:***

Ag+

2MnSO4 + 5K2S2O8 + 8H2O → 2HMnO4 + 10KHSO4 + 2H2SO4

***3***. ***Реакции комплексообразования:***

СuSO4 + 4NH4OH → [Cu(NH3 )4 ]SO4 + 4H2O

***4. Реакции осаждения:***

Ba 2+ +SO42 − →↓ BaSO4

В фотометрическом анализе используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой и ИК областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400 ÷ 760 нм . Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различия в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно – закону Бугера – Ламберта – Бера.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами; реже – реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хинониминовые красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

Одной из важнейших операций фотометрических определений является превращение вещества в окрашенное соединение. Случаи, когда анализируемый раствор окрашен, сравнительно редки. Поэтому чаще всего определяемый элемент (или сложное вещество) переводят в окрашенное соединение, используя реакции окисления-восстановления или комплексообразования. Например, определение содержания Mn2+ –ионов в сплавах основано на реакции:

Ag+

2Mn(NO3 )2 +5K2 S2 O8 → 2HMnO4 +4HNO3 +10KHSO4

*бесцветный фиолетовый*

Если для перевода определенного элемента в окрашенное соединение известно несколько реагентов, то выбирают тот, который обеспечивает более низкий предел обнаружения и наименьшие помехи со стороны примесей.

Определение состава и устойчивости комплексных соединений в растворе. Простота и достаточная точность фотометрических измерений привели к широкому использованию фотометрических методов для исследования реакций в растворе и особенно цветных реакций, имеющих химико-аналитическое значение. Для определения состава соединений часто применяется метод изомолярных серий. При использовании этого метода готовят серию растворов, в которых отношение концентрации центрального иона к концентрации лиганда (cM:cL) изменяется от 9:1 до 1:9, а суммарная концентрация (cM+cL) остается одинаковой во всех растворах (изомолярные серии). Затем измеряют оптическую плотность растворов и строят график зависимости оптической плотности от концентрационного отношения cM:cL. Максимум на этом графике указывает состав комплекса. Метод изомолярных серий имеет ограничения и недостатки, однако является одним из наиболее широко применяемых в практике.

Устойчивость соединений по данным фотометрических измерений может быть рассчитана графическими или аналитическими методами.

При этом предполагается, что кислотно-основные равновесия в исследуемых растворах осложнений не вызывают, т. е. центральный ион не гидролизован и лиганд не взаимодействует с протоном. При протекании процессов кислотно-основного взаимодействия расчет константы устойчивости усложняется.

***Задание 28.***

*Что такое период полураспада? В каких пределах должна находиться эта величина для изотопов , используемых в аналитических целях?*

*Радиоактивный анализ* – это физический метод анализа, который возник и развился после открытия атомной энергии и создания атомных реакторов.

Он основан на измерении радиоактивного излучения элементов. Анализ по радиоактивности был известен и ранее. Так, измеряя естественную радиоактивность урановых руд, определяли содержание в них урана. Аналогичный метод известен для определения калия по радиоактивному изотопу этого элемента. Активационный анализ отличается от этих методов тем, что в нём измеряют интенсивность излучения радиоизотопов элементов, образовавшихся вследствие бомбардировки анализируемой пробы потоком элементарных частиц. При такой бомбардировке происходят ядерные реакции и образуются радиоактивные изотопы элементов, входящих в состав анализируемой пробы.

*Период полураспада* квантовомеханической системы (частицы, ядра, атома, энергетического уровня и т. д.) — время *T*½, в течение которого система распадается с вероятностью 1/2. Если рассматривается [ансамбль](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D1%81%D0%B0%D0%BC%D0%B1%D0%BB%D1%8C) независимых частиц, то в течение одного периода полураспада количество выживших частиц уменьшится в среднем в 2 раза. Термин применим только к [экспоненциально распадающимся](http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%AD%D0%BA%D1%81%D0%BF%D0%BE%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D1%86%D0%B8%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%80%D0%B0%D1%81%D0%BF%D0%B0%D0%B4&action=edit&redlink=1) системам.

