

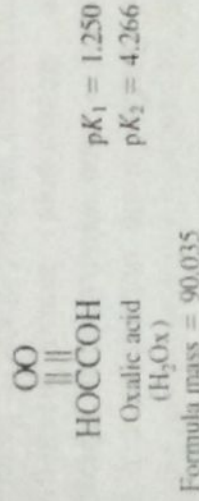
Контрольная работа по аналитической химии для участников сборов олимпийского резерва.

Problem 1: Acid-Base Titrations

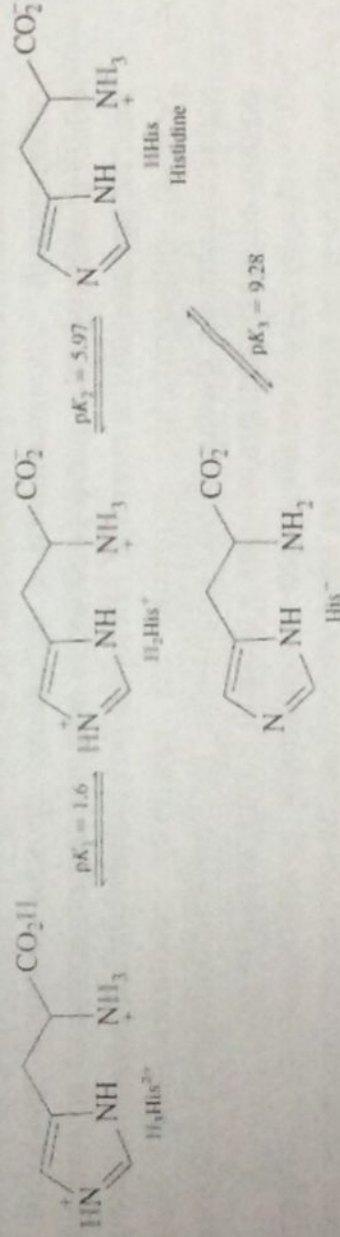
1.1. The amount of protein in a sample of cheese is determined by a Kjeldahl analysis for nitrogen. After digesting a 0.9814-g sample of cheese, the nitrogen is oxidized to NH_4^+ , converted to NH_3 with NaOH , and distilled into a collection flask containing 50.00 mL of 0.1047 M HCl . The excess HCl is then back titrated with 0.1183 M NaOH , requiring 22.84 mL to reach the bromothymol blue end point. Report the %w/w protein in the cheese given that there is 6.38 g of protein for every gram of nitrogen in most dairy products.

1.2. The alkalinity of natural waters is usually controlled by OH^- , CO_3^{2-} , and HCO_3^- , which may be present singularly or in combination. Titrating a 100.0-mL sample to a pH of 8.3 requires 18.67 mL of a 0.02812 M solution of HCl . A second 100.0-mL aliquot requires 48.12 mL of the same titrant to reach a pH of 4.5. Identify the sources of alkalinity and their concentrations in parts per million.

1.3. How many milliliters of 0.800 M KOH should be added to 3.38 g of oxalic acid to give a pH of 4.40 when diluted to 500 mL?



1.4. Find the pH of 0.10 M $\text{H}_3\text{His}^{2+}$, 0.10 M H_2His^+ , 0.10 M HHis , and 0.10 M His^- , where His stands for the amino acid histidine.



1.5. Calculate the equilibrium concentration of $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HSO}_4^-]$ and $[\text{SO}_4^{2-}]$ in 1.0×10^{-7} M sulfuric acid solution.

Problem 2: Solubility equilibrium in a buffer solution

Biochemical reactions take place in buffered aqueous environments. For example, the pH of the blood is maintained around 7.4 by the buffering action of carbonate, phosphate, and proteins. Many chemical reactions in the laboratory are also carried out in buffer solutions. In this problem, let's consider the solubility equilibrium in a buffer solution.

2.1. H_2S gas occupying 440 mL at STP can be dissolved in 100 mL of water at 25°C . Calculate the molar concentration of H_2S in water saturated with H_2S . Assume that there is no volume change in water upon dissolution of H_2S .

2.2. Assume that equilibrium is established after a 0.010 M FeCl_2 solution is saturated with H_2S by continuously bubbling H_2S into the solution.

$$K_{sp}(\text{FeS}) = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 8.0 \times 10^{-19} \text{ at } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

For acid dissociation of H_2S ,

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] = 9.5 \times 10^{-8} \quad (2)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-] = 1.3 \times 10^{-14} \quad (3)$$

For self ionization of water,

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (4)$$

In the solution, the positive charge is balanced by the negative charge.

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] \quad (5)$$

Cross out terms that are negligibly small in the charge balance equation, (5), in order to determine $[\text{H}^+]$ and $[\text{Fe}^{2+}]$. Would you increase or decrease the pH of the solution to precipitate more FeS ? How does the increase of 1 in pH affect the concentration of Fe^{2+} ion?

2.3. How would you adjust the final pH of the solution saturated with H_2S to reduce the concentration of Fe^{2+} from 0.010 M to 1.0×10^{-8} M?

2.4. You want to use acetic acid (HOAc)/sodium acetate (NaOAc) buffer to achieve 1.0×10^{-8} M concentration of Fe^{2+} as described above. Suppose that you are making the buffer by mixing acetic acid and sodium acetate in water in a volumetric flask. Enough acetic acid was added to make the initial concentration 0.10 M. Considering that the precipitation reaction produces H^+ ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}(s) + 2\text{H}^+$), how would you adjust the initial concentration of sodium acetate to obtain 1.0×10^{-8} M Fe^{2+} after equilibrium is established? The acid dissociation constant for acetic acid at 25°C is 1.8×10^{-5} .

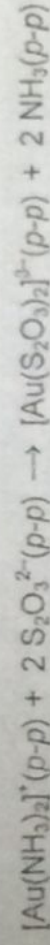
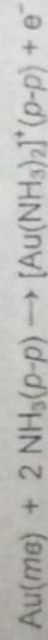
2.5. What is the pH of the buffer before H_2S is introduced and FeS is precipitated?

Задача 3

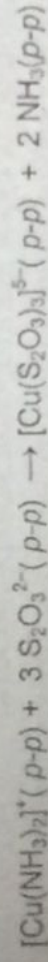
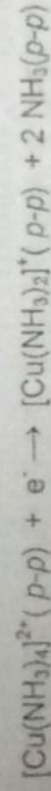
Использование «цианидного процесса» извлечения золота вызывает серьезную обеспокоенность в связи с использованием высокотоксичного NaCN. Извлечение золота тиосульфатом рассматривается в качестве альтернативы, поскольку основной реагент этого процесса, тиосульфат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, достаточно безопасен. Используемый для извлечения золота раствор содержит $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 и растворенный O_2 . Для присутствия в растворе молекул аммиака pH должен превышать 8,5.

Предложенный механизм растворения подразумевает образование на поверхности золота локальных гальванических микроэлементов, работающих по схеме:

На аноде:



На катоде:



3.1.

Запишите суммарное уравнение реакции, протекающей в данном гальваническом элементе.

3.2.

В присутствии аммиака O_2 окисляет $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ обратно до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Запишите уравнение данной окислительно-восстановительной реакции, протекающей в щелочном растворе.

3.3.

В процессе извлечения комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ выступают в качестве катализатора, ускоряя растворение золота. Запишите суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции растворения золота, катализируемой ионами $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

3.4.

Изобразите геометрию комплексных ионов $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, обязательно указав донорные атомы.

3.5.

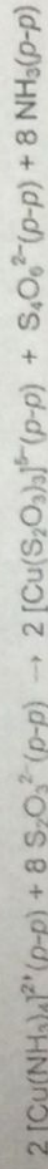
Константы устойчивости (K_f) комплексов $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ равны $1,00 \cdot 10^{26}$ и $1,00 \cdot 10^{28}$ соответственно.

В травильном растворе равновесные концентрации частиц равны: $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,100 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0,100 \text{ M}$; общая аналитическая концентрация частиц, содержащих Au(I) , равна $5,50 \cdot 10^{-9} \text{ M}$.

Рассчитайте, какой процент золота(I) находится в этом растворе в форме тиосульфатного комплекса.

3.6.

Если концентрация растворенного O_2 недостаточно высока и $\text{pH} > 10$, то ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ восстанавливают $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ до $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{6-}$, сами окисляясь до тетратионат-ионов $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



В щелочном водном растворе тетратионат диспропорционирует, образуя тритионат $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ и тиосульфат. Запишите уравнение этой реакции.

3.7.

При слишком высокой концентрации кислород O_2 окисляет $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с образованием тритионат- и сульфат-ионов. Запишите уравнение этой реакции.

Задача 5.

10,00 мл 0,1000 M раствора карбоната натрия титровали соляной кислотой (0709852 M).

Для угольной кислоты: $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5,0 \cdot 10^{-11}$.

1. Каким стал pH раствора после добавления 10,15 мл раствора HCl? Все значения pH представляйте с двумя значащими цифрами после запятой.
 2. Каким стал pH раствора после добавления 15,75 мл HCl?
 3. Рассчитайте pH в конечной точке титрования $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{HCl}$ если в этих условиях растворимость CO_2 в воде составляет $4,5 \cdot 10^{-2}$.
 4. Как изменится рассчитанное в п. 3 значение pH, если учесть эффект ионной силы? Коэффициенты активности ионов при этой ионной силе: $\gamma_{\text{H}^+} = 0,87$, $\gamma_{\text{HCO}_3^-} = 0,82$.
- Константы кислотности K_1 и K_2 считать термодинамическими. Принять, что $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$.

Задача 4

Вещество H_2A является восстановленной формой вещества A ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$). ПМР спектр A содержит лишь один сигнал – узкий синглет при 6.73 м.д., в спектре H_2A присутствуют два синглета – уширенный при 7.79 м.д. и узкий при 6.68 м.д. Соотношение интегральных интенсивностей 1:2. Эквимолекулярный комплекс X , образованный этими веществами, часто используется в аналитической химии для потенциометрического измерения pH.

Для определения содержания борной кислоты к пробе раствора объемом 250 мл добавили 12.5 мл 2 М раствора NaCl , несколько капель бромтимолового синего и NaOH до примерно нейтральной реакции. К полученному раствору добавили ~0.2 г X (количество достаточное для насыщения раствора) и ввели платиновый и хлорсеребряный электроды, соединенные в цепь с гальванометром. Осторожно добавили раствор NaOH до нулевого показания гальванометра. Это соответствовало значению pH 7.3. Добавили 10 г маннита, при этом стрелка гальванометра отклонилась от нулевой отметки. Полученный раствор оттитровали 0.0231 М раствором NaOH до повторного достижения нулевой отметки гальванометра. Объем NaOH , израсходованный на титрование, составил 3.46 мл.

1. Приведите структурные формулы веществ A и H_2A и название комплекса X .

2. Для определения pH раствора измеряли потенциал электрода на основе комплекса X относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ). Он оказался равным 0.322 В. Определите pH раствора, если потенциал НКЭ равен $E_{\text{НКЭ}} = 0.246$ В, а $E_{\text{A}, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{A}}^0 = 0.699$ В. Измерения проводили при 22°C. Постоянная Фарадея равна 96500 Кл/моль.

3. Напишите в упрощенном виде уравнение реакции, протекающей при добавлении маннита в исследуемый раствор.

4. Рассчитайте содержание борной кислоты в исходном растворе (в миллиграммах элементного бора).

5. Рассчитайте погрешность определения (ϕ) бора в растворе в предположении, что в точке эквивалентности значение pH равно 7.0.

6. Рассчитайте величину стандартной (22°C, не зависящей от pH) энергии Гиббса окислительно-восстановительной полуреакции $\text{A}, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{A}$. Запишите уравнение зависимости энергии Гиббса от величины pH раствора, используя известное уравнение $\Delta G = -nFE$. Схематично изобразите график изменения ΔG от pH раствора.