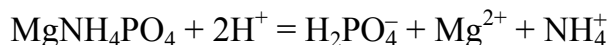


РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор М.К. Беклемишев)

1. Полное растворение MgNH_4PO_4 означает, что добавленной HCl хватило для перевода всего фосфата по крайней мере в дигидрофосфат (иначе образовался бы нерастворимый MgHPO_4) или в фосфорную кислоту:

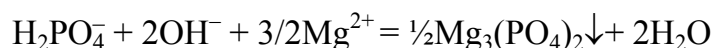
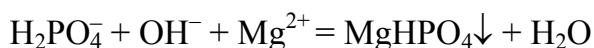


Полному переходу окраски метилоранжа в желтую отвечает титрование до H_2PO_4^- , имеющего pH 4.4 (как можно показать, это значение $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$), т.е. при этом оттитровывается избыток HCl ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$) и свободная H_3PO_4 ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$). Следовательно, количество HCl в аликвоте V_{Mg} равно:

$$V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{Mg}} / V_0) = 2n_{\text{PO}_4} + n_{\text{exc}},$$

где n_{exc} – избыток кислоты, находящейся в виде H^+ и H_3PO_4 и титруемой щелочью в присутствии метилоранжа. Тогда: $0.01 \text{ л} \cdot 1 \text{ М} / 5 = 2n_{\text{PO}_4} + 1.63 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot 0.0500 \text{ М}$, откуда $n_{\text{PO}_4} = 5.93 \cdot 10^{-4}$ моль; это соответствует $(0.4486 / 5)$ г соли, т.е. массовая доля PO_4 в MgNH_4PO_4 равна 0.628. (Заметим, что в $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массовая доля фосфата ниже: она равна 0.39; осадок мог не отвечать теоретическому составу, например, из-за несоблюдения режима высушивания.) В аликвоте $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ объемом $V_1 = 10.00$ мл содержалось 0.4360 г препарата, а в аликвоте V_{Mg} – $0.4360 / 5 = 0.0872$ г. Тогда молярная масса $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ равна: $0.0872 / 5.93 \cdot 10^{-4} = 147$ г/моль, из них 120 г/моль приходится на NaH_2PO_4 , т.е. на воду – 27 г/моль (1.5 молекулы).

2. Поскольку в растворе **В** весь фосфат был переведен в дигидрофосфат, реакции осаждения при добавлении щелочи будут выглядеть следующим образом:



Доля $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ возрастает при повышении pH и снижении концентрации NH_3). MgHPO_4 – кислая соль, однако она может выпадать и в сильнощелочной среде: пренебрегая $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ и $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ при $\text{pH} \sim 9$, получим: $c_{\text{PO}_4} = [\text{HPO}_4^-] + [\text{PO}_4^{3-}] = [\text{HPO}_4^-] (1 + K_3 / [\text{H}^+])$; условие осаждения – $[\text{Mg}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}] > K_S(\text{MgHPO}_4)$; отсюда (для $c_{\text{PO}_4} = 0.1 \text{ М}$ и $[\text{Mg}^{2+}] = 0.01 \text{ М}$): $[\text{H}^+] > K_3 / (([\text{Mg}^{2+}] \cdot c_{\text{PO}_4} / K_S) - 1) = 1.2 \cdot 10^{-15}$, т.е. $\text{pH} \leq 15$.

При осаждении разных солей затрачивается разное количество щелочи, поэтому определить фосфат на основании данных только этого титрования невозможно. Количество дигидрофосфата в аликвоте: $0.4486 \text{ г} \cdot (20 \text{ мл} / 100 \text{ мл}) \cdot 0.628 / 95 \text{ г/моль} = 5.9 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$, а щелочи пошло на титрование: $0.050 \text{ М} \cdot 0.0124 \text{ л} = 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$, т.е. почти эквивалентное количество. Значит, в данных условиях образовался почти исключительно MgHPO_4 (он аморфный или очень мелкокристаллический, в отличие от MgNH_4PO_4 , хотя последний и менее растворим).

3. Поскольку растворение в кислоте по условию проходило до pH 4, т.е. до дигидрофосфата, реакции компонентов осадка с кислотой фактически обратны вышеприведенным, поэтому количество затраченной кислоты равно количеству щелочи, затраченной на образование осадков: $V_{2\text{HCl}} = 12.4 \text{ мл} \cdot 0.0500 \text{ М} / 0.0200 \text{ М} = 31.0 \text{ мл}$.

Задача 2 (автор К.В. Яблоцкий)

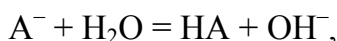
1. Кислотными свойствами в наибольшей степени обладает атом водорода гидроксила, находящегося в β -положении к карбонильной группе.

2. Одну, так как на кривой титрования **АК** наблюдается один скачок.

