

РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

1. При анализе препарата $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ навеску $m_1 = 4.360$ г этого вещества растворили в 100 мл воды. К аликвоте раствора ($V_1 = 10.00$ мл) добавили избыток MgSO_4 и соли аммония, при этом образовался осадок кристаллогидрата MgNH_4PO_4 . Для определения состава осадка его высушили, взвесили ($m_2 = 0.4486$ г) и добавили к нему 10.00 мл 1.000 М HCl . Навеска полностью растворилась, после чего раствор довели водой до объема $V_0 = 100$ мл (раствор А). К аликвоте раствора А объемом $V_{\text{Mg}} = 20.00$ мл добавили метиловый оранжевый (интервал перехода: рН 3.1 – 4.4) и оттитровали раствором NaOH концентрацией $c_{\text{NaOH}} = 0.0500$ М до полного перехода индикатора в желтую форму, при этом затратили $V_{\text{Na1}} = 16.3$ мл щелочи (в результате получили раствор В). Запишите уравнения реакций растворения осадка в кислоте и реакций титрования. Определите массовую долю фосфата в осадке MgNH_4PO_4 и число молекул кристаллизационной воды в препарате NaH_2PO_4 .

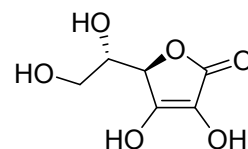
2. Раствор В оттитровали щелочью в присутствии индикатора *n*-ксиленолфталеина (интервал перехода: рН 9.3 – 10.5), при этом израсходовали $V_{\text{Na2}} = 12.4$ мл 0.0500 М NaOH . В ходе добавления щелочи могли осаждаться по крайней мере три разных соли магния. Запишите эти реакции осаждения. По кинетическим причинам могла осаждаться не самая малорастворимая соль. Какая соль преобладала в осадке? Подтвердите расчетом. Можно ли определить содержание фосфата в аликвоте на основании данных только этого титрования?

3. Полученный осадок отделили, промыли и полностью растворили в 0.0200 М HCl , причем рН полученного раствора оказался близок к четырем. Какой объем кислоты V_{HCl} потребовался для растворения осадка?

Константы диссоциации фосфорной кислоты: $\text{p}K_1 = 2.0$, $\text{p}K_2 = 6.7$, $\text{p}K_3 = 12.4$; произведения растворимости (K_S): $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 - 2 \cdot 10^{-13}$, $\text{MgHPO}_4 - 3 \cdot 10^{-6}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - 1 \cdot 10^{-13}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2 - 6 \cdot 10^{-10}$.

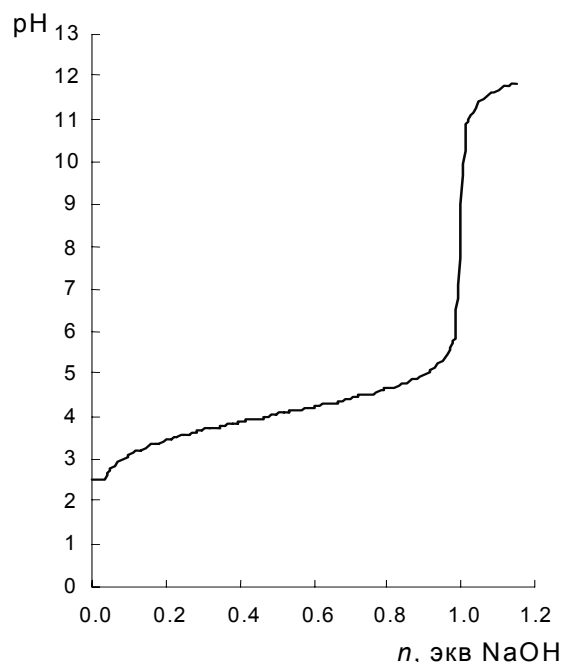
Задача 2

Аскорбиновая кислота (**АК**), более известная как витамин С, используется в качестве витаминной добавки.



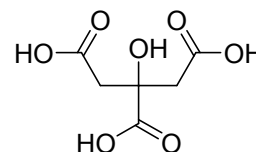
1. Какая группа **АК** отщепляет протон легче всего?

2. Константы диссоциации по скольким ступеням можно оценить по представленной на рисунке кривой титрования 0.1 М раствора **АК** 0.1 М раствором щелочи? Проведите их оценку тремя различными способами, если известно, что рН в точке эквивалентности равен 8.4.



Известны случаи, когда недобросовестные предприниматели продавали под видом **АК** более дешевую лимонную кислоту (**ЛК**, формула справа внизу).

3. Как можно узнать, какой кислотой является вещество: аскорбиновой или лимонной, если имеются 0.1000 М раствор NaOH и индикаторы: метиловый оранжевый ($pT = 3.5$), бромфеноловый красный ($pT = 6.0$), феноловый красный ($pT = 8.0$) и тимолфталеин ($pT = 10.2$)? Запишите уравнения реакций, на которых основан анализ, и выберите индикатор. Логарифмы последовательных констант диссоциации **ЛК**: $pK_{a1} = 3.1$; $pK_{a2} = 4.7$; $pK_{a3} = 6.4$. Рассчитайте рН 0.1 М раствора двузамещенного цитрата Na_2HA , приняв, что в его растворе имеется равновесие $2HA^{2-} = H_2A^- + A^{3-}$.



4. Смесь сухих безводных **АК** и **ЛК** анализировали титриметрическим методом. Для окисления **АК** навеску образца массой m_1 растворили в 25.00 мл воды, к 10.00 мл этого раствора прилили 1.50 мл 0.0752 М раствора иода, смесь оставили на 2 мин в темноте, добавили крахмал и оттитровали 0.00984 М раствором тиосульфата натрия, при этом затратили 2.63 мл титранта. Другую навеску образца той же массы m_1 растворили в 20.00 мл воды, прилили 1 мл конц. H_2SO_4 и 15.00 мл 0.1053 М $KMnO_4$, нагрели и оттитровали 0.1011 М раствором $FeSO_4$, затратив 10.88 мл титранта. Напишите уравнения протекающих реакций с учетом того, что аскорбиновая кислота

окисляется иодом до дегидроаскорбиновой $C_6H_6O_6$, а перманганат окисляет обе кислоты до CO_2 . Рассчитайте массы **АК** и **ЛК** в навеске.

Задача 3

Для определения общей жесткости воды на технических весах взвесили около 9.2 г комплексона **А** ($C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot nH_2O$). Правильность взвешивания проверили титриметрическим методом. Навеску **А** растворили в воде и довели объём до 1.0 л $\pm 1\%$. Содержимое фиксаля, этикетка которого изображена ниже, растворили в дистиллированной воде и довели объём до 200.0 ± 0.6 мл. Три аликвоты по 10.00 мл последнего раствора оттитровали раствором **А** в присутствии буфера и индикатора:

MgSO₄ ЧДА 0.005M $\pm 1.0\% \times 1л$
--

№ титрования	1	2	3
V(А), мл	10.1	10.2	10.2

1. Что такое общая жесткость воды? Какие ионы её определяют?

Если результат получают усреднением нескольких измерений, его записывают с указанием *доверительного интервала* Δx , отражающего разброс отдельных значений:

$$x = \bar{x} \pm \Delta x = \bar{x} \pm \frac{2s_{n-1}}{\sqrt{n}}, \text{ где } s_{n-1} = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n-1}},$$

x_i и \bar{x} – результаты отдельных измерений и средний соответственно, а n – их число.

2. Нарисуйте структуру **А**. Рассчитайте n (целое) и концентрацию раствора **А**.

3. Правильно ли взвесили **А**? Ответ подтвердите расчетом.

Результаты двух серий измерений можно считать одинаковыми при условии:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq 2s_{n_1+n_2-1} \sqrt{\frac{n_1+n_2}{n_1n_2}}$$

В начале расчетов из серии измерений исключают *промахи* – значения, отклоняющиеся от среднего (рассчитанного без учета промаха) более чем на $3s_{n-1}$.

Из родников *Alph* и *Bett* были собраны пробы воды. От каждой из проб отобрали по 100.0 мл и оттитровали раствором **А**. Результаты титрований свели в таблицу:

Родник	<i>Alph</i>				<i>Bett</i>				
V(А), мл	6.3	6.2	6.4	6.3	6.8	6.1	6.2	6.1	6.3

4. Напишите уравнение реакций титрования.

5. Различается ли жесткость воды в родниках? Рассчитайте её.

6. В листе ответов даны результаты серии определений концентраций двух ионов в *Alph* и *Bett* в двух лабораториях. При определении какого из ионов наблюдаются систематические отклонения в одной из лабораторий?