

## Решение задачи по аналитической химии

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Техн. баллы	10	10	30	20	30	100
Полный балл	1	1	3	2	3	10

### I. Обязательная программа

#### Идентификация веществ в газовой хроматографии и поиск оптимальных параметров работы колонки.

1. На основании данных таблицы определите углеводород **A** и его примерную температуру кипения.

#### Решение:

Используя данные таблицы 1 рассчитаем исправленные времена удерживания и их логарифмы:

Компонент	Неудерживаемый	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	<i>n</i> -C <sub><i>x</i></sub> H <sub>2<i>x</i>+2</sub> <b>A</b>	C <sub><i>y</i></sub> H <sub><i>z</i></sub> <b>B</b>
<i>t</i> <sub>кип</sub> , °C	–	-0,5	36,1	68,8	98,5	?	–
<i>t</i> <sub>R</sub> , с	20	32,5	45	70	120	418	91
<i>t</i> ' <sub>R</sub>	–	12,5	25	50	100	398	71
lg <i>t</i> ' <sub>R</sub>	–	1,097	1,398	1,699	2,000	2,600	1,851

Из условия задания и данных таблицы следует, что при постоянных ГХ параметрах системы  $lgt'_R$  в гомологическом ряду пропорционален числу атомов углерода ( $n_C$ ) в молекуле:  $lgt'_R = a + b \cdot n_C$ , где  $a$  и  $b$  - константы, зависящие от условий анализа и функциональной группы гомологического ряда. Следовательно, можно найти число атомов углерода в соединении **A**, составив и решив систему уравнений с двумя неизвестными, например для C<sub>6</sub>/C<sub>7</sub>:

$$\begin{cases} 1,699 = a + 6b \\ 2,000 = a + 7b, \end{cases}$$

откуда  $a = -0,107$ ,  $b = 0,301$ .

Тогда для вещества **A**  $n_C = 9$ , это *n*-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>.

По аналогии с вышеописанным пробуем логарифмическую зависимость исправленного времени удерживания от температуры кипения:  $lgt'_R = A + B \cdot t_{кип}$ . Для нахождения температуры кипения **A** также составим систему линейных уравнений с двумя неизвестными по данным для гексана и гептана:

$$\begin{cases} 1,699 = A + 68,8B \\ 2,000 = A + 98,5B, \end{cases}$$

откуда  $A = 1,0052$ ,  $B = 0,0101$ .

Тогда для вещества **A**  $t_{кип} = 157,9^\circ\text{C}$ .

2. Используя данные таблицы 1 и справочные данные по индексам Ковача определите углеводород **B**.

Углеводород	Бензол	Толуол	Нафталин	Циклогесан	Циклогептан
Индекс Ковача, <i>I</i>	650	740	1090	620	725

**Решение:**

Рассчитаем по данным таблицы 1 индекс Ковача для соединения **B**:

$$I(B) = 100 \cdot 6 + 100 \cdot \frac{1,851 - 1,699}{2,000 - 1,699} = 650,5.$$

При сравнении с данными таблицы 2 находим, что **B** - это бензол.

3. Для разделения смеси углеводородов использовали колонку для ГХ длиной 5 м и внутренним диаметром 4 мм, размер частиц сорбента составлял 50 мкм. При объемных скоростях подвижной фазы  $F_1 = 19$  мл/мин и  $F_2 = 50$  мл/мин эффективность колонки составляет соответственно 12 250 и 11 000 теоретических тарелок. Какова оптимальная объемная скорость потока подвижной фазы и какой будет эффективность колонки при этой скорости? Считайте, что колонка упакована равномерно и коэффициент гомогенности минимален.

**Решение:**

Согласно уравнению Ван-Деемтера, эффективность колонки будет максимальной при минимальном значении  $N$ . Продифференцируем уравнение по  $u$ ;  $N$  минимально,

$$\text{когда } \frac{dN}{du} = -\frac{B}{u^2} + C = 0, \text{ т.е. } u_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{B}{C}}.$$

Поскольку в уравнении Ван-Деемтера фигурирует линейная скорость потока, то необходимо предварительно рассчитать ее из объемной скорости. Линейная скорость  $u$  связана с объемной скоростью  $F$  соотношением:

$$F = u \cdot S = u \cdot 2\pi d^2 / 4$$

Тогда  $u_1 = 15,11$  см/мин, а  $u_2 = 39,78$  см/мин, при этом  $H_1 = 0,0408$  см и  $H_2 = 0,0455$  см.

Найдем значение параметра  $A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p = 2 \cdot 0,1 \cdot 0,005$  см = 0,001 см.

Составим систему уравнений и двумя неизвестными для нахождения В и С:

$$\begin{cases} 0,0408 = 0,001 + \frac{B}{15,11} + 15,11C \\ 0,0455 = 0,001 + \frac{B}{39,78} + 39,78C, \end{cases}$$

решив которую получаем  $B = 0,4043$  и  $C = 8,63 \cdot 10^{-4}$ . Тогда  $u_{\text{опт}} = 21,64$  см/мин.

При этом  $H_{\text{опт}} = 0,0384$  см,  $N_{\text{опт}} = L/H_{\text{опт}} = 500/0,0384 = 13\,021$  ТТ.

## II. По запросам трудящихся

### Расчет pH начала осаждения.

4. Рассчитайте величину pH (с точностью 0.05 pH) в 0,01 М водном растворе  $\text{FeCl}_3$ . Катион  $\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  считайте одноосновной кислотой с константой кислотности  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$ .

**Решение:**



$$K_a = \frac{[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}]} = 6,3 \cdot 10^{-3}$$

$c(\text{Fe}) = 0,010$  М =  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}]$  (далее записываем как  $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}]$  (далее записываем как  $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ );

$$[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = [\text{H}^+] = x$$

Тогда

$$6,3 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0,01 - x} \Rightarrow x = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ М} = [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{2,27}$$

Примечание. Формулу  $\sqrt{K_a c}$  использовать нельзя, поскольку константа диссоциации акваиона железа высока и значением  $x$  в знаменателе нельзя пренебречь.

5. Какое значение pH (с точностью 0.05 pH) необходимо создать в этом растворе для того, чтобы начал выпадать осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ? Произведение растворимости  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  равно  $K_{sp} = 6,3 \cdot 10^{-38}$ .

**Решение:**

$$K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38};$$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = c(\text{Fe}) = 0,010;$$

$$K_a = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} \Rightarrow$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]\beta, \text{ где } \beta = \frac{K_a}{K_w} = 6.3 \cdot 10^{11}.$$

Из вышеприведенных уравнений получается кубическое уравнение относительно  $[\text{OH}^-]$ , которое можно решить итеративным методом, как показано ниже.

Пусть  $[\text{Fe}^{3+}] = x$ ,  $[\text{OH}^-] = y$ , тогда получим:

$$x(1+\beta y) = c \Rightarrow x = \frac{c}{1+\beta y}$$

$$K_{sp} = xy^3 \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} \Rightarrow \text{pH} = -\log K_w + \log y.$$

**Нулевое приближение:**  $y = 0 \Rightarrow x = \frac{c}{1+\beta y} = 0.010 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 1.85 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow$   
**pH = 2.27;**

**1-я итерация:**  $y = 1.85 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow x = \frac{c}{1+\beta y} = 0.00462 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 2.39 \cdot 10^{-12} \text{ M}$   
 $\Rightarrow$  **pH = 2.38;**

**2-я итерация:**  $y = 2.39 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow x = \frac{c}{1+\beta y} = 0.00399 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 2.51 \cdot 10^{-12} \text{ M}$   
 $\Rightarrow$  **pH = 2.40**