Не следует считать, что за два периода полураспада распадутся все частицы, взятые в начальный момент. Поскольку каждый период полураспада уменьшает число выживших частиц вдвое, за время 2*T*½ останется четверть от начального числа частиц, за 3*T*½ — одна восьмая и т. д. Вообще, доля выживших частиц (или, точнее, вероятность выживания *p* для данной частицы) зависит от времени *t* следующим образом:

\frac{N(t)}{N_0} \approx p(t) = 2^ {-t/T_{1/2}} .

Период полураспада, среднее [время жизни](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D1%80%D0%B5%D0%BC%D1%8F_%D0%B6%D0%B8%D0%B7%D0%BD%D0%B8_%D0%BA%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%85%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B9_%D1%81%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BC%D1%8B) τ и [константа распада](http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%D1%82%D0%B0_%D1%80%D0%B0%D1%81%D0%BF%D0%B0%D0%B4%D0%B0&action=edit&redlink=1) λ связаны следующими соотношениями:

T_{1/2} = \tau \ln 2 = \frac{\ln 2}{\lambda}.

Поскольку ln2 = 0,693… , период полураспада примерно на 30 % короче, чем время жизни.

Иногда период полураспада называют также полупериодом распада.

В результате радиоактивного распада получаются элементы, которые по заряду ядер (порядковому номеру) должны быть помещены в уже занятые клетки периодической системы элементами с таким же порядковым номером, но другой атомной массой. Это так называемые изотопы. По химическим свойствам их принято считать неразличимыми, поэтому смесь изотопов обычно рассматривается как один элемент. Неизменность изотопного состава в подавляющем большинстве химических реакций иногда называют законом постоянства изотопного состава. Например, калий в природных соединениях представляет собой смесь изотопов, на 93,259% из 39 К, на 6,729% из 41 К и на 0,0119% из 40 К (К-захват и β-распад). Кальций насчитывает шесть стабильных изотопов с массовыми числами 40,42,43,44,46 и 48. В химико-аналитических и очень многих других реакциях это соотношение сохраняется практически неизменным, поэтому для разделения изотопов химической реакции обычно не применяются. Чаще всего для этой цели используются различные физические процессы – диффузия, дистилляция или электролиз.

Единицей активности изотопа является беккерель (Бк), равный активности нуклида в радиоактивном источнике, в котором за время 1с происходит один акт распада.

*Периодом полураспада* называют промежуток времени, в течение которого данное количество радиоактивного вещества уменьшается наполовину.

Период полураспада различных изотопов существенно различен. Он находится примерно от 1010 лет до ничтожных долей секунды. Конечно, вещества, имеющие период полураспада 10 – 15 мин. и меньше, использовать в лаборатории трудно. Изотопы с очень большим периодом полураспада также нежелательны в лаборатории, так как при случайном загрязнении этими веществами окружающих предметов потребуется специальная работа по дезактивации помещения и приборов.

Элементы, имеющие естественную радиоактивность, могут быть определены по этому свойству количественно. Это U, Th, Ra, Ac и др., всего более 20 элементов. Например, калий можно определить по его радиоактивности в растворе при концентрации 0,05 М. Определение различных элементов по их радиоактивности обычно проводят с помощью градуировочного графика, показывающего зависимость активности от содержания (%) определяемого элемента или методом добавок.

Большое значение имеют радиометрические методы в поисковой работе геологов, например при разведке месторождений урана.

***Задание 45.***

*Навеску сплава m=0,0984 г растворили в колбе на 100 мл. В мерную колбу на 50 мл отобрали 2,00 мл раствора , добавили раствора цирконола и довели объем до метки водой. Относительная оптическая плотность этого раствора , измеренная по отношению к раствору сравнения , содержащему 1 мг Zr в 50,0 мл , оказалась Ах(отн.)=0,38.*

*Относительные оптические плотности четырех стандартных растворов , содержащих в 50,0 мл 1,2 ;1,5 ; 1,7 ; 2,0 мл раствора с концентрацией 1 мг/мл Zr,оказались соответственно 0,28 ; 0,35 ; 0,40 и 0,47.*

*Постройте калибровочный график в координатах Аотн. - СZr и определить процентное содержание циркония в сплаве.*

*Дано:*

*m=0,0984г*

*V0 = 100мл*

*Vк = 50 мл*

*Vал = 2 мл*

*Ах отн. = 0,38*

*Сст=1 мг/мл*

*Решение:*

*Концентрация в стандартных растворах:*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *Vст* | *1,2* | *1,5* | *1,7* | *2* |
| *С,мг/мл* | *0,024* | *0,03* | *0,034* | *0,04* |
| *Аотн* | *0,28* | *0,35* | *0,4* | *0,47* |

*По калибровочному графику находим:*

*сх = 0,0325 мг/мл*

*сZr =*

*mZr = V0 \* сZr = 100 \* 0.8125 = 81.25 мг*

*Ответ:*

***Задание 85.***

*Удельное вращение плоскости поляризации α 40% -ного раствора яблочной кислоты при 100С равна ( +1,310) , при 200С равна ( +0,54 0) и при 300С равна ( -0,120). Определить угол вращения плоскости поляризации раствора , содержащего 5,55 г яблочной кислоты в 50 мл при250С ,если длина трубки 15 см.*

*Дано:*

*[α]10 = 1.31*

*[α]20 = 0.54*

*[α]30 = -0.12*

*m = 5.35г*

*V = 50 мл*

*t = 250C*

*l = 15 см = 1,5 дм*

*Решение:*

*Угол вращения плоскости поляризации:*

*Удельное вращение определим по калибровочному графику:*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *t,0C* | *10* | *20* | *30* |
| *[α]* | *1.31* | *0.54* | *-0.12* |

*По калибровочному графику находим:*

*[α]25 = 0,2*

*Ответ: α=0,03210*

***Задание 105.***

*Что является аналитическим сигналом в кинетических методах анализа? Привести уравнение , связывающее скорость реакции с концентрацией анализируемого вещества.*

После отбора и подготовки пробы наступает стадия химического анализа, на которой и проводят обнаружение компонента или определение его количества. С этой целью измеряют *аналитический сигнал*. В большинстве методов аналитическим сигналом является среднее из измерений физической величины на заключительной стадии анализа, функционально связанной с содержанием определяемого компонента.

В случае необходимости обнаружения какого-либо компонента обычно фиксируют *появление* аналитического сигнала – появление осадка, окраски, линии в спектре и т.д. Появление аналитического сигнала должно быть надежно зафиксировано. При определении количества компонента измеряется *величина* аналитического сигнала – масса осадка, сила тока, интенсивность линии спектра и т.д.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается законом действующих масс (К. Гульдберг, П. Вааге, 1867 г.): *скорость химической реакции при данной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Для обратимой реакции в соответствии с ЗДМ скорость прямой реакции *V*1, идущей слева направо, равна

,

а скорость обратной реакции

,

Где: *сА*, *сB*, *cC*, *cD*- концентрации реагирующих веществ; *К1* и *К2* - коэффициенты пропорциональности, называемые *константами скорости химической реакции****.***

Константа скорости химической реакции - это ее скорость при единичных концентрациях реагирующих веществ. При постоянной температуре константа скорости зависит только от природы реагирующих веществ и не зависит от их концентрации, что позволяет сравнивать скорости различных реакций путем сравнения их констант. Зависимость *К* = *f* (Т) выражает уравнение Аррениуса ℓnK=A/T+B (A и В - константы), а также эмпирическое правило Вант-Гоффа: *при увеличении температуры на каждые 10°С скорость химической реакции увеличивается в 2…4 раза.*

Состояние системы реагирующих веществ, при котором скорость прямой и обратной реакции равны между собой, называется *химическим равновесием:*

,

где квадратными скобками показаны концентрации реагирующих веществ в момент равновесия.

Константу КР называют *константой химического равновесия*, а уравнение для ее вычисления выражает ***ЗДМ для химического* *равновесия:*** *при установившемся химическом равновесии отношение произведения концентрации продуктов к произведению концентрации реагирующих веществ, в степенях, соответствующим стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная для данной реакции при определенных условиях.*

Физический смысл КР в том, что она показывает во сколько раз V1 > V2 или в сторону какой реакции смещено равновесие. Для аналитических целей чаще всего используют реакции, имеющие большую величину КР и практически нацело смещенные в прямом направлении.

***Задание 126.***

*Для определения содержания палладия в растворе методом фиксированной концентрации использовали реакцию α-нафтиламина нитрат-ионами , катализируемую соединениями палладия. Определить концентрацию палладия ( мкг/мл ) в исследуемом растворе, если при измерении времени τ, необходимого для достижения оптической плотности раствора с концентрацией палладия 2,8 мкг/мл , получили следующие результаты :*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *Параметры* | *Стандартные растворы* | | | | | *Исследуемый раствор* |
| *1* | *2* | *3* | *4* | *5* |
| *СPd,мкг/мл*  *τ , мин* | *1,0*  *18,2* | *2,3*  *7,7* | *2,8*  *6,3* | *3,5*  *5,1* | *4,5*  *4,0* | *-*  *7,1* |

*Решение:*

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *СPd,мкг/мл* | *1* | *2,3* | *2,8* | *3,5* | *4,5* |
| *τ , мин* | *18,2* | *7,7* | *6,3* | *5,1* | *4* |
| *1/τ , мин-1* | *0,05* | *0,13* | *0,16* | *0,20* | *0,25* |

По заданным данным стандартного раствора строим калибровочный график.

По графику определяем, что при 1/τ = 1/7,1 = 0,141 мин-1 , *СPd = 2,5 мкг/мл*

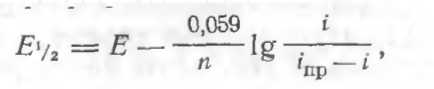
*Ответ: СPd = 2,5 мкг/мл*

***Задание 157.***

*От каких факторов зависит потенциал полуволны? Как влияют на его величину солевой фон ,рН, добавление веществ , способных к комплексообразованию с электроактивным ионом , природа растворителя , температура?*

Потенциалом полуволны называется то значение потенциала, при котором происходит возрастание силы тока до половины предельного значения.

Потенциал полуволны можно определить с помощью уравнения полярографической волны

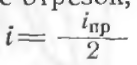


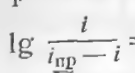
Где: tap — предельная сила тока; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Если откладывать на оси абсцисс значения *Е,* а на оси ординат



то построенный график представляет собой прямую, отсекающую на оси абсцисс равный потенциалу полуволны, так как при



 = 0 и, следовательно, E = E1/2.

Потенциал полуволны можно определить и другим, более простым способом. Для этого на полярограмме из середины волны опускают перпендикуляр на ось абсцисс. Расстояние от точки пересечения перпендикуляра с осью абсцисс до начала координат paвнo Ei/t- Однако этот способ определения менее точен.

Потенциал полуволны E1/2 характеризует природу восстанавливающегося катиона и не зависит от его концентрации. Для разных катионов, полярографируемых в одних и тех же условиях, он неодинаков, что и позволяет открывать различные катионы в растворе. Потенциал полуволны E1/2 зависит, кроме природы самого восстанавливающегося вещества, от природы растворителя, фонового электролита, состава и pH анализируемого раствора, присутствия веществ комплексообразователей, температуры.

Величина потенциала полуволны открываемого или определяемого катиона должна быть меньше величины потенциала разряда ионов фонового электролита.

В табл. 1 приведены в качестве примера значения потенциала полуволны для некоторых катионов с указанием состава фона. Из таблицы следует, что состав фона и pH раствора существенно влияют на величину потенциала полуволны.

*Таблица 1. Значения потенциала полуволны E1/2 некоторых катионов металлов*

*(относительно н.к.э.)*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *Электродная реакция* | *E1/2, B* | *Фоновый электролит (состав фона)* |
| As3+ + 3e → As0  Cd2+ + 2e → Cd0  Cd2+ + 2e → Cd0  Co2+ + 2e → Co0  Cu2+ + 2e → Cu0  Cu2+ + 2e → Cu0  Fe2+ + 2e → Fe0  Mn2+ + 2e → Mn0  Ni2+ + 2e → Ni0  Ni2+ + 2e → Ni0  Zn2+ + 2e → Zn0  Zn2+ + 2e → Zn0  Zn2+ + 2e → Zn0 | -0,70  -0,60  -0,79  -1,03  0  -0,38  -1,37  -1,54  -1,10  -1,06  -1,02  -1,33  -1,49 | 1 М H2SO4+0,01 % желатина  0,1 М HCl  6 М HCl  1 М KSCN  0,5 М H2SO4+0,01 % желатина  1 М Na2C4H4O6 (pH = 12).  1 М HClO4 (pH = 0-2).  0,5 М NH3+0,5 М NH4Cl  HClO4 (pH = 0-2) М KCl  1 М NH3+0,2 М NH4Cl+0,005 % желатина  1 М KCl  1 М NH3+0,2 М NH4Cl+0,005 % желатина  1 М NaOH |

***Задание 177.***

*При титровании раствора BaCl2  0.200н. H2SO4 получили следующие данные по шкале высокочастотного прибора. Построить график титрования и определить содержание BaCl2 (г) в исследуемом растворе.*

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *V H2SO4,мл* | *2,0* | *4,0* | *6,0* | *8,0* | *10,0* |
| *Показания прибора* | *68,3* | *50,5* | *34,5* | *28,0* | *21,5* |

*Решение:*

*По кривой титрования находим что:*

*V экв. = 6 мл*

*По закону эквивалентов:*

*Ответ: mBaCl2 = 0.125г*

***Задание 195.***

*Построить кривые потенциометрического титрования в координатах E-V и ΔE/ ΔV – V и рассчитать концентрацию MgBr2 в растворе (г/л) , если при титровании 20,00 мл анализируемого раствора 0,1н. Hg(NO3)2 (fэкв. =0,5) получили:*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *V Hg(NO3)2 ,мл* | *10,0* | *15,0* | *18,0* | *19,0* | *19,50* | *19,90* | *20,00* | *20,10* |
| *Е,мВ* | *501* | *526* | *552* | *570* | *589* | *629* | *704* | *737* |

*Решение:*

Рассчитываем исходные данные для построения графиков ,и заносим в таблицу:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| V | 10.0 | 15.0 | 18.0 | 19.0 | 19.50 | 19.90 | 20.00 |
| ΔV | 5.0 | 3.0 | 1.0 | 0.5 | 0.4 | 0.1 | 0.1 |
| E | 501 | 526 | 552 | 570 | 589 | 629 | 704 |
| ΔE | 25 | 26 | 18 | 19 | 40 | 75 | 33 |
| ΔE/ΔV | 5.0 | 8.67 | 18 | 38 | 100 | 750 | 330 |

Строим графики:

По графику определяем объем *Hg(NO3)2* в точке эквивалентности V=19,9мл

Определим концентрацию кислоты:

*Ск= Сщ.Vщ/Vк=0,1.19,9/20,0=0,0995 г-экв/л*

***Задание 236.***

*Электролизом раствора ZnSO4 осаждено на катоде за время τ=1310 сек 0,1200 г цинка. Какую силу тока необходимо поддерживать при электролизе , если выход по току составил 90%?*

*Дано:*

*mZn = 0.12г*

*τ =1310 сек*

*η= 90%*

*Найти I*

*Решение:*

*По закону электролиза Фарадея:*

*Ответ: I=0,302 А*

***Задание 264.***

*Каковы области применения , достоинства и недостатки: а) тонкослойной хроматографии; б) осадочной хроматографии; в) ионообменной хроматографии?*

*а)* Метод *тонкослойной хроматографии* (ТСХ), получивший в на­стоящее время широкое распространение, был разработан Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер еще в 1938 г.

В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем на­носится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пла­стинку. В 2...3 см от края пластинки на стартовую линию вно­сят пробу анализируемой жидкости и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидко­стной адсорбционной хроматографии. Под действием капилляр­ных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их про­странственному разделению. Диффузия в тонком слое происходит в продольном и поперечном направлениях, поэтому процесс сле­дует рассматривать как двумерный.

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются *подвижностью* Rf, которая рассчитывается из эксперимен­тальных данных по уравнению:

Rf = Х1/ Хf (1)

Где: Х1 — расстояние от стартовой линии до центра зоны: Хf—рас­стояние, пройденное за это же время растворителем.

Строго говоря, при определении подвижности вместо расстоя­ний Х1 и Хf следовало бы учитывать скорость движения соответ­ствующих веществ в тонком слое, так как в теории ТСХ принято считать, что скорость движения центра зоны хроматографируемого вещества составляет строго определенную долю скорости движения растворителя. Однако измерение этих величин затруд­нительно, а рассчитанные значения , также характеризуют подвижность. По смыслу определения Rf ( как свойство, характерное для данной системы, не должно зависеть от концентрации и других факторов. Опыт показывает, однако, что воспроизводимость и постоянство значений не всегда достаточны, особенно при анализе неорганических ионов. На Rf ( влияет качество и активность сорбента, его влажность, толщина слоя, качество растворителя и другие факторы, не все­гда поддающиеся достаточному контро­лю. На практике часто пользуются отно­сительной величиной:

Rfотн= Rf,х/ Rf,ст

Где: Rf,ст также рассчитывается по урав­нению (1).

Стандартное вещество (свидетель) в том же растворителе наносится на стар­товую линию рядом с анализируемой про­бой и, таким образом, хроматографируется в тех же условиях.

Подложки для сорбента (пластинки) обычно изготовляют из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирной пленки. Одно из достоинств пленки состоит в том, что она прозрачна примерно до 320 нм и это позволяет проводить прямое фотометрирование многих веществ непосредственно в слое.

Сорбент может быть нанесен на подложку в виде пасты (за­крепленный слой), тонкого порошка (незакрепленный слой) или быть приготовленным при обжиге силикагеля на стеклянной пластине.

В качестве сорбента, в ТСХ применяют силикагели, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу и некоторые другие вещества с высокой адсорбционной способностью. Для характеристики сорбционной активности оксида алюминия часто используется шкала Брокмана, составленная по стандартного набора красителей. Эффективно применяются в ТСХ в качестве сорбентов жидкие иониты и другие вещества, обладающие ионообменными свой­ствами и свойствами молекулярных сит (например, сефадексы).

Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Часто применяют смеси растворите­лей из двух или трех компонентов. Например, при хроматографировании аминокислот используют смесь *н*-бутанола с уксусной кислотой и водой, при анализе неорганических ионов — водные буферные растворы, создающие постоянное значение рН.

*б ) Осадочная хроматография* — метод [хроматографии](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D1%8F), основанный на способности разделяемых веществ образовывать малорастворимые соединения с различными [произведениями растворимости](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%BE%D0%B8%D0%B7%D0%B2%D0%B5%D0%B4%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D0%B8%D0%BC%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B8).Осадочная жидкостная хроматография основана на различной растворимости осадков, образующихся при взаимодействии компонентов анализируемой смеси с реагентом-осадителем.

В качестве неподвижной фазы выступает инертный носитель, покрытый слоем осадителя; разделяемые вещества, находящиеся в подвижной фазе, вступают во взаимодействие с осадителем и образуют малорастворимые вещества — [осадки](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%81%D0%B0%D0%B6%D0%B4%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5). При дальнейшем пропускании растворителя происходят поочерёдно: растворение этих осадков, перенос вещества по слою неподвижной фазы, снова осаждение и т. д. При этом скорость перемещения осадка по неподвижной фазе пропорциональна его произведению растворимости (ПР). Хроматограммой в данном случае будет являться распределение осадков по слою носителя.

В качестве примера можно привести разделение галогенид-ионов на носителе ([силикагель](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B8%D0%BB%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D0%B3%D0%B5%D0%BB%D1%8C), [целлюлоза](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B5%D0%BB%D0%BB%D1%8E%D0%BB%D0%BE%D0%B7%D0%B0) и т. д.), пропитанном солью серебра.

Можно использовать для разделения осадков их неодинаковую растворимость в различных растворителях или в растворах с различной [ионной силой](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D1%81%D0%B8%D0%BB%D0%B0_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D0%B0).

Реализуется как в колоночном, так и в плоскостном варианте.

*в)* Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Хотя явление, известное в настоящее время как *ионный обмен*, фактически было известно с середины прошлого века, широкое применение ионо­обменных процессов в практике началось после создания синтетических ионообменников — так называемых *ионообменных смол* или *и о н и т о в*. Используемые ранее естественные ионообменники (различные алюмосиликаты и дру­гие соединения) не обладали достаточной воспроизводимостью свойств, не были химически устойчивыми и т. д. и поэтому суще­ственного практического значения не имели.

Применяемые в настоящее время синтетические ионообменни­ки лишены многих недостатков, присущих естественным ионообменникам, и обладают рядом важных достоинств: они имеют высокую обменную емкость и воспроизводимые ионооб­менные и другие свойства, устойчивы к действию кислот и осно­ваний, не разрушаются в присутствии многих окислителей и восстановителей и т. д. Обычно синтетический ионообменник представляет собой высокополимер, например поперечно-сшитый полистирол, содержащий различные функциональные группы, которые и определяют наиболее характерные свойства смол. Известны также синтетические неорганические иониты, например различные пермутиты, активированный оксид алюминия, гели на основе соединений железа или соединений

циркония и т. д. Одна­ко органические ионообменные смолы имеют намного большее практические применение.

Методы ионообменной хроматографии используются преиму­щественно для разделения ионов. Количественные определе­ния компонентов после разделения могут быть выполнены лю­бым подходящим методом.

Простейшая методика ионообменного разделения состоит в поглощении компонентов смеси ионитом и последовательном элюировании каждого компонента подходящим растворителем.

Например, катионы щелочных металлов легко элюируются разбавленным раствором соляной кислоты (0,1 М НС1). Выход­ная кривая показывает эффективность этого разде­ления. Элюирование раствором 0,1 М НС1 позволяет легко разделить Nа+ и К+.

В качестве другого примера можно указать на методику раз­деления ионов циркония (IV) и гафния (IV). Для разделения эти катионы сначала переводят в анионные сульфатные комплек­сы, которые поглощают анионитом. При последующем элюиро­вании 1 М раствором Н2SО4 содержащим сульфат натрия, про­исходит их полное разделение: сначала вымывается гафний, а затем цирконий.

Применение ионообменной хроматографии к анализу смеси лантаноидов с использованием в качестве элюентов растворов лактата, цитрата, ЭДТА и других привело к разработке эффектив­ного способа разделения этих эле­ментов. На основе полученных данных была предложена и ус­пешно осуществлена на практике технологическая схема промыш­ленной переработки руд ланта­ноидов.

***Задание 279.***

*Рассчитать процентный состав смеси газов по следующим данным , полученным при газовой хроматографии:*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *Газ* | *бензол* | *толуол* | *этилбензол* | *кумол* |
| *Площадь пика S,мм2* | *20,6* | *22,9* | *30,5* | *16,7* |
| *Поправочный коэффициент , k* | *0,78* | *0,79* | *0,82* | *0,84* |

*Массовая доля компонента рассчитывается по формуле:*

*Ответ: бензол-21,95%; толуол – 24,72%; этилбензол – 34,17%; кумол – 19,16%.*