Оценку константы кислотности можно провести следующими способами:

А) До начала титрования $\text{pH}_0 \approx 2.5$, $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]}$; $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$; $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, тогда $K_a = \frac{10^{-2\text{pH}}}{[\text{HA}]} = \frac{10^{-5}}{0.1} = 1 \cdot 10^{-4}$ (табличное значение $9 \cdot 10^{-5}$).

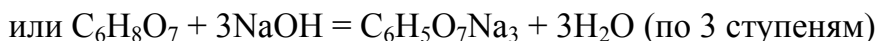
Б) Состояние системы в точке эквивалентности описывается равновесием:



для которого константа равновесия равна $K = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$; так как $[\text{HA}] \approx [\text{OH}^-]$ (оба образуются при гидролизе A^-), то $K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]}$, откуда $\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]}$; следовательно, $K_a = \frac{K_w[\text{A}^-]}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{A}^-]}{K_w} = \frac{10^{-2\text{pH}}[\text{A}^-]}{K_w} = \frac{10^{-16.8} \cdot 0.1 \cdot 0.5}{10^{-14}} = 8 \cdot 10^{-5}$.

В) Значение K_a можно оценить из приближенной формулы для расчета pH буфера: $[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \approx K_a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}}} = K_a \frac{1-n}{n}$; тогда $K_a = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot n}{1-n}$; например, при $n = 0.5$ по графику $\text{pH} \approx 4.0$, т.е. $K_a = 1 \cdot 10^{-4}$.

3. Лимонную кислоту можно отличить от аскорбиновой с помощью кислотно-основного титрования по числу затрачиваемых эквивалентов щелочи (задача упрощается близостью молярных масс кислот):



Рассчитаем pH двузамещенного цитрата (оно же – значение pH в точке эквивалентности при титровании **ЛК** по двум ступеням). Обозначим $[\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-]$ как $[\text{HA}^{2-}]$ и выразим $[\text{HA}^{2-}]$ из констант K_{a2} и K_{a3} :

$$[\text{HA}^{2-}] = K_{a2}[\text{H}_2\text{A}^-] / [\text{H}^+] = [\text{H}^+][\text{A}^{3-}] / K_{a3}$$

Отсюда $[\text{H}^+]^2 = K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot [\text{H}_2\text{A}^-] / [\text{A}^{3-}]$. Но из приведенного в условии (пункт 2) равновесия $\text{HA}^{2-} = \text{H}_2\text{A}^- + \text{A}^{3-}$ следует $[\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{A}^{3-}]$, поэтому $[\text{H}^+]^2 = K_{a2} \cdot K_{a3}$ и $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3}) = 5.6$.

Индикатор при титровании по 2 ступени – бромфеноловый красный.

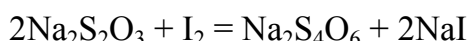
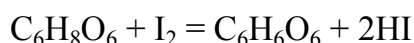
Для различения **АК** и **ЛК** можно воспользоваться также титрованием до трехзамещенного цитрата; при 0.1 М концентрациях **ЛК** и щелочи имеем в точке эквивалентности: $[\text{A}^{3-}] + \text{H}_2\text{O} = [\text{HA}^{2-}] + [\text{OH}^-]$; рассуждая аналогично пункту 1Б, получаем (изменение объема при титровании не учитываем):

$$E_t = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^{3-}]}; [\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{A}^{3-}] \cdot \frac{K_w}{K_{a3}}}; [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_{a3} \cdot K_w}{[\text{A}^{3-}]}} = \sqrt{\frac{3 \cdot K_{a3} \cdot K_w}{c_{\text{OH}}}};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\left(\sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-6.4} \cdot 10^{-14}}{0.1}}\right) = 9.5$$

В таком случае индикатор – тимолфталейн ($\text{p}T_{\text{инд}} = 10.2$ выше $\text{pH}_{\text{т.э.АК}} = 8.4$ и $\text{pH}_{\text{т.э.ЛК}} = 9.5$).

4.



Количество вступившего в реакцию с **АК** иода составляет:

$$C_{\text{I}_2} V_{\text{I}_2} - C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 0.5 = (1.50 \cdot 0.0752 - 2.63 \cdot 0.00984 \cdot 0.5) \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Масса **АК** в аликвоте составляет: $m = M \cdot \nu = 176 \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 0.0176 \text{ г} = 17.6 \text{ мг}$; масса

АК в навеске составляет: $17.6 \cdot 2.5 = 44 \text{ мг}$

Перманганатом в названных условиях **АК** и **ЛК** окисляются до CO_2 :



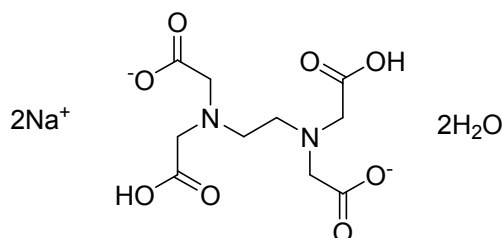
Количество перманганата, вступившего в реакцию окисления с аскорбиновой и лимонной кислотами, составляет $C_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} - C_{\text{FeSO}_4} V_{\text{FeSO}_4} = (0.015 \cdot 0.1053 - 0.01088 \cdot 0.1011 \cdot 0.2) =$

$= 1.36 \cdot 10^{-3}$ моль. Количество перманганата, израсходованного на окисление лимонной кислоты: $1.36 \cdot 10^{-3}$ моль $\text{KMnO}_4 - 4 \cdot 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль **АК** $= 3.6 \cdot 10^{-4}$ моль. Масса лимонной кислоты в навеске: $\frac{3.6 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 192}{18} = 0.0192$ г.

Задача 3 (автор Маринчук А.И.)

1. Общая жесткость – это суммарное содержание солей кальция и магния в воде. Она состоит из карбонатной (временной) жесткости, которая устраняется длительным кипячением (гидрокарбонаты переходят в плохо растворимые карбонаты и выпадают в осадок) и некарбонатной (постоянной). Обычно жесткость измеряется в мг-экв/л (соответствует удвоенной суммарной концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+}).

2. Как нетрудно догадаться по брутто-формуле и применению для титрования Ca^{2+} и Mg^{2+} , вещество **А** – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



Судя по этикетке, фиксанал MgSO_4 рассчитан на разведение в 1 л воды. При растворении его в 200 мл получится раствор с концентрацией $0.025 \text{ M} \pm 1.0\%$.

$$\bar{V} = \frac{10.1 + 2 \cdot 10.2}{3} \approx 10.17 \text{ (мл)} \quad s_2 = \sqrt{\frac{(10.1 - 10.17)^2 + 2 \cdot (10.2 - 10.17)^2}{2}} \approx 0.0579 \text{ (мл)}$$

$$\Delta V = 2 \cdot 0.058 / \sqrt{3} \approx 0.0668 \text{ (мл)} \quad V = 10.17 \pm 0.0668 \text{ мл} \approx 10.17 \text{ мл} \pm 0.65\%$$

Таким образом, концентрация ЭДТА составляет $10 \cdot 0.025 / 10.17 \approx 0.0246 \text{ M}$. Поскольку $M(\text{ЭДТА}) \approx 9.2 / 0.0246 \approx 374$ г/моль, то $n \approx (374 - 336) / 18 \approx 2.1$, а учитывая то, что n – целое, $n = 2$.

Поскольку в расчетах используются только операции умножения и деления, для учета ошибок измерений удобнее использовать относительные погрешности, максимальные значения которых соответствуют доверительному интервалу. Относительная погрешность произведения и частного равна сумме относительных погрешностей исходных величин (иногда ее считают равной корню из суммы квадратов относительных погрешностей). Если доверительный интервал не указан, можно считать, что он равен единице последнего указанного разряда или ее половине.

Относительная погрешность определения концентрации ЭДТА равна сумме погрешностей концентрации фиксана и измерений объёмов. Таким образом, она составляет $1.0\% + 0.6 \cdot 100\% / 200 + 0.65\% + 0.1\% \approx 2.0\%$.

3. Точная масса ЭДТА составляет $372.24 \text{ г/моль} \cdot 0.0246 \text{ моль} \approx 9.16 \text{ г} \pm 0.27 \text{ г}$ (3%: 2% – погрешность концентрации, 1% – объёма), а абсолютная погрешность взвешивания составляет $9.2 - 9.16 = 0.04 \text{ г}$, что гораздо меньше 0.27 г . ЭДТА взвесили правильно.

4. $\text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{M}^{2+} \rightarrow [\text{MY}]^{2-} + 2\text{H}^+$; $\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$; Y^{4-} – остаток ЭДТА.

5. Вместо сравнения жесткости воды будем сравнивать объёмы раствора ЭДТА, потраченные на титрование. Но прежде всего следует проанализировать, является ли первое титрование воды из *Bett* промахом, в связи с тем, что результат сильно отличается от остальных. В приведённых ниже расчетах для упрощения опущены единицы измерения – миллилитры.

Рассчитаем среднее и s_2 по остальным результатам:

$$\bar{V}_{Bett} = \frac{6.1 \cdot 2 + 6.2 + 6.3}{4} \approx 6.18 \quad s_{Bett} = \sqrt{\frac{(6.1 - 6.18)^2 \cdot 2 + (6.2 - 6.18)^2 + (6.3 - 6.18)^2}{3}} \approx 0.096$$

$$|6.8 - \bar{V}_{Bett}| = 0.62 > 3s_{Bett} \approx 0.29$$

Таким образом, 6.8 мл – это промах, что отразится на результатах расчетов.

Рассчитаем также среднее значение объёма и s для *Alph*:

$$\bar{V}_{Alph} = \frac{6.3 \cdot 2 + 6.2 + 6.4}{4} = 6.3 \quad s_{Alph} = \sqrt{\frac{(6.2 - 6.3)^2 + (6.4 - 6.3)^2}{3}} = 0.082$$

Для сравнения значений объёмов остаётся рассчитать s для всей совокупности титрований, и соответственно – средний объём по ним:

$$\bar{V} = \frac{\bar{V}_{Alph} + \bar{V}_{Bett}}{2} = \frac{6.3 + 6.18}{2} \approx 6.24 \quad s \approx 0.106$$

$$|6.3 - 6.18| = 0.12 \leq 2 \cdot 0.106 \sqrt{(4+4) / (4 \cdot 4)} \approx 0.15$$

Таким образом, отклонения в результатах нельзя считать существенными, и это означает, что у воды из обоих родников одинаковая жесткость (что не удивительно в том случае, если они находятся в одной местности). Учитывая это, мы можем объединить результаты.

Доверительный интервал для объёма, пошедшего на титрование, составляет $2 \cdot 0.106 / \sqrt{8} \approx 0.075 \text{ мл}$, соответственно $V(\text{ЭДТА}) = 6.24 \text{ мл} \pm 1.2\%$. Теперь можно рассчитать жесткость воды и относительную погрешность определения.

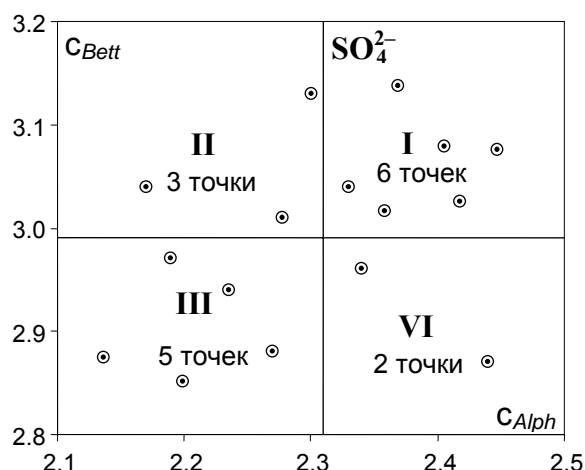
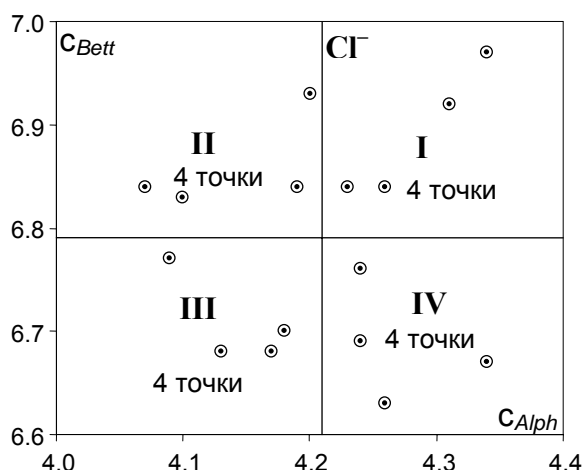
$$Ж = 2M(\text{ЭДТА}) \frac{V(\text{ЭДТА})}{V(\text{вода})} \cdot 1000 = 2 \cdot 0.0246 \cdot \frac{6.24}{100} \cdot 1000 \approx 3.07 \text{ (мг-экв/л)}$$

Погрешность определения жесткости состоит из погрешностей определения объема аликвоты, объема и концентрации ЭДТА и составляет $0.1\% + 1.2\% + 2.0\% = 3.3\%$.

Учитывая погрешность, результат следует сократить до второй значащей цифры:

$$Ж = 3.1 \text{ мг-экв/л} \pm 3\%$$

6. Линии, параллельные координатным осям и проходящие через точку средних значений объединённых выборок по всем измерениям, разделяют диаграмму на четыре части. Если в одной лаборатории результаты будут систематически отклоняться, то точки будут чаще попадать в левую нижнюю часть (заниженные результаты) и правую верхнюю (завышенные результаты). Таким образом, мы получаем простой критерий, позволяющий определить наличие систематической погрешности: если число точек в I и III квадрантах заметно больше, чем в II и IV, то хотя бы в одной из лабораторий измерения проводятся с систематической погрешностью.



Таким образом, систематическая погрешность наблюдается при определении SO_4^{2-} .

Сформулированный выше критерий можно переформулировать следующим образом: если $\alpha = (N_I + N_{III}) / N_{\Sigma} \approx 0.5$, то систематическая погрешность отсутствует. В таком виде он был впервые сформулирован Юденом.