

БАКАЛАВР. ПРИКЛАДНОЙ КУРС



А. Н. Борисов, И. Ю. Тихомирова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

РАСЧЕТЫ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ

2-е издание



УМО ВО рекомендует
УМО рекомендует



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММЕ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

Юрайт
LAW & BUSINESS

biblio-online.ru

ozon.ru

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия – наука о методах определения химического состава вещества и его строения. Предметом аналитической химии является разработка теоретических основ анализа, усовершенствование известных и создание новых методов анализа. Одним из важнейших теоретических разделов аналитической химии является раздел ионных равновесий, правильный расчет которых позволяет сознательно управлять химическими реакциями и создавать необходимые условия для количественного определения элементов, содержащихся в анализируемой смеси.

При изучении аналитической химии студенты значительно углубляют и расширяют знания начального уровня, полученные при изучении дисциплины «Общая и неорганическая химия». В предлагаемом пособии в доступной для студентов форме изложены приемы и способы расчета некоторых простейших ионных гомогенных и гетерогенных равновесий в водных растворах, основанные на совместном использовании закона сохранения массы веществ, закона действующих масс и закона эквивалентов, а также расчеты результатов анализа в титриметрических и гравиметрических методах. Рассмотрены расчеты 4-х типов ионных равновесий: кислотно-основных, гетерогенных (осадок – насыщенный раствор), равновесий в растворах комплексных соединений и в окислительно-восстановительных системах в связи с химическим анализом. Приведены решения типовых задач по титриметрии и гравиметрии.

По каждому разделу для самостоятельной работы предусмотрено решение расчетных заданий. Расчетные задания направлены на то, чтобы студент мог использовать пособие в качестве обучающего материала и для контроля знаний.

При оформлении расчетных заданий рекомендуется приводить полные условия решаемых задач. Решая задачу, студент записывает уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах, дополняет уравнения окислительно-восстановительных реакций ионно-электронными уравнениями, приводит значения констант и другие справочные данные (плотности растворов, константы диссоциации слабых кислот и оснований, константы нестойкости и устойчивости комплексов, произведения растворимости, стандартные редокс-потенциалы и т.д.).

Расчетные формулы необходимо снабжать пояснениями. Входящие в них величины следует выражать в соответствующих единицах.

Решения задач должны быть полными, рисунки кривых титрования выполняются в определенном масштабе. В конце работы приводится список использованной учебной и справочной литературы.

В заключительной части приведены тестовые задания по основным разделам количественного анализа, которые могут быть применены для текущего контроля при сдаче коллоквиумов и отчетов по пройденным темам.

В результате освоения разделов аналитической химии, связанных с количественными расчетами равновесных химических систем, студенты должны **знать:**

- основные стехиометрические законы химии (сохранения массы, постоянства состава, эквивалентов);
- основные методы расчета концентраций, используемые в химических методах анализа;
- основы титриметрического и гравиметрического методов анализа;
- основные критерии, используемые при выборе методов химического анализа;
- основные погрешности анализа и принципы обработки результатов измерений

уметь:

- пользоваться справочной литературой для решения аналитических задач;
- производить расчеты, связанные с приготовлением растворов заданной концентрации и с заданным значением кислотности;
- рассчитывать количество анализируемого вещества, аналитического реагента;
- производить оценку потерь на этапах аналитического определения;
- рассчитывать результаты анализа и производить их статистическую обработку;

владеть навыками:

- приготовления растворов, используемых в гравиметрии и титриметрии;
- выполнения операций аналитического определения;
- построения схемы анализа конкретного объекта;
- правильного представления результатов анализа в отчете

быть компетентными:

- в выборе метода анализа конкретных объектов и подборе оптимальных условий его проведения;
- в оценке систематических и случайных погрешностей аналитического определения

Пособие в значительной мере ориентировано на формирование навыков самостоятельной работы студентов с учебной литературой, составлено в соответствии с ФГОС высшего профессионального образования и адресовано студентам основной образовательной программы подготовки бакалавра по направлению «050100 – Педагогическое образование», профиль «Химическое образование». Пособие также может быть полезно студентам, обучающимся по специальности «020100 – Химия», изучающим дисциплину «Аналитическая химия».

1. ВЫЧИСЛЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИГОТОВЛЕНИЕМ РАСТВОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

1.1. Единицы количества вещества. Эквивалент. Закон эквивалентов

При вычислениях в количественном анализе используются следующие термины и понятия, принятые в Международной системе единиц (СИ).

Количество вещества в химии принято измерять в единицах, которые называются моль. **Моль** – это количество вещества, содержащее столько определенных условных частиц, сколько атомов углерода содержится в 0.012 кг (или в 12 г) углерода ^{12}C . **Один моль любого вещества всегда содержит одно и то же число частиц, которое равно $6.02 \cdot 10^{23}$.**

Для обозначения **количества вещества** используют символ n . Рядом в круглых скобках записывается формула соответствующей условной частицы. Например, $n(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.1$ моль; $n(\text{Ag}^+) = 0.05$ моль.

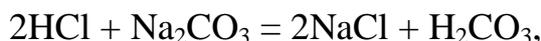
Молярная масса M – масса одного моль вещества, измеряется в $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. На практике чаще используется размерность $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Численно молярная масса равна относительной молекулярной массе, то есть суммарной относительной массе (отнесенной к 1/12 части массы атома углерода) всех атомов в частице. Относительная молекулярная масса является безразмерной величиной, которая вычисляется по таблицам атомных масс элементов. Например, молярные массы атомов меди, ионов водорода, молекул хлора, молекул серной кислоты равны соответственно: $M(\text{Cu}) = 63.54 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$; $M(\text{H}^+) = 1.074 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$; $M(\text{Cl}_2) = 70.916 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Эквивалентом называют условную частицу вещества, которая в данной кислотно-основной реакции соединяется с одним ионом водорода, замещает или высвобождает его. В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент – это условная частица, которая в данной реакции присоединяет или отдает один электрон, т.е. эквивалентна (равноценна) одному электрону. Эквивалент одного и того же вещества может изменяться в зависимости от реакции, в которой участвует это вещество. Эквивалент не имеет размерности.

Под условными частицами подразумевают атомы, молекулы, ионы, электроны, радикалы, а также доли молекул или доли ионов (например, 1/5 часть молекулы KMnO_4 , 1/3 часть иона Fe^{3+}).

Фактор эквивалентности ($f_{\text{экв}}$) – это число, обозначающее долю реальной частицы вещества, эквивалентной одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Он может быть равен или меньше единицы и не имеет размерности. Фактор эквивалентности рассчитывают на основании стехиометрического уравнения химической реакции. Напри-

мер, в реакции нейтрализации между соляной кислотой и карбонатом натрия, идущей по уравнению:

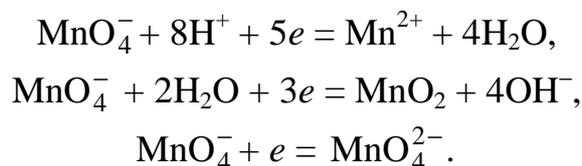


фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$, а эквивалентом является условная частица $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$. Если же реакция между этими веществами протекает согласно следующему уравнению:



то фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$ и эквивалентом карбоната натрия в данной реакции является условная частица Na_2CO_3 ($f_{\text{экв}} = 1$).

Глубина восстановления перманганата калия в окислительно-восстановительных реакциях определяется характером (кислотностью) среды:



Фактор эквивалентности перманганата калия в кислой среде равен $1/5$, а эквивалент – условная частица $1/5\text{KMnO}_4$; в нейтральной среде $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$, а эквивалент – условная частица $1/3\text{KMnO}_4$. При восстановлении перманганата калия в щелочной среде $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1$, эквивалент совпадает с формульной единицей вещества.

Молярная масса эквивалента вещества $M(f_{\text{экв}}(\text{X})\text{X})$ – это масса одного моль-эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу M вещества X:

$$M_{\text{экв}}(\text{X}) = f_{\text{экв}}(\text{X}) \cdot M(\text{X}).$$

Таким образом, молярные массы эквивалентов кислот, оснований и солей зависят от стехиометрии реакций, в которых они участвуют, а в окислительно-восстановительных реакциях – от числа электронов, участвующих в полуреакциях окисления и восстановления (см. табл.1).

Число моль-эквивалентов вещества $n_{\text{экв}}$, единица измерения – моль-экв. Число моль-эквивалентов вещества можно выразить через его массу или объем раствора с известной молярной концентрацией эквивалента вещества:

$$n_{\text{экв}}(\text{X}) = m(\text{X})/M_{\text{экв}}(\text{X}),$$

$$n_{\text{экв}}(\text{X}) = C_{\text{экв}}(\text{X}) \cdot V(\text{р-ра}).$$

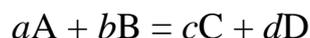
Один моль эквивалентов, так же, как и один моль частиц, содержит $6.02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов (условных частиц вещества).

Таблица 1.

Расчет молярной массы эквивалента вещества

Реакция/полуреакция и фактор эквивалентности	Молярная масса эквивалента
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$	$M(1\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ $= 1 \cdot 98.2 \text{ г/моль} = 98.2 \text{ г/моль}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$	$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ $= 1/2 \cdot 98.2 \text{ г/моль} = 49.1 \text{ г/моль}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl} = \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1$	$M(1\text{Fe}(\text{OH})_3) = f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3) =$ $= 1 \cdot 106.85 \text{ г/моль} = 106.85 \text{ г/моль}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{HCl} = \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1/2$	$M(1/2\text{Fe}(\text{OH})_3) = f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3) =$ $= 1/2 \cdot 106.85 \text{ г/моль} = 53.43 \text{ г/моль}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1/3$	$M(1/3\text{Fe}(\text{OH})_3) = f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3) =$ $= 1/3 \cdot 106.85 \text{ г/моль} = 35.62 \text{ г/моль}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$	$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$ $= 1/2 \cdot 106 \text{ г/моль} = 53 \text{ г/моль}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$	$M(1\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$ $= 1 \cdot 106 \text{ г/моль} = 106 \text{ г/моль}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6$	$M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$ $= 1/6 \cdot 294 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль}$
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$	$M(1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $= 1 \cdot 158 \text{ г/моль} = 158 \text{ г/моль}$

Закон эквивалентов. Большинство расчетов в количественном анализе, особенно в титриметрии, основано на законе эквивалентов. Согласно закону эквивалентов *все вещества взаимодействуют между собой и образуются в эквивалентном количестве.* При условии, что ни одно из реагирующих веществ не находится в избытке, для реакции:



можно записать:

$$n_{\text{экв}}(A) = n_{\text{экв}}(B) = n_{\text{экв}}(C) = n_{\text{экв}}(D).$$

Подобное состояние системы в аналитической химии называют *точкой эквивалентности.*

1.2. Способы выражения концентраций растворов, используемых в аналитической химии

Под концентрацией понимают величину, выражающую относительное количество (содержание) вещества в растворе.

Массовая доля растворенного вещества ω , или процентная концентрация, выражается числом единиц массы растворенного вещества в 100 единицах массы раствора. Единица измерения – **процент или доля единицы**.

Молярная концентрация C (молярность) выражается числом молей растворенного вещества в литре раствора. Единица измерения – моль на литр раствора, сокращенное обозначение размерности – **М**.

Молярная концентрация эквивалента вещества $C(f_{\text{экв}}(X)X)$ (эквивалентная концентрация, нормальность) выражается числом моль-эквивалентов растворенного вещества в литре раствора. Единица измерения – число моль-эквивалентов на литр раствора, сокращенное обозначение размерности – **н**.

Учитывая, что эквивалент вещества зависит от типа реакции, при использовании термина "нормальная концентрация" и обозначения (н.) необходимо указывать фактор эквивалентности. Например, 0.1 н. H_2SO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$) означает ту же концентрацию, что и 0.1 М ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$).

Титр раствора T выражается числом граммов растворенного вещества в 1 см³ (миллилитре) раствора. Единица измерения – г/см³ (г/мл).

Титр по определяемому веществу $T(A/X)$ выражается числом граммов определяемого вещества, реагирующего с титрантом объемом 1 см³ (миллилитр). В приведенном обозначении А – титрант, X – определяемое вещество. Единица измерения – г/см³ (г/мл).

Три последних величины связаны между собой следующим образом:

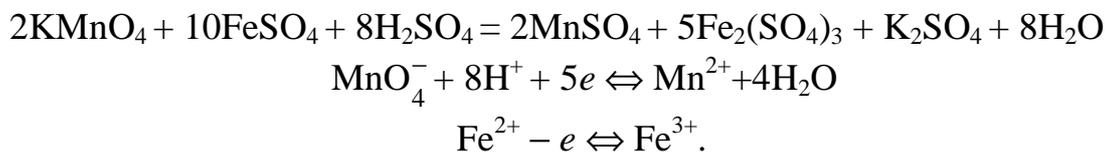
$$T(A) = \frac{C_{\text{экв}}(A) \cdot M_{\text{экв}}(A)}{1000}, \quad C_{\text{экв}}(A) = \frac{1000 \cdot T(A)}{M_{\text{экв}}(A)}$$
$$T(A/X) = \frac{C_{\text{экв}}(A) \cdot M_{\text{экв}}(X)}{1000}, \quad C_{\text{экв}}(A) = \frac{1000 \cdot T(A/X)}{M_{\text{экв}}(X)}$$
$$T(A) = T(A/X) \frac{M_{\text{экв}}(A)}{M_{\text{экв}}(X)}, \quad T(A/X) = T(A) \frac{M_{\text{экв}}(X)}{M_{\text{экв}}(A)}$$

В приведенных выражениях $M_{\text{экв}}(A)$ и $M_{\text{экв}}(X)$ – молярные массы эквивалента соответствующих растворенных веществ.

Пример 1. Рассчитайте молярную и эквивалентную концентрации (молярность и нормальность) раствора перманганата калия с массовой долей растворенного вещества 6% и плотностью $\rho = 1.04$ г/см³. Вычислите титр рас-

твора и титр раствора по сульфату железа (II).

Решение. Перманганат калия и сульфат железа (II) в кислой среде взаимодействуют в соответствии с уравнением окислительно-восстановительной реакции:



Масса одного литра раствора составит:

$$m(\text{р-ра}) = V(\text{р-ра}) \cdot \rho(\text{р-ра}) = 1000 \cdot 1.04 = 1040 \text{ г.}$$

Масса растворенного вещества:

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{р-ра}) \cdot \omega(\text{KMnO}_4)}{100} = \frac{1040 \cdot 6}{100} = 62.4 \text{ г.}$$

Молярная масса растворенного вещества $M(\text{KMnO}_4) = 158.0 \text{ г/моль}$.

$$C(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V(\text{р-ра}) \cdot M(\text{KMnO}_4)} = \frac{62.4}{1 \cdot 158} = 0.3950 \text{ М.}$$

Эквивалентная масса растворенного вещества:

$$M(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{z} = \frac{158.0}{5} = 31.6 \text{ г/моль-экв.}$$

Нормальность раствора перманганата калия:

$$C(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V(\text{р-ра}) \cdot M(1/5\text{KMnO}_4)} = \frac{62.4}{1 \cdot 31.6} = 1.975 \text{ М.}$$

Титр раствора перманганата калия:

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V(\text{р-ра})} = \frac{62.4}{1000} = 0.06240 \text{ г/см}^3.$$

Молярная масса эквивалента сульфата железа(II) составит:

$$M(1\text{FeSO}_4) = \frac{M(\text{FeSO}_4)}{z} = \frac{151.91}{1} = 151.91 \text{ г/моль-экв.}$$

Титр раствора перманганата калия по определяемому веществу:

$$T(\text{KMnO}_4 / \text{FeSO}_4) = T(\text{KMnO}_4) \frac{M(1\text{FeSO}_4)}{M(\text{KMnO}_4)} = 0.06240 \cdot \frac{151.91}{31.6} = 0.3000 \text{ г/см}^3.$$

Пример 2. До какого объема следует разбавить раствор, содержащий 0.6874 г гидроксида натрия, чтобы получить раствор с $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.001547 \text{ г/см}^3$? Рассчитайте титр раствора и его нормальность.

Решение. Эквивалентные массы веществ равны: $M(\text{NaOH}) = 40.00 \text{ г/моль-экв}$; $M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 45.02 \text{ г/моль-экв}$. Титр раствора гидроксида натрия равен:

$$T(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \frac{M(\text{NaOH})}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 0.001547 \frac{40.00}{45.02} = 0.001374 \text{ г/см}^3.$$

Молярная концентрация эквивалента гидроксида натрия составит:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{1000 \cdot T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{1000 \cdot 0.001547}{45.02} = 0.03437 \text{ М.}$$

Объем раствора гидроксида натрия равен:

$$V(\text{р - ра}) = \frac{m(\text{NaOH})}{C(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})} = \frac{0.6874}{0.03437 \cdot 40.00} = 0.5001 \text{ л.}$$

Задачи к разделу 1

1. До какого объема следует разбавить 1.0 л 0.2000 н. раствора хлороводородной кислоты, чтобы получить раствор с $T(\text{HCl}/\text{CaO}) = 0.005000 \text{ г/мл}$?
2. Для приготовления 1.0 л раствора дихромата калия взяли 5.2000 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Рассчитайте титр, нормальность раствора и его титр по иодиду калия.
3. Какую массу кристаллогидрата $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 0.5 л 0.2000 н. раствора оксалата аммония?
4. В 250.0 мл раствора гидроксида натрия содержится 5.0000 г NaOH. Чему равны титр, нормальность и титр по серной кислоте этого раствора?
5. Сколько мл раствора хлороводородной кислоты ($\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$) следует взять для приготовления 2.0 л 0.1000 н. раствора?
6. Чему равен титр раствора хлорида калия, если при прибавлении к 20.00 мл этого раствора избытка нитрата серебра получено 0.2868 г осадка хлорида серебра?
7. До какого объема следует разбавить 1.0 л 0.5000 н. раствора серной кислоты, чтобы получить раствор с титром, равным 0.002800 г/см^3 ?
8. Титр раствора перманганата калия равен 0.005340 г/см^3 . Определите титр раствора перманганата калия по оксалату аммония.

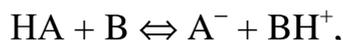
9. В 500.0 мл раствора перманганата калия содержится 0.3160 г KMnO_4 . Чему равны титр по щавелевой кислоте и нормальность этого раствора?
10. Рассчитайте молярность и нормальность раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 10% и $\rho = 1.066 \text{ г/см}^3$. Вычислите титр этого раствора.
11. Рассчитайте молярность и нормальность раствора тиосульфата натрия с массовой долей растворенного вещества 1.5%. Найдите титр этого раствора по иоду.
12. До какого объема следует разбавить 500.0 мл 0.2000 н. раствора гидроксида натрия, чтобы получить раствор с $T(\text{NaOH}) = 0.002500 \text{ г/см}^3$?
13. Вычислите нормальность, титр и титр по нитрату серебра с раствора массовой долей хлорида натрия 20% ($\rho = 1.148 \text{ г/см}^3$).
14. Сколько миллилитров раствора хлороводородной кислоты с плотностью, равной 1.15 г/см^3 нужно взять для приготовления 10.0 л 0.05000 н. раствора?
15. Для приготовления 1.0 л раствора дихромата калия было взято 10.4000 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Найдите титр, нормальность раствора и его титр по иодиду калия.
16. Для приготовления 1.0 л раствора оксалата аммония было взято 2.4000 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Найдите титр, титр по перманганату калия и нормальность этого раствора.
17. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 250.0 мл 0.1000 н. раствора? Вычислите титр полученного раствора.
18. В 1.0 литре раствора содержится 2.8640 г гидроксида калия. Чему равны титр, нормальность раствора и его титр по серной кислоте?
19. Какую массу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 2.0 л раствора с титром по йоду, равным 0.01500 г/мл ? Чему равна нормальность этого раствора?
20. В 500.0 мл раствора содержится 3.8260 г хлорида калия. Рассчитайте титр раствора и его титр по нитрату серебра.
21. В каких объемных отношениях нужно смешать 0.5 н. и 0.1 н. растворы гидроксида натрия, чтобы получить 0.2 н. раствор?
22. Сколько миллилитров 6 н. и 1 н. растворов азотной кислоты нужно смешать для получения 500 мл 2 н. раствора?
23. Как приготовить 200 мл 30%-ного раствора серной кислоты из 96%-ного раствора?
24. Сколько миллилитров воды и 12 н. раствора серной кислоты необходимо взять для приготовления 500 мл 20%-ного раствора?
25. Какой объем 6 н. раствора соляной кислоты нужно прилить к 250 мл 0.3 н. раствора для получения 0.5 н. раствора?
26. Смешаны 800 мл 0.5 н. раствора хлорида калия и 500 мл 0.2 н. раствора нитрата натрия. Определите концентрацию каждого вещества после смешивания.

27. Сколько граммов 90%- и 25%-ного растворов серной кислоты нужно взять для получения 1000 г 40%-ного раствора? Чему равен титр полученного раствора по хлориду бария?
28. Для нейтрализации 40 мл 0.1 М раствора соляной кислоты потребовалось 25 мл раствора гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию щелочи в растворе.
29. Сколько миллилитров соляной кислоты с плотностью 1.190 г/мл надо взять для приготовления 3 л 0.05 н. раствора. Чему равны титр полученного раствора и его титр по нитрату серебра?
30. Какой объем 96%-ного раствора серной кислоты необходимо взять для приготовления 10 л 10%-ного (по массе) раствора этой кислоты? Чему равен титр полученного раствора по гидроксиду калия?
31. Какой объем 10%-ного раствора серной кислоты необходимо добавить к 30 мл 50%-ного раствора этой кислоты для получения 30%-ного раствора?
32. Сколько миллилитров 13 н. раствора аммиака необходимо взять для приготовления 3 л 4 н. раствора?
33. Приготовили 0.1000 н. раствор NaCl в мерной колбе на 250 мл. Из нее пипеткой взяли 25.00 мл. Сколько граммов кристаллического NaCl следует внести в колбу, чтобы после заполнения ее водой до метки раствор стал 0.2500 н.?
34. Из мерной колбы на 250 мл, в которой приготовили 0.09650 н. раствор H₂SO₄, взяли 25.00 мл. Сколько граммов раствора H₂SO₄ ($\rho = 1.611$ г/мл) следует ввести в колбу, чтобы после доливания ее до метки получить 0.2000 н. раствор?
35. Приготовили 0.1200 н. раствор H₂SO₄ в мерной колбе на 500 мл. Из нее взяли пипеткой 25.00 мл, после чего в колбу ввели 3.4740 г раствора серной кислоты ($\rho = 1.836$ г/мл). Какова нормальность раствора, полученного после доливания колбы водой до метки?
36. Из мерной колбы на 200 мл, в которой приготовлен 0.2500 н. раствор хлорида калия, взято пипеткой 50.00 мл. Сколько граммов KCl нужно добавить в эту колбу, чтобы после заполнения водой до метки получился 0.5000 н. раствор?

2. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

2.1. Равновесия в водных растворах кислот и оснований

Кислоты представляют собой частицы, способные в растворах отдавать протоны; основания – частицы, способные присоединять протоны. Отдавая протон, кислота образует сопряженное с ней основание, а основание, принимая протон, образует сопряженную с ним кислоту:



где HA и A^- – кислота и сопряженное с ней основание, B и BH^+ – основание и соответствующая ему сопряженная кислота.

Вода – слабый электролит, диссоциирующий по уравнению:



В воде и водных растворах молярные концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$ и гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$ связаны соотношением:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

где K_w – ионное произведение воды. При $T = 298 \text{ K}$ – $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$.

Концентрация ионов одного вида может быть найдена по известной концентрации других ионов:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad \text{и} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^]}.$$

В нейтральных растворах концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. При температуре 298 K : $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. При добавлении к раствору кислоты концентрация H^+ -ионов растет, концентрация OH^- -ионов уменьшается. При добавлении щелочи наблюдается увеличение концентрации OH^- -ионов и уменьшение концентрации ионов H^+ . Следовательно, концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов могут служить мерой кислотности и щелочности среды. В кислых растворах:

$$[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}, \quad [\text{OH}^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ M};$$

в щелочных растворах:

$$[\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}, \quad [\text{OH}^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}.$$

На практике для характеристики кислотности и щелочности среды используют отрицательные десятичные логарифмы этих величин (водородный и гидроксидный показатели):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]; \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (\text{при } T = 298 \text{ K}).$$

В кислой среде: $\text{pH} < 7$ и $\text{pOH} > 7$, в щелочной среде: $\text{pH} > 7$, а $\text{pOH} < 7$.

Сильные протолиты в водных растворах полностью диссоциированы на ионы.

В разбавленном растворе сильной кислоты, полностью диссоциированной на ионы, концентрация ионов водорода практически равна молярной концентрации раствора кислоты:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{к}} \text{ и } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_{\text{к}}.$$

В растворе сильного основания:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{о}} \text{ и } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{о}};$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C_{\text{о}}.$$

Пример 1. Рассчитать концентрации ионов водорода, гидроксид-ионов, значения pH и pOH раствора гидроксида натрия, 250 мл которого содержит 0.2 г NaOH.

Решение. Гидроксид натрия – сильное основание, полностью диссоциирующее на ионы, поэтому концентрация гидроксид-ионов практически равна молярной концентрации раствора щелочи:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{о}} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V} = \frac{0.2}{40 \cdot 0.250} = 0.0200 \text{ М}.$$

Концентрация ионов водорода равна:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0.02} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ М}.$$

Значения pH и pOH рассчитываются по формулам:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(5 \cdot 10^{-13}) = 12.30; \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0.02 = 1.70.$$

Слабые протолиты в водных растворах диссоциированы частично. Состояние равновесия в процессе диссоциации слабой кислоты:



описывается константой диссоциации:

$$K_a(\text{HAn}) = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]},$$

зависящей от химической природы кислоты и температуры. Константа диссоциации $K_a(\text{HAn})$ тем больше, чем сильнее кислота и выше температура.

Степень диссоциации кислоты α – это доля распавшихся на ионы молекул слабого электролита. Величина α зависит от концентрации раствора, увеличивается с его разбавлением и равна единице в бесконечно разбавленных растворах.

Равновесные концентрации ионов $[\text{H}^+]$, $[\text{An}^-]$ и не распавшихся на ионы молекул кислоты $[\text{HAn}]$ связаны с молярной концентрацией раствора кислоты (C_K) соотношениями:

$$[\text{H}^+] = [\text{An}^-] = \alpha \cdot C_K; \quad [\text{HAn}] = (1 - \alpha) \cdot C_K; \quad K_a(\text{HAn}) = \frac{\alpha^2 \cdot C_K}{1 - \alpha}.$$

Степень диссоциации α находят, решая квадратное уравнение:

$$C_K \cdot \alpha^2 + K_a(\text{HAn}) \cdot \alpha - K_a(\text{HAn}) = 0; \quad \alpha = \frac{-K_a(\text{HAn}) + \sqrt{K_a^2(\text{HAn}) + 4K_a(\text{HAn})C_K}}{2C_K}.$$

$$\text{Если } \frac{C_K}{K_a(\text{HAn})} > 100, \text{ то } \alpha = \sqrt{\frac{K_a(\text{HAn})}{C_K}} \text{ и } [\text{H}^+] = [\text{An}^-] = \sqrt{K_a(\text{HAn})C_K}.$$

Прологарифмировав выражение и введя обозначение: $\text{p}K_a(\text{HAn}) = -\lg K_a(\text{HAn})$, получим:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a(\text{HAn}) - \frac{1}{2} \lg C_K.$$

В растворе слабого основания KtOH , диссоциирующего по схеме:



равновесные концентрации ионов $[\text{Kt}^+]$, $[\text{OH}^-]$ и нераспавшихся на ионы молекул $[\text{KtOH}]$ связаны посредством константы диссоциации:

$$K_b(\text{KtOH}) = \frac{[\text{Kt}^+][\text{OH}^-]}{[\text{KtOH}]}.$$

Равновесная концентрация ионов $[\text{OH}^-]$ в растворе слабого основания связана со степенью диссоциации α и константой диссоциации $K_b(\text{KtOH})$ соотношениями:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_o, \text{ если } \frac{C_o}{K_b(\text{KtOH})} > 100, \text{ то } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b(\text{KtOH}) \cdot C_o}.$$

Логарифмируя это выражение и вводя обозначение $pK_b(\text{KtOH}) = -\lg K_b(\text{KtOH})$, получаем:

$$pOH = \frac{1}{2} pK_b(\text{KtOH}) - \frac{1}{2} \lg C_0,$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b(\text{KtOH}) + \frac{1}{2} \lg C_0.$$

Пример 2. Рассчитайте степень диссоциации муравьиной кислоты, концентрацию ионов водорода и pH 0.025 М раствора HCOOH.

Решение. Муравьиная кислота диссоциирует по уравнению:



Константа диссоциации (см. справочную таблицу):

$$K_a(\text{HCOOH}) = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1.772 \cdot 10^{-4}.$$

Исходя из соотношения:

$$\frac{C_k}{K_a(\text{HCOOH})} = \frac{0.025}{1.772 \cdot 10^{-4}} < 100,$$

рассчитываем степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{-K_a(\text{HCOOH}) + \sqrt{K_a^2(\text{HCOOH}) + 4K_a(\text{HCOOH}) \cdot C_k}}{2 \cdot C_k} =$$

$$= \frac{-1.772 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(1.772 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1.772 \cdot 10^{-4} \cdot 0.025}}{2 \cdot 0.025} = 0.0807.$$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_k = 0.0807 \cdot 0.025 = 0.00202 \text{ М}.$$

Водородный показатель равен:

$$pH = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0.00202 = 2.70.$$

Пример 3. Рассчитайте концентрацию ионов аммония, гидроксид-ионов и значение pH 0.25 М раствора гидроксида аммония.

Решение. Гидроксид аммония диссоциирует по схеме:



Константа основности гидроксида аммония:

$$K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1.77 \cdot 10^{-5}; \quad \text{p}K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 4.75.$$

Исходя из соотношения:

$$\frac{C_0}{K_b(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{0.25}{1.77 \cdot 10^{-5}} > 100,$$

концентрации ионов аммония и гидроксид-ионов соответственно равны:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot C_0} = \sqrt{1.77 \cdot 10^{-5} \cdot 0.25} = 2.10 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Водородный показатель равен:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b(\text{NH}_4\text{OH}) + \frac{1}{2} \lg C_0 = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4.75 + \frac{1}{2} \lg 0.25 = 11.32.$$

Многоосновные протолиты диссоциируют ступенчато. Например, двухосновная кислота H_2An с концентрацией C_K диссоциирует преимущественно по первой ступени, образуя катионы H^+ и анионы HAn^- :



Константа этого равновесия равна первой константе диссоциации слабой кислоты:

$$K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An}) = \frac{[\text{H}^+][\text{HAn}^-]}{[\text{H}_2\text{An}]}.$$

Образующиеся анионы в свою очередь диссоциируют по схеме:



Константа этого равновесия равна константе диссоциации кислоты по второй ступени:

$$K_{a(2)}(\text{H}_2\text{An}) = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^{2-}]}{[\text{HAn}^-]}.$$

Если соотношение $\frac{K_{a(1)}}{K_{a(2)}} \geq 1 \cdot 10^4$, то концентрация ионов водорода

определяется главным образом диссоциацией кислоты по первой ступени.

Пусть x – концентрация диссоциированной кислоты, моль/л, тогда равновесные концентрации ионов соответственно равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{HAn}^-] = x; \quad [\text{H}_2\text{An}] = C_{\text{K}} - x,$$

и константа диссоциации, связывающая эти концентрации, равна:

$$K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An}) = \frac{x^2}{C_{\text{K}} - x}.$$

Тогда:

$$x = [\text{H}^+] = [\text{HAn}^-] = \frac{-K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An}) + \sqrt{K_{a(1)}^2(\text{H}_2\text{An}) + 4K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An}) \cdot C_{\text{K}}}}{2}.$$

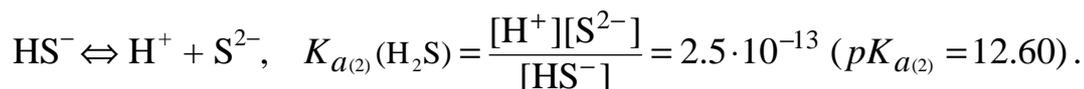
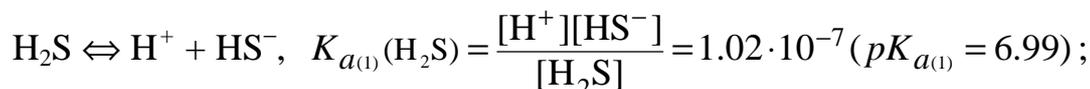
Если соотношение $\frac{C_{\text{K}}}{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An})} > 100$, то $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An}) \cdot C_{\text{K}}}$.

Поскольку $[\text{H}^+] \approx [\text{HAn}^-]$, из выражения константы диссоциации кислоты по второй ступени после сокращения равных величин получим:

$$[\text{An}^{2-}] \approx K_{a(2)}(\text{H}_2\text{An}).$$

Пример 4. Вычислить концентрации ионов водорода, гидросульфидных ионов, сульфид-ионов и pH 0.05 М раствора сероводородной кислоты.

Решение. Сероводородная кислота диссоциирует по двум ступеням:



Соотношение $\frac{C(\text{H}_2\text{S})}{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{S})} > 100$, поэтому концентрации ионов $[\text{H}^+]$ и

$[\text{HS}^-]$ равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = \sqrt{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{S}) \cdot C_{\text{K}}} = \sqrt{1.02 \cdot 10^{-7} \cdot 0.05} = 7.14 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

Концентрация сульфид-ионов составит:

$$[\text{S}^{2-}] = K_{a(2)}(\text{H}_2\text{S}) = 2.5 \cdot 10^{-13} \text{ М}.$$

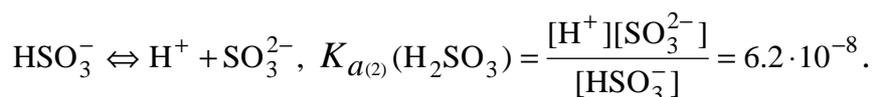
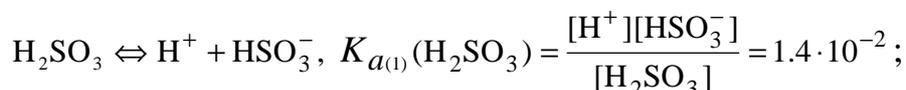
Водородный показатель равен:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(7.14 \cdot 10^{-5}) = 4.15 \text{ или}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a(1)}(\text{H}_2\text{S}) - \frac{1}{2} \lg C_{\text{K}} = \frac{1}{2} \cdot 6.99 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0.05 = 4.15$$

Пример 5. Вычислите концентрацию ионов водорода и pH 0.02 М раствора сернистой кислоты.

Решение. Сернистая кислота диссоциирует ступенчато:



Поскольку соотношение $\frac{C_{\text{K}}}{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{0.02}{0.014} < 100$, $\frac{K_{a(1)}}{K_{a(2)}} \geq 1 \cdot 10^4$, пренебрегаем диссоциацией кислоты по второй ступени и $[\text{H}^+] = C_{\text{K}} \cdot \alpha$.

$$\alpha = \frac{-K_{a(1)}(\text{H}_2\text{SO}_3) + \sqrt{K_{a(1)}^2(\text{H}_2\text{SO}_3) + 4K_{a(1)}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot C_{\text{K}}}}{2C_{\text{K}}} =$$

$$= \frac{-0.014 + \sqrt{(0.014)^2 + 4 \cdot 0.014 \cdot 0.02}}{2 \cdot 0.02} = 0.0111.$$

Водородный показатель равен:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg(0.0111 \cdot 0.02) = 3.65.$$

Задачи к разделу 2

В задачах 1–10 вычислите концентрацию ионов водорода, pH и pOH раствора.

1. В 100.0 мл раствора содержится 0.0500 г азотной кислоты.
2. В 400.0 мл раствора содержится 0.4000 г гидроксида натрия.
3. Раствор гидроксида натрия с массовой долей NaOH 0.5% и плотностью, равной 1 г/см³.
4. В одном литре раствора содержится 0.2000 г хлороводорода.
5. Раствор получен разбавлением 2.0000 г раствора хлороводородной кислоты с массовой долей растворенного вещества 5% водой до объема, равного 2.0 литрам.
6. Раствор получен разбавлением 1 мл раствора азотной кислоты с плотностью 1.44 г/см³ водой до объема, равного 3.5 литрам.

7. В одном литре раствора содержится 0.04 г гидроксида натрия и 0.028 г гидроксида калия.
8. Раствор получен разбавлением 1 мл раствора хлороводородной кислоты с плотностью 1.12 г/см^3 водой до объема, равного 8.0 литрам.
9. Раствор хлорной кислоты с массовой долей растворенного вещества 0.1% и плотностью, равной 1 г/см^3 .
10. Раствор получен разбавлением 2 мл раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 5% водой до объема, равного 2.0 литрам.
11. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и рН 0.05 н. раствора уксусной кислоты.
12. Рассчитайте концентрацию ионов водорода, рН и рОН 0.05 н. раствора гидроксида аммония.
13. Рассчитайте рН раствора, в 300 мл которого содержится 0.3 г уксусной кислоты.
14. Вычислите концентрацию водородных ионов и рН раствора уксусной кислоты с массовой долей растворенного вещества 0.1%. Плотность раствора принять равной 1 г/см^3 .
15. Вычислите концентрации ионов водорода и всех анионов в 0.0500 М растворе ортофосфорной кислоты, Рассчитайте рН раствора.
16. Вычислите концентрацию ионов водорода, гидросульфид-ионов, сульфид-ионов и рН в 0.08 М растворе сероводородной кислоты.
17. Вычислите концентрацию ионов H^+ , HSeO_3^- и SeO_3^{2-} в 0.0100 М растворе селенистой кислоты. Рассчитайте рН этого раствора.
18. Вычислите рН раствора муравьиной кислоты с массовой долей растворенного вещества 5% ($\rho = 1.06 \text{ г/см}^3$).
19. Вычислите концентрацию ионов водорода и рН раствора азотистой кислоты с массовой долей растворенного вещества 1% ($\rho = 1.00 \text{ г/см}^3$).
20. Вычислите концентрацию ионов водорода, рН и рОН раствора гидроксида аммония с массовой долей растворенного вещества 10% ($\rho = 0.958 \text{ г/см}^3$).
21. Определите концентрацию ионов водорода и рН раствора аммиака с плотностью, равной 0.981 г/см^3 .
22. Определите молярную концентрацию раствора азотистой кислоты, рН которого равен 2.5.
23. Определите концентрацию ионов водорода и рН раствора муравьиной кислоты, массовая доля которой составляет 4%.
24. Определите молярную концентрацию хлорноватистой кислоты с рН раствора, равным 4.5.
25. Вычислите концентрацию ионов водорода и рН раствора, в 100 мл которого содержится 1.7 г бензойной кислоты.
26. Определите молярную концентрацию раствора уксусной кислоты, рН которого равен 2.7.
27. Рассчитайте молярную концентрацию раствора гидроксида аммония,

pH которого равен 11.3.

28. Определите концентрацию ионов водорода и pH раствора, полученного при разбавлении до 1 литра 200 мл раствора серной кислоты с массовой долей растворенного вещества 10%.

29. Вычислите pH 0.5 М раствора бензойной кислоты.

30. Определите молярную концентрацию раствора циановодородной кислоты, pH которого равен 4.15.

31. Рассчитайте концентрацию уксусной кислоты в винном уксусе (pH 2.80), полагая, что его кислотность определяется только уксусной кислотой.

32. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0.2 г гидразина в 100 мл воды.

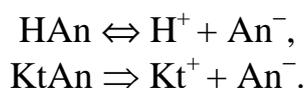
33. Рассчитайте pH раствора, содержащего 5.0 г/л гидроксиламина.

34. Рассчитайте pH раствора, 500 мл которого содержат 2.5 г фтороводородной кислоты.

35. Рассчитайте pH 0.02 М раствора диэтиламина.

2.2. Равновесия в буферных растворах

Пусть в растворе содержится слабая кислота HAn, частично диссоциированная на ионы, и ее соль KtAn, полностью распадающаяся на ионы Kt^+ и An^- :



Такая система обладает буферным действием. При разбавлении водой и добавлении умеренных количеств сильных кислот и щелочей pH буферных растворов меняется незначительно.

В присутствии сильного электролита (соли KtAn) – источника одноименных с кислотой ионов, диссоциация слабой кислоты подавляется. В таком случае концентрация анионов практически равна концентрации раствора соли: $[An^-] \approx C_c$, а равновесная концентрация не распавшихся на ионы молекул HAn приблизительно равна концентрации раствора слабой кислоты: $[HAn] \approx C_k$.

Заменяя в выражении константы диссоциации слабой кислоты:

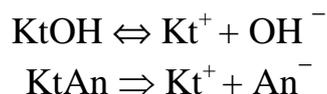
$$K_a(HAn) = \frac{[H^+][An^-]}{[HAn]},$$

равновесные концентрации анионов и не распавшихся на ионы молекул концентрациями, соответственно, соли и кислоты, получим:

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{HAn}) \frac{C_K}{C_C}.$$

Водородный показатель: $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HAn}) - \lg \frac{C_K}{C_C}.$

В щелочном буферном растворе, состоящем из слабого основания KtOH , частично диссоциирующем на ионы и соли KtAn этого основания, полностью диссоциирующей на ионы:



концентрация гидроксид-ионов связана с константой диссоциации слабого основания $K_b(\text{KtOH})$, концентрациями растворов основания C_0 и соли C_C соотношением:

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{KtOH}) \frac{C_0}{C_C}.$$

Величина pOH раствора:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b(\text{KtOH}) - \lg \frac{C_0}{C_C},$$

величина водородного показателя составит:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b(\text{KtOH}) + \lg \frac{C_0}{C_C}.$$

Пример 6. К 250 мл раствора уксусной кислоты (HAc) с массовой долей растворенного вещества 25% и плотностью 1.035 г/см^3 прибавили 8.2000 г ацетата натрия (NaAc) и после растворения соли довели объем образовавшегося буферного раствора до 1.0 л. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и pH раствора.

Решение. Масса исходного раствора кислоты равна:

$$m(\text{p-ра}) = V \cdot \rho = 250 \cdot 1.035 = 258.75 \text{ г.}$$

Масса растворенного вещества:

$$m(\text{HAc}) = \frac{m(\text{p-ра}) \cdot \omega(\text{HAc})}{100} = \frac{258.75 \cdot 25}{100} = 64.69 \text{ г.}$$

Концентрация раствора кислоты:

$$C_K = C(\text{HAc}) = \frac{m(\text{HAc})}{V(p-pa) \cdot M(\text{HAc})} = \frac{64.69}{1.0 \cdot 60} = 1.0800 \text{ M.}$$

Концентрация раствора соли:

$$C_C = C(\text{NaAc}) = \frac{m(\text{NaAc})}{V(p-pa) \cdot M(\text{NaAc})} = \frac{8.2}{1.0 \cdot 82} = 0.1000 \text{ M.}$$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{HAc}) \frac{C(\text{HAc})}{C(\text{NaAc})} = 1.754 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1.0800}{0.1000} = 1.89 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Водородный показатель: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1.89 \cdot 10^{-4}) = 3.72$ или

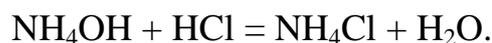
$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HAc}) - \lg \frac{C(\text{HAc})}{C(\text{NaAc})} = 4.756 - \lg \frac{1.0800}{0.100} = 3.72.$$

Пример 7. Смешали 10.00 мл 0.3000 М раствора хлороводородной кислоты и 20.00 мл 0.2000 М раствора гидроксида аммония. Рассчитайте концентрации ионов водорода, гидроксид-ионов и pH раствора.

Решение. Количество слабого основания и сильной кислоты равно соответственно:

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_4\text{OH}) &= C(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot V(\text{NH}_4\text{OH}) = 0.02 \cdot 0.2000 = 0.0040 \text{ моль,} \\ n(\text{HCl}) &= C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0.01 \cdot 0.03 = 0.003 \text{ моль.} \end{aligned}$$

Гидроксид аммония и хлороводородная кислота реагируют в соответствии с уравнением:



В растворе по окончании реакции содержится 0.0030 моль соли (NH_4Cl) и 0.0010 моль избытка основания (NH_4OH).

Объем буферного раствора равен сумме объемов растворов кислоты и основания:

$$V(\text{буф.}) = V(\text{HCl}) + V(\text{NH}_4\text{OH}) = 0.01 + 0.02 = 0.03 \text{ л.}$$

С учетом разбавления концентрация раствора NH_4OH равна:

$$C_O = C(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{V(\text{буф.})} = \frac{0.0010}{0.03} = 0.0333 \text{ M.}$$

Концентрация раствора NH_4Cl равна:

$$C_C = C(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V(\text{буф.})} = \frac{0.0030}{0.03} = 0.1000 \text{ М.}$$

Концентрация гидроксид-ионов составит:

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{NH}_4\text{OH}) \frac{C(\text{NH}_4\text{OH})}{C(\text{NH}_4\text{Cl})} = 1.77 \cdot 10^{-5} \frac{0.0333}{0.1000} = 5.90 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Очевидно, получим ту же величину, если заменим отношение концентраций равным ему отношением количеств основания и соли:

$$\frac{C_O}{C_C} = \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})/V(\text{буф.})}{n(\text{NH}_4\text{Cl})/V(\text{буф.})} = \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{n(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

Концентрация гидроксид-ионов равна:

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{NH}_4\text{OH}) \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{n(\text{NH}_4\text{Cl})} = 1.77 \cdot 10^{-5} \frac{0.0010}{0.0030} = 5.90 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5.84 \cdot 10^{-6}} = 1.70 \cdot 10^{-9} \text{ М.}$$

Водородный показатель равен: $\text{pH} = -\lg(1.70 \cdot 10^{-9}) = 8.77$, или

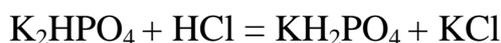
$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b(\text{NH}_4\text{OH}) + \lg \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{n(\text{NH}_4\text{Cl})} = 14 - 4.752 + \lg \frac{0.0333}{0.1000} = 8.77.$$

Пример 8. К 20.00 мл 0.2000 М раствора гидроортофосфата калия прибавили 10.00 мл 0.2500 М раствора хлороводородной кислоты. Определите концентрацию ионов водорода и pH раствора.

Решение. Количество гидроортофосфата калия и хлороводородной кислоты находим по формулам:

$$\begin{aligned} n(\text{K}_2\text{HPO}_4) &= C(\text{K}_2\text{HPO}_4) \cdot V(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 0.02 \cdot 0.2000 = 0.0040 \text{ моль,} \\ n(\text{HCl}) &= C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0.01 \cdot 0.25 = 0.0025 \text{ моль.} \end{aligned}$$

При смешивании растворов этих веществ протекает реакция:



и получается 0.0025 моль дигидроортофосфата калия, образующего с остатком (0.0015 моль) гидроортофосфата калия буферную смесь, в которой соль KH_2PO_4 является кислотой, а K_2HPO_4 – солью этой кислоты.

Концентрация раствора кислоты (KH_2PO_4) равна:

$$C_K = C(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{n(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{V(\text{буф.})} = \frac{0.0025}{0.03} = 0.0833 \text{ М.}$$

Концентрация раствора соли (K_2HPO_4) составит:

$$C_C = C(\text{K}_2\text{HPO}_4) = \frac{n(\text{K}_2\text{HPO}_4)}{V(\text{буф.})} = \frac{0.0015}{0.03} = 0.0500 \text{ М.}$$

Концентрация ионов водорода равна:

$$[\text{H}^+] = K_{a(2)}(\text{H}_3\text{PO}_4) \frac{C(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{C(\text{K}_2\text{HPO}_4)} = 6.2 \cdot 10^{-6} \frac{0.0833}{0.0500} = 1.033 \cdot 10^{-7} \text{ М,}$$

$$[\text{H}^+] = K_{a(2)}(\text{H}_3\text{PO}_4) \frac{n(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{n(\text{K}_2\text{HPO}_4)} = 6.2 \cdot 10^{-6} \frac{0.0833}{0.0500} = 1.033 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

Водородный показатель равен:

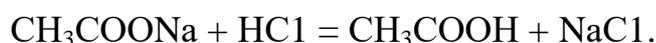
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1.033 \cdot 10^{-7}) = 6.99, \text{ или}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a(2)}(\text{H}_3\text{PO}_4) - \lg \frac{C(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{C(\text{K}_2\text{HPO}_4)} = 7.21 - \lg \frac{0.0833}{0.0500} = 6.99, \text{ или}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a(2)}(\text{H}_3\text{PO}_4) - \lg \frac{n(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{n(\text{K}_2\text{HPO}_4)} = 7.21 - \lg \frac{0.0833}{0.0500} = 6.99.$$

Пример 9. Сколько граммов ацетата натрия (NaAc) нужно прибавить к 200.0 мл 0.2000 М раствора хлороводородной кислоты, чтобы pH раствора стал равным 4.50?

Решение. При добавлении к раствору хлороводородной кислоты ацетата натрия между этими веществами протекает реакция:



Количество образовавшейся уксусной кислоты (HAc) равно количе-

ству вступивших в реакцию хлороводородной кислоты и ацетата натрия:

$$n(\text{HAc}) = n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0.2 \cdot 0.2000 = 0.0400 \text{ моль.}$$

При данном соотношении реагирующих веществ образовались компоненты ацетатной буферной системы: HAc и NaAc.

Пусть x – масса добавленного ацетата натрия, г; $n(\text{NaAc})$ – количество добавленного ацетата натрия, моль:

$$n(\text{NaAc}) = \frac{m(\text{NaAc})}{M(\text{NaAc})},$$

тогда количество не прореагировавшего ацетата натрия может быть определено из соотношения:

$$n(\text{NaAc}) = \frac{m(\text{NaAc})}{M(\text{NaAc})} - n(\text{HCl}) = \left(\frac{x}{82} - 0.0400 \right), \text{ моль.}$$

Водородный показатель образовавшегося буферного раствора равен:

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HAc}) - \lg \frac{C(\text{HAc})}{C(\text{NaAc})}.$$

Заменим отношение концентраций растворов кислоты и соли отношением числа их моль:

$$\frac{C(\text{HAc})}{C(\text{NaAc})} = \frac{n(\text{HAc})}{n(\text{NaAc})},$$

получим:

$$\lg \frac{n(\text{HAc})}{n(\text{NaAc})} = \text{p}K_a(\text{HAc}) - \text{pH} = \lg \left(\frac{0.0400}{\frac{x}{82} - 0.0400} \right) = 4.756 - 4.50 = 0.256.$$

Решив это уравнение, найдем $x = m(\text{NaAc}) = 9.194 \text{ г.}$

Задачи к разделу 2 (продолжение)

36. К 15.00 мл 0.03000 М раствора муравьиной кислоты прибавлено 12.00 мл 0.1500 М раствора формиата калия. Вычислить pH полученной смеси.

37. К 100.0 мл 0.1000 М раствора фтороводородной кислоты прибавлено 5 граммов фторида натрия. Вычислить pH полученной смеси.

38. В 2.0 литрах раствора содержится 0.1700 г муравьиной кислоты и 18.0 г

формиата калия. Вычислить рН раствора.

39. К 30.00 мл 0.1500 М раствора уксусной кислоты добавлено 60.00 мл 0.0280 М раствора гидроксида натрия. Вычислить рН полученного раствора.

40. Вычислить рН раствора, в 100.0 мл которого содержится 5.3600 г хлорида аммония и 1.7000 г гидроксида аммония.

41. Сколько граммов ацетата натрия следует прибавить к 0.4 л 0.1000 М раствора хлороводородной кислоты, чтобы рН раствора стал равен 4.07?

42. К 20.00 г раствора нитрата аммония с массовой долей растворенного вещества 1% добавлен 1.00 мл 0.5000 М раствора аммиака. Раствор разбавлен в мерной колбе до объема 100.0 мл. Вычислить рН полученного раствора.

43. Чему равен рН раствора, если в 0.5 л воды растворить 1.0000 г муравьиной кислоты и 1.0000 г формиата калия?

44. Какую массу ацетата натрия следует добавить к 1.0 л 0.01000 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с рН, равным 5.75?

45. К 15.00 мл 0.2800 М раствора гидрокарбоната натрия добавлено 20.00 мл 0.1400 М раствора гидроксида натрия. Вычислить рН полученного раствора.

46. К 25.00 мл 0.05 М раствора дигидроортофосфата натрия прибавили 15.00 мл 0.04 М раствора гидроксида натрия. Вычислить рН полученного раствора.

47. Какой объем (мл) 0.2 М раствора NaOH нужно добавить к 20 мл 0.2 М раствора уксусной кислоты для получения раствора с рН = 4?

48. Какую массу гидрокарбоната натрия надо добавить к 50 мл 0.15 М раствора гидроксида натрия для получения раствора с рН = 10?

49. Сколько мл 0.1 М раствора соляной кислоты необходимо добавить к раствору, содержащему 1 г карбоната натрия в 250 мл воды, чтобы получить раствор с рН = 11?

50. Рассчитайте рН раствора, приготовленного из 200 мл 0.01 М раствора ортофосфата натрия и 100 мл 0.02 М раствора гидроортофосфата натрия.

51. Сколько граммов твердого гидроксида натрия необходимо добавить к 100 мл 0.100 М раствора хлорида аммония, чтобы полученный раствор имел рН 9.75? Чему равна буферная емкость этого раствора?

52. Вычислите рН раствора, полученного при смешивании 30 мл 0.15 М раствора уксусной кислоты и 60 мл 0.06 М раствора гидроксида натрия.

53. Какую навеску ацетата натрия следует растворить в 1 л 0.02 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с рН, равным 6?

54. Сколько миллилитров 0.2 М раствора гидроксида натрия следует добавить к 25 мл 0.2 М раствора муравьиной кислоты, чтобы получить раствор с рН, равным 4.2?

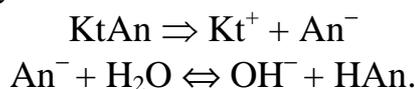
55. Вычислите рН раствора, полученного при смешении 100 мл 0.1 М раствора азотистой кислоты и 80 мл 0.05 М раствора гидроксида натрия.

56. Какую навеску нитрата аммония следует растворить в 100 мл 0.25 М раствора гидроксида аммония, чтобы получить раствор с рН, равным 9.25?
57. Вычислите рН раствора, полученного при смешивании 50 мл 0.1 М раствора ортофосфата натрия и 25 мл 0.07 М раствора гидроортофосфата натрия.
58. Сколько миллилитров 0.2 М раствора гидроксида натрия следует добавить к 20 миллилитрам 0.2 М раствора уксусной кислоты, чтобы рН раствора был равен 4?
59. Вычислите рН полученного раствора, если к 500 мл раствора, содержащего 1 г муравьиной кислоты, добавить 1 г гидроксида натрия.
60. Сколько мл 0.1 М раствора соляной кислоты следует добавить к 250 мл раствора, содержащего 1 г карбоната натрия, чтобы получить раствор с рН, равным 11?
61. Вычислите рН раствора, полученного при смешивании 25 мл 0.2 М раствора дигидрофосфата калия и 12 мл 0.2 М раствора гидрофосфата калия.
62. Рассчитайте соотношение молярных концентраций гидрофосфата натрия и дигидрофосфата натрия в буферном растворе с рН 7.20.
63. Опишите приготовление 2.0 л буферного раствора с рН 5.00 из 0.10 М раствора уксусной кислоты и 0.20 М раствора аммиака.

2.3. Равновесия в растворах гидролизующихся солей

Реакции гидролиза – это обменные реакции взаимодействия солей слабых оснований или слабых кислот с водой, сопровождающиеся изменением рН раствора.

1. Пусть соль ($KtAn$), с молярной концентрацией C_C , состоит из катиона сильного основания и аниона слабой кислоты. Анион слабой кислоты подвергается гидролизу:



Равновесие характеризуется константой основности аниона (константой гидролиза соли):

$$K_b(An^-) = K_r = \frac{[HAn][OH^-]}{[An^-]} = \frac{K_w}{K_a(HAn)}.$$

Константа гидролиза соли тем больше, чем слабее образующая ее кислота. **Степень гидролиза h** – отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу, к общему их числу:

$$h = \frac{[OH^-]}{C_C}.$$

Если соотношение: $\frac{C_C}{K_\Gamma} > 100$, то $h = \sqrt{\frac{K_\Gamma}{C_C}}$,

в противном случае: $h = \frac{-K_\Gamma + \sqrt{K_\Gamma^2 + 4K_\Gamma \cdot C_C}}{2C_C}$.

Концентрация гидроксид-ионов в растворе равна: $[\text{OH}^-] = h \cdot C_C$, из уравнения гидролиза следует равенство концентраций продуктов гидролиза: $[\text{OH}^-] = [\text{HAn}]$. Заменяя концентрацию анионов соли равной ей молярной концентрацией раствора, получим:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_\Gamma \cdot [\text{An}^-]} = \sqrt{K_\Gamma \cdot C_C} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a(\text{HAn})} C_C}.$$

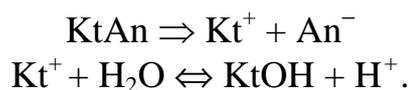
Концентрация водородных ионов составит:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{K_w \frac{K_a(\text{HAn})}{C_C}}.$$

Водородный показатель равен:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a(\text{HAn}) + \frac{1}{2} \lg C_C.$$

2. Пусть соль (KtAn) с концентрацией C_C состоит из катиона слабого основания KtOH и аниона сильной кислоты HAn . Такая соль гидролизует-ся по катиону в соответствии с уравнением:



Равновесие характеризуется константой кислотности катиона (константой гидролиза соли):

$$K_a(\text{Kt}^+) = K_\Gamma = \frac{[\text{KtOH}][\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+]} = \frac{K_w}{K_b(\text{KtOH})}.$$

Степень гидролиза $h = \frac{[\text{H}^+]}{C_C}$ связана с константой гидролиза соотношением:

$$h = \frac{-K_\Gamma + \sqrt{K_\Gamma^2 + 4K_\Gamma \cdot C_C}}{2C_C}.$$

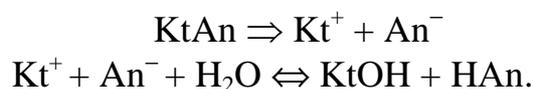
Если соотношение: $\frac{C_C}{K_\Gamma} > 100$, то $h = \sqrt{\frac{K_\Gamma}{C_C}}$.

Концентрация ионов водорода составит:

$$[H^+] = \sqrt{K_\Gamma \cdot C_C} = \sqrt{\frac{K_W}{K_b(KtOH)} C_C}.$$

Водородный показатель равен: $pH = 7 - \frac{1}{2}pK_b(KtOH) - \frac{1}{2}lgC_C$.

3. Соль (KtAn) с молярной концентрацией C_C , образованная слабым основанием KtOH и слабой кислотой HAn, гидролизуеться в соответствии с уравнением:



Константа гидролиза равна:

$$K_\Gamma = \frac{[KtOH][HAn]}{[Kt^+][An^-]} = \frac{K_W}{K_a(HAn) \cdot K_b(KtOH)}.$$

Степень гидролиза связана с константой гидролиза соотношением:

$$K_\Gamma = \frac{h^2}{(1-h)^2}.$$

Если $h \ll 1$, то: $h = \sqrt{K_\Gamma} = \sqrt{\frac{K_W}{K_a(HAn) \cdot K_b(KtOH)}}$,

в противном случае: $h = \frac{\sqrt{K_\Gamma}}{1 + \sqrt{K_\Gamma}}$.

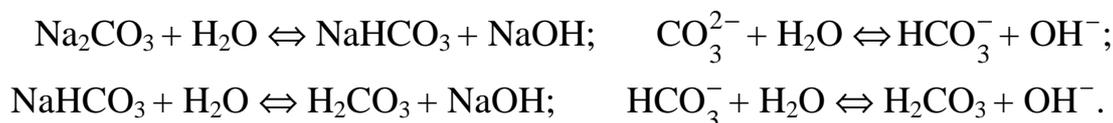
Концентрация ионов водорода составит:

$$[H^+] = \sqrt{K_W \frac{K_a(HAn)}{K_b(KtOH)}}.$$

Водородный показатель равен: $pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a(HAn) - \frac{1}{2}pK_b(KtOH)$.

Пример 10. Написать уравнения гидролиза карбоната натрия в молекулярной и ионной формах. Рассчитайте константы гидролиза. Вычислите степень гидролиза соли в 0.0250 М растворе. Определите концентрацию ионов водорода и рН раствора.

Решение. Протолитические равновесия (гидролиз соли) описываются уравнениями:



Константы основности карбонатного и гидрокарбонатного ионов (константы гидролиза) соответственно равны:

$$K_b(\text{CO}_3^{2-}) = K_{\Gamma(1)} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a(2)}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.69 \cdot 10^{-11}} = 2.13 \cdot 10^{-4} ,$$

$$K_b(\text{HCO}_3^-) = K_{\Gamma(2)} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.45 \cdot 10^{-7}} = 2.25 \cdot 10^{-8}$$

Из сравнения величин констант следует, что второй ступенью гидролиза можно пренебречь. Так как соотношение:

$$\frac{C_C}{K_{\Gamma(1)}} = \frac{0.0250}{2.13 \cdot 10^{-4}} > 100 ,$$

то при расчете степени гидролиза используем выражение:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma(1)}}{C_C}} = \sqrt{\frac{2.13 \cdot 10^{-4}}{0.0250}} = 0.0924 .$$

Концентрация ионов водорода составит:

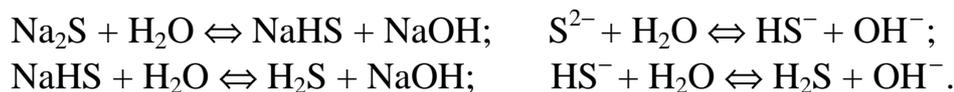
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_{a(2)}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{C_C}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{4.69 \cdot 10^{-11}}{0.0250}} = 4.33 \cdot 10^{-12} \text{ М.}$$

Водородный показатель равен:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{a(2)}(\text{H}_2\text{CO}_3) + \frac{1}{2} \lg C_C = 7 + \frac{1}{2} \cdot 10.33 + \frac{1}{2} \lg 0.0250 = 11.36 .$$

Пример 11. Приведите уравнения гидролиза сульфида натрия в молекулярной и ионной формах. Рассчитайте константы гидролиза. Вычислите степень гидролиза соли в 0.1000 М растворе. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и рН раствора.

Решение. Протолитические равновесия (гидролиз соли) описываются уравнениями:



Константы основности сульфидного и гидросульфидного ионов равны:

$$\begin{aligned} K_b(\text{S}^{2-}) &= K_{\Gamma(1)} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a(2)}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2.5 \cdot 10^{-13}} = 0.04; \\ K_b(\text{HS}^-) &= K_{\Gamma(2)} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} = \frac{K_w}{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.02 \cdot 10^{-7}} = 9.80 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Второй ступенью гидролиза можно пренебречь ввиду малого значения $K_{\Gamma(2)}$. Так как $\frac{C_C}{K_{\Gamma(1)}} = \frac{0.1}{0.04} < 100$, степень гидролиза вычисляется по соотношению:

$$h = \frac{-K_{\Gamma(1)} + \sqrt{K_{\Gamma(1)}^2 + 4K_{\Gamma(1)} \cdot C_C}}{2C_C} = \frac{-0.04 + \sqrt{0.04^2 + 4 \cdot 0.04 \cdot 0.1}}{2 \cdot 0.1} = 0.463.$$

Концентрация гидроксид-ионов: $[\text{OH}^-] = h \cdot C_C = 0.463 \cdot 0.1000 = 0.0463$ М.
Концентрация ионов водорода составит:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0.0463} = 2.16 \cdot 10^{-13} \text{ М.}$$

Водородный показатель равен: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(2.16 \cdot 10^{-13}) = 12.68$.

Задачи к разделу 2 (окончание)

В задачах 64 – 78 составьте молекулярное и ионное уравнения гидролиза соли, рассчитайте степень гидролиза соли, концентрацию ионов водорода и рН, исходя из данных, приведенных в условии:

64. Раствор NH_4Cl с концентрацией 0.005 н.

65. Раствор NH_4NO_3 с концентрацией 0.02 М.

66. Раствор K_2CO_3 с концентрацией 0.2 М.
67. Раствор K_2S с концентрацией 0.04 М.
68. Раствор с массовой долей $HCOONa$ 1%, $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.
69. Раствор CH_3COONH_4 с концентрацией 0.05 М.
70. Раствор CH_3COONa с концентрацией 0.03 М.
71. Раствор NaF с концентрацией 0.02 М.
72. Раствор KNO_2 с концентрацией 0.15 М.
73. Раствор с массовой долей $NaClO$ 1.5% и плотностью 1 г/см^3 .
74. Раствор NH_4F с концентрацией 0.04 М.
75. Раствор Na_2HPO_4 с концентрацией 0.1 М.
76. Раствор $NaHCO_3$ с концентрацией 0.1 М.
77. Раствор с массовой долей формиата натрия 0.1%.
78. Раствор бензоата натрия с концентрацией 0.02 М.
79. Вычислите рН раствора, в 200 мл которого содержится 0.1 г хлорида аммония.
80. Какую навеску хлорида аммония следует растворить в 100 мл воды, чтобы получить раствор с рН, равным 6?
81. Вычислите рН раствора, в 300 мл которого содержится 0.2 г ацетата натрия.
82. В каком объеме следует растворить навеску ацетата натрия массой 0.03 г, чтобы получить раствор с рН, равным 8?
83. Вычислите рН раствора, в 250 мл которого содержится 0.1 г фторида калия.
84. Какую навеску нитрата аммония следует растворить в 200 мл воды, чтобы получить раствор с рН, равным 5?
85. Определите рН 0.2 н. раствора бромиды аммония.
86. В каком объеме следует растворить навеску карбоната натрия массой 0.005 г, чтобы рН раствора был равен 9?
87. Определите рН 0.02 н. раствора нитрата аммония.
88. Какую навеску ацетата калия следует растворить в 500 мл воды, чтобы получить раствор с рН, равным 9?

3. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Расчет равновесных концентраций частиц в растворах комплексных соединений

Образование комплексных соединений – ступенчатый процесс. Катион металла M^{Z+} и лиганд L^{Y-} последовательно образуют ряд продуктов (для упрощения записи заряды ионов опущены):



Указанные равновесия можно охарактеризовать термодинамическими константами образования комплексных соединений (β_n^0) (приведены в справочной литературе):

$$\beta_n^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n}$$

Согласно уравнению материального баланса общая концентрация соли металла C_M равна сумме концентраций частиц, содержащих атомы металла:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n].$$

Общая концентрация лиганда C_L равна сумме концентраций частиц, содержащих лиганд:

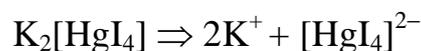
$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n].$$

Если среди образующихся частиц преобладает комплекс ML_n , прочность которого много больше прочности других частиц, то в первом приближении равновесные концентрации комплекса и не связанного в комплекс лиганда равны:

$$[ML_n] \approx C_M \text{ и } [L] \approx C_L - nC_M.$$

Пример 1. Вычислите равновесную концентрацию ионов ртути в 0.0100 М растворе $K_2[HgI_4]$, если к 1.0 литру этого раствора прибавить 16.6000 г иодида калия (без учета влияния ионной силы).

Решение. Комплексное соединение полностью диссоциирует на внешне-сферные ионы и комплексные ионы (первичная диссоциация):



и, ввиду устойчивости комплекса, концентрация ионов $[HgI_4]^{2-}$ практически равна концентрации раствора, т.е. 0.0100 М. Процесс образования комплексных ионов :



может быть охарактеризован общей константой устойчивости комплекса (справочные данные):

$$\beta_4^0 = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4} = 6.7 \cdot 10^{29}.$$

Концентрация иодид-ионов в растворе, содержащем избыток иодида калия, равна:

$$[\text{I}^-] = \frac{m(\text{KI})}{M(\text{KI}) \cdot V(\text{p-pa})} = \frac{16.6}{166 \cdot 1.0} = 0.1000 \text{ M}.$$

Концентрация ионов ртути (II) в таком растворе составит:

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{C_{\text{компл.}}}{\beta_4^0 \cdot [\text{I}^-]^4} = \frac{0.0100}{6.7 \cdot 10^{29} \cdot (0.1000)^4} = 1.5 \cdot 10^{-28} \text{ M}.$$

Пример 2. Сколько моль аммиака следует добавить к 1.0 литру 0.0200 М раствора нитрата серебра, чтобы понизить равновесную концентрацию катионов серебра до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л? Расчет произвести без учета влияния ионной силы.

Решение. Нитрат серебра и аммиак взаимодействуют в соответствии с уравнением: $\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$.

Процесс образования комплексного иона описывается схемой:



и численно характеризуется константой устойчивости (справочные данные):

$$\beta_2^0 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.7 \cdot 10^8.$$

Равновесная концентрация катионов серебра, не связанных в комплекс, $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ М (по условию задачи); равновесная концентрация катионов диамминсеребра (I) равна: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = C_{\text{(компл.)}} - [\text{Ag}^+] = 0.0200 - 1 \cdot 10^{-7} \approx 0.0200$ М. Рассчитываем равновесную концентрацию аммиака:

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta_2^0 \cdot [\text{Ag}^+]}} = \sqrt{\frac{0.0200}{1.7 \cdot 10^8 \cdot 1 \cdot 10^{-7}}} = 0.1090 \text{ M}.$$

Общая концентрация аммиака в растворе составит:

$$C(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0.1090 + 2 \cdot 0.0200 = 0.1490 \text{ M}.$$

Таким образом, к одному литру раствора нитрата серебра следует добавить 0.1490 моль аммиака.

3.2. Степень образования комплекса

Важной характеристикой реакций комплексообразования является среднее лигандное число \bar{n} , или функция образования. Функция образования – это среднее число лигандов, приходящихся на один ион металла при определенной равновесной концентрации свободного лиганда в растворе.

Если имеется возможность определить концентрацию свободного лиганда какими-либо физико-химическими методами (спектрофотометрическим, потенциометрическим и др.), то

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M},$$

где C_L , C_M – аналитические концентрации ионов металла и лиганда, а $[L]$ – равновесная концентрация лиганда.

Степень образования комплексного соединения в растворе (молярную долю) α можно рассчитать, если известны константы устойчивости комплекса и равновесная концентрация свободного лиганда в растворе:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1^0 [L] + \dots + \beta_n^0 [L]^n}, \quad \alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \beta_1^0 \cdot [L] \cdot \alpha_0,$$

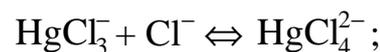
.....

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M} = \beta_n^0 \cdot n \cdot [L]^n \cdot \alpha_0$$

Пример 3. Рассчитайте степень образования $[HgCl_3]^-$, если известно, что равновесная концентрация хлорид-ионов в растворе равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (определена экспериментально).

Решение. Образование хлоридных комплексов Hg(II) протекает ступенчато:





$$\beta_4^0 = 1.66 \cdot 10^{14}$$

Рассчитываем долю комплекса HgCl_3^- :

$$\alpha_3 = \frac{[\text{HgCl}_3^-]}{C_{\text{Hg}}} = \frac{\beta_3^0 \cdot [\text{Cl}^-]^3}{1 + \beta_1^0 [\text{Cl}^-] + \beta_2^0 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3^0 [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4^0 [\text{Cl}^-]^4} =$$

$$= \frac{1.18 \cdot 10^{14} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^3}{1 + 5.5 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-2} + 1.66 \cdot 10^{13} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^2 + 1.18 \cdot 10^{14} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^3 + 1.66 \cdot 10^{16} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^4}$$

$$= 0.0607.$$

$$\alpha_3 = 6.07 \%$$

3.3. Влияние различных факторов на устойчивость комплексных соединений

Влияние ионной силы раствора на устойчивость комплексных соединений учитывается при помощи коэффициентов активности частиц, участвующих в реакциях комплексообразования. При ионной силе I , отличной от нуля, образование комплекса может быть охарактеризовано концентрационной константой устойчивости:

$$\beta_n^C = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} = \beta_n^0 \cdot \frac{f_{\text{M}} \cdot f_{\text{L}}^n}{f_{\text{ML}_n}}$$

Пример 4. Рассчитайте константу устойчивости комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ при $I = 0.05$.

Решение. Для комплексов с нейтральными лигандами константы устойчивости β_n^C и β_n^0 не зависят от ионной силы раствора, поэтому:

$$\beta_4^C = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \beta_4^0 = 1.07 \cdot 10^{12}.$$

Когда лиганды представляют собой заряженные частицы, ионная сила раствора влияет на величину β_n^C , однако, характер этого влияния неоднозначен и зависит от величины заряда отдельных частиц.

Пример 4. Рассчитайте константу устойчивости комплекса $[\text{PbI}_4]^{2-}$ при $I =$

0.05.

Решение. $\beta_4^C = \beta_4^0 \cdot \frac{f_{\text{Pb}^{2+}} \cdot f_{\Gamma}^4}{f_{[\text{PbI}_4]^{2-}}}$. Из справочника: $\beta_4^0 = 2.95 \cdot 10^4$.

При $I = 0.5$ $f_{\Gamma} = 0.80$ (справочные данные). Коэффициенты активности равнозаряженных ионов одинаковы: $f_{\text{Pb}^{2+}} = f_{[\text{PbI}_4]^{2-}}$.

Рассчитаем β_4^C : $\beta_4^C = \beta_4^0 \cdot f_{\Gamma}^4 \cdot \beta_4^0 = 2.95 \cdot 10^4 \cdot 0.4 = 1.18 \cdot 10^4$.

Изменения в величинах β_n^C по сравнению с β_n^0 , однако, не превышают одного порядка.

При протекании конкурирующих реакций с участием комплексообразователя и лиганда устойчивость комплекса характеризуют условными константами устойчивости β_n' :

$$\beta_n' = \frac{C_{\text{ML}_n}}{C_{\text{M}} \cdot C_{\text{L}}^n} = \beta_n^0 \cdot \frac{\alpha_{\text{M}} \cdot \alpha_{\text{L}}^n}{\alpha_{\text{ML}_n}} \cdot \frac{f_{\text{M}} \cdot f_{\text{L}}^n}{f_{\text{ML}_n}},$$

где C_{M} , C_{L} – общие концентрации всех форм металла и лиганда, не связанных в комплекс ML_n , C_{ML_n} – общая концентрация недиссоциированного комплекса, α – мольные доли компонентов.

Следует отметить, что при расчете условных констант устойчивости комплексов при наличии конкурирующих реакций принимают, что $f \cdot \alpha \approx \alpha$ и конкурирующие реакции в основном проходят по комплексообразователю или лиганду, т.е. $\alpha_{\text{ML}_n} = 1$.

Таким образом, условная константа устойчивости рассчитывается по уравнению:

$$\beta_n' \approx \beta_n^0 \cdot \alpha_{\text{M}} \cdot \alpha_{\text{L}}^n.$$

При протекании конкурирующей реакции протонирования лиганда молярные доли лиганда рассчитывают по уравнению:

$$\alpha_{\text{L}} = \frac{[\text{L}]}{C_{\text{L}}} = \frac{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} \cdot \dots \cdot K_{a(n)}}{[\text{H}^+]^n + K_{a(1)} \cdot [\text{H}^+]^{n-1} + \dots + K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} \cdot K_{a(1-n)} \cdot [\text{H}^+] + K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} \cdot \dots \cdot K_{a(n)}}.$$

Если комплексообразователь не участвует в конкурирующих реакциях, то $\alpha_{\text{M}} = 1$ и $\beta_n' \approx \beta_n^0 \cdot \alpha_{\text{L}}^n$.

Пример 6. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоната

магния $[\text{MgY}]^{2-}$ при $\text{pH} = 5$, если $\beta^0([\text{MgY}^{2-}]) = 4.9 \cdot 10^8$. Ступенчатые константы кислотности H_4Y равны: $K_{a(1)} = 1.0 \cdot 10^{-2}$, $K_{a(2)} = 2.1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a(3)} = 6.9 \cdot 10^{-7}$, $K_{a(4)} = 5.5 \cdot 10^{-11}$.

Решение. Для расчета условной константы устойчивости комплексоната магния необходимо учесть протекание конкурирующей реакции протонирования лиганда. Для этого вычислим молярную долю депротонированной формы лиганда $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ при $\text{pH} = 5$:

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{K_{a(1)}K_{a(2)}K_{a(3)}K_{a(4)}}{[\text{H}^+]^4 + K_{a(1)}[\text{H}^+]^3 + K_{a(1)}K_{a(2)}[\text{H}^+]^2 + K_{a(1)}K_{a(2)}K_{a(3)}[\text{H}^+] + K_{a(1)}K_{a(2)}K_{a(3)}K_{a(4)}},$$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 3.5 \cdot 10^{-7}.$$

Условная константа устойчивости связана с термодинамической (табличной): $\beta' = \beta^0 \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}$. Следовательно, $\beta' = 4.9 \cdot 10^8 \cdot 3.5 \cdot 10^{-7} = 1.7 \cdot 10^2$. Таким образом, подкисление раствора приводит к значительному уменьшению устойчивости комплекса $[\text{MgY}]^{2-}$.

Задачи к разделу 3

1. В 250 мл раствора содержится 0.1000 г $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и 1.0000 г иодида калия. Вычислите равновесные концентрации ионов в растворе.
2. К 100.0 мл 0.0100 М раствора нитрата ртути (II) добавили 50.00 мл 0.1000 М раствора тиоцианата аммония. Вычислите равновесные концентрации ионов, учитывая, что в растворе преобладает комплекс $[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-}$.
3. К 25.00 мл 0.0200 М раствора хлорида ртути (II) прибавили 0.2000 г хлорида натрия. Вычислите равновесные концентрации ионов в растворе, если известно, что образуется комплекс $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.
4. Из 4.0000 г нитрата ртути (II) и 8.0000 г хлорида калия приготовили 250.0 мл раствора. Рассчитайте равновесные концентрации ионов в растворе, если известно, что образуется комплекс $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.
5. Вычислите равновесные концентрации ионов в 0.0500 М растворе комплексного соединения $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, в 0.5 л которого содержится, кроме того, 7.9000 г тиосульфата натрия.
6. Рассчитайте равновесные концентрации ионов в 0.0100 М растворе комплексного соединения $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, концентрация гидроксида аммония в котором равна 0.0500 моль/л.
7. Вычислите концентрацию ионов кобальта (II) в растворе, содержащем 0.0100 моль/л хлорида кобальта (II) и 1.0000 моль/л гидроксида аммония.
8. Сколько граммов цианида калия необходимо добавить к 1.0 л 0,0001 М

раствора нитрата серебра, чтобы снизить концентрацию ионов серебра в растворе до $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л?

9. Сколько моль гидроксида аммония необходимо добавить к 1.0 л 0.0250 М раствора сульфата кадмия, чтобы равновесная концентрация катионов кадмия стала равной $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л? Состав образующегося комплекса – $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

10. К 100.0 мл 0.0010 М раствора нитрата ртути (II) добавили 100.0 мл 0.6000 М раствора тиоцианата аммония. Вычислите равновесную концентрацию ионов ртути (II), учитывая, что в растворе преобладает комплекс $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

11. Как изменится устойчивость комплекса $[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ при изменении кислотности раствора с $\text{pH} = 2$ до $\text{pH} = 5$?

12. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ при $\text{pH} = 2$.

13. При каком значении pH устойчивость комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$ уменьшится вдвое по сравнению со стандартными условиями?

14. Сколько граммов цианида калия необходимо ввести в 1 л 1 М раствора нитрата серебра, чтобы снизить концентрацию ионов серебра до $1 \cdot 10^{-19}$ М?

15. Во сколько раз изменится устойчивость комплекса $[\text{CdI}_4]^{2-}$ при внесении в 1.0 л раствора 6.9 г нитрата натрия?

16. Рассчитайте константу устойчивости $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ при $\text{pH} = 6$.

17. Рассчитайте степень образования $\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$ в растворе с равновесной концентрацией цианид-ионов 0.02 М.

18. Рассчитайте степень образования комплекса $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, образовавшегося при смешивании 0.1 М растворов нитрата кадмия и цианида калия, если известно, что равновесная концентрация цианид ионов составила 0.01 М.

19. Рассчитайте константу устойчивости комплекса $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ при введении в раствор 0.1 моль NaCl .

20. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса $[\text{CrHPO}_4]^+$ при $\text{pH} = 3$.

21. Определите условную константу устойчивости комплекса $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ при $\text{pH} = 5$.

22. Рассчитайте константу устойчивости $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ при $I = 0.2$.

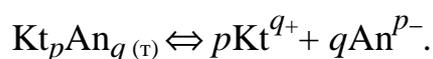
23. Рассчитайте логарифм константы устойчивости комплекса $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ при 25°C в 0.1 М растворе KNO_3 .

24. Методом спектрофотометрического анализа установлено, что после смешивания растворов нитрата серебра и гидроксида аммония равновесная концентрация аммиака составила 0.025 М. Рассчитайте степень образования комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$.

4. РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

4.1. Равновесия в насыщенных растворах малорастворимых электролитов

Между осадком и насыщенным раствором сильного малорастворимого электролита Kt_pAn_q устанавливается гетерогенное равновесие. В растворе, не содержащем других электролитов, он диссоциирует по схеме:



Концентрации катионов и анионов в растворе равны соответственно:

$$[Kt^{q+}] = p[Kt_pAn_q]; [An^{p-}] = q[Kt_pAn_q].$$

В растворах электролитов состояние ионов определяется их активностями:

$$a(Kt^{q+}) = f(Kt^{q+}) \cdot [Kt^{q+}]; a(An^{p-}) = f(An^{p-}) \cdot [An^{p-}].$$

В приведенных выражениях f_i – коэффициенты активности ионов. Равновесие между осадком и его насыщенным раствором характеризуется константой растворимости K_s° (или так называемым произведением растворимости, ПР) малорастворимого электролита:

$$K_s^\circ(Kt_pAn_q) = a^p(Kt^{q+}) \cdot a^q(An^{p-}).$$

В растворах малорастворимых электролитов коэффициенты активности ионов незначительно отличаются от единицы, и активности ионов в этом случае практически равны их молярным концентрациям. По этой причине в выражении для константы растворимости, характеризующем равновесие между осадком и насыщенным раствором малорастворимого электролита, активности ионов можно заменить их молярными концентрациями:

$$K_s^\circ(Kt_pAn_q) = a^p[Kt^{q+}]^p \cdot [An^{p-}]^q.$$

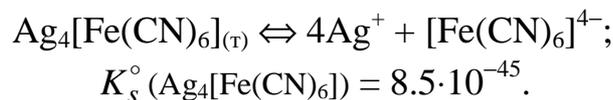
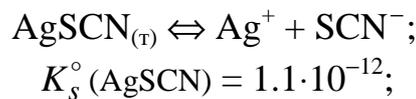
В отсутствие других ионов растворимость S (моль/л) малорастворимого электролита определяется по выражению:

$$S = [Kt_p An_q] = q+p \sqrt[q+p]{\frac{K_s^\circ (Kt_p An_q)}{p^p \cdot q^q}}.$$

Растворимость тем больше, чем больше величина константы растворимости, и зависит от состава малорастворимого электролита (числа ионов, на которые диссоциирует в растворе электролит).

Пример 1. Во сколько раз растворимость тиоцианата серебра больше растворимости гексацианоферрата (II) серебра? Сколько граммов катионов серебра содержится в одном литре насыщенного раствора тиоцианата серебра, гексацианоферрата (II) серебра?

Решение. Тиоцианат и гексацианоферрат (II) серебра диссоциируют следующим образом:



Пусть растворимость тиоцианата серебра равна x моль/л. Тогда равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе, не содержащем других ионов, равны

$$\begin{aligned} S &= [\text{Ag}^+] = [\text{AgSCN}] = x, \\ K_s^\circ (\text{AgSCN}) &= [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = x^2, \\ S(\text{AgSCN}) = x &= \sqrt{K_s^\circ (\text{AgSCN})} = \sqrt{1.1 \cdot 10^{-12}} = 1.05 \cdot 10^{-6} \text{ М}. \end{aligned}$$

Пусть растворимость гексацианоферрата (II) серебра равна y моль/л. Тогда равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе, не содержащем других ионов, соответственно равны:

$$\begin{aligned} S(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) &= C([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = y, [\text{Ag}^+] = 4y, \\ K_s^\circ (\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) &= [\text{Ag}^+]^4 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = (4y)^4 \cdot y = 256y^5; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = y &= \sqrt[5]{\frac{K_s^\circ (\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])}{256}} = \sqrt[5]{\frac{8.5 \cdot 10^{-45}}{256}} = 5.06 \cdot 10^{-10} \text{ М}, \\ \frac{S(\text{AgSCN})}{S(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])} &= \frac{x}{y} = \frac{1.05 \cdot 10^{-6}}{5.06 \cdot 10^{-10}} = 2072. \end{aligned}$$

Масса катионов серебра, содержащихся в одном литре насыщенного раствора AgSCN , составит:

$$m(\text{Ag}^+) = V(\text{p-pa}) \cdot S(\text{AgSCN}) \cdot M(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 1.05 \cdot 10^{-6} \cdot 107.9 = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Масса катионов серебра, содержащихся в литре насыщенного раствора гексацианоферрата (II) серебра, равна:

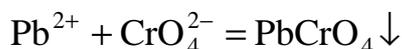
$$m(\text{Ag}^+) = V(\text{p-pa}) \cdot 4S(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot M(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 4 \cdot 5.06 \cdot 10^{-10} \cdot 107.9 = 2.2 \cdot 10^{-7} \text{ г.}$$

4.2. Условия образования осадка

Малорастворимое соединение A_xB_y выделяется в виде твердой фазы, и образуется осадок. Условием образования осадка является превышение произведения концентраций ионов малорастворимого электролита над его константой растворимости K_s° , т.е. образование пересыщенного раствора соединения A_xB_y .

Пример 2. Образуется ли осадок хромата свинца (II) при смешивании равных объемов 0.1000 М растворов нитрата свинца (II) и хромата калия?

Решение. Нитрат свинца (II) и хромат калия взаимодействуют между собой, образуя малорастворимое соединение – хромат свинца (II):



Константа растворимости хромата свинца (II) (справочные данные):

$$K_s^\circ(\text{PbCrO}_4) = [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 1.8 \cdot 10^{-14}.$$

При смешивании равных объемов общий объем увеличивается вдвое, а концентрация каждого из веществ уменьшается при этом в два раза. Концентрации катионов свинца (II) и хромат-ионов принимают другие значения:

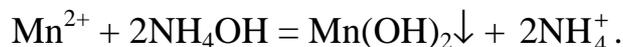
$$[\text{Pb}^{2+}] = 0.0500 \text{ М}; [\text{CrO}_4^{2-}] = 0.0500 \text{ М.}$$

Произведение концентраций ионов ПИ = $[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 0.05 \cdot 0.05 = 2.5 \cdot 10^{-3}$ превышает величину $K_s^\circ(\text{PbCrO}_4) = 1.8 \cdot 10^{-14}$. Следовательно, раствор стал пересыщенным по отношению к хромату свинца (II) и образуется его осадок. Осаждение будет продолжаться до тех пор, пока произведение концентраций ионов не понизится до величины произведения растворимости хромата свинца.

Пример 3. Образуется ли осадок гидроксида марганца (II), если к 20.00 мл

0.0005 М раствора хлорида марганца (II) добавить 10.00 мл 0.0200 М раствора гидроксида аммония?

Решение. Хлорид марганца (II) и гидроксид аммония взаимодействуют, образуя гидроксид марганца (II):



Константа растворимости $K_s^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_2) = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.9 \cdot 10^{-13}$.

Объем образовавшейся системы равен сумме объемов раствора хлорида марганца (II) и гидроксида аммония:

$$V(\text{p-pa}) = V(\text{MnCl}_2) + V(\text{NH}_4\text{OH}) = 0.02 + 0.01 = 0.03 \text{ л.}$$

По этой причине концентрации ионов должны быть пересчитаны с учетом изменившегося объема:

$$[\text{Mn}^{2+}] = C(\text{MnCl}_2) \frac{V(\text{MnCl}_2)}{V(\text{p-pa})} = 5 \cdot 10^{-4} \frac{0.02}{0.03} = 3.33 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot C(\text{NH}_4\text{OH}) \frac{V(\text{NH}_4\text{OH})}{V(\text{p-pa})}} = \\ &= \sqrt{1.77 \cdot 10^{-5} \cdot 0.0200 \cdot \frac{0.01}{0.03}} = 3.44 \cdot 10^{-4} \text{ М.} \end{aligned}$$

Величина ионного произведения составит: $\text{ПИ} = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 3.3 \cdot 10^{-4} \cdot (3.3 \cdot 10^{-4})^2 = 3.93 \cdot 10^{-11}$, что превышает величину $K_s^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_2)$, равную $1.9 \cdot 10^{-13}$. Следовательно, осадок гидроксида марганца (II) образуется.

Пример 4. Выпадет ли осадок карбоната бария, если к 1.0 литру насыщенного раствора хромата бария прибавить 1.0600 г карбоната натрия?

Решение. В насыщенном растворе хромата бария растворенное вещество диссоциирует на ионы:



Концентрации ионов в насыщенном растворе:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt{K_s^\circ(\text{BaCrO}_4)} = \sqrt{1.2 \cdot 10^{-10}} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

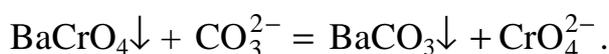
При добавлении карбоната натрия концентрация карбонат-ионов становится равной:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(p - pa) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{1.0600}{1.0 \cdot 106} = 0.0100 \text{ M.}$$

Произведение концентраций ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} (ионное произведение) равно:

$$\text{ПИ} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-5} \cdot 0.0100 = 1.1 \cdot 10^{-7}.$$

Полученное значение превышает величину $K_s^\circ(\text{BaCO}_3) = 4.0 \cdot 10^{-10}$. Следовательно, часть хромата бария превратится в карбонат бария, выпадающий в осадок:



4.3. Вычисление концентрации раствора ионов-осадителей в начале и в конце осаждения. Зависимость растворимости малорастворимого электролита от концентрации одноименных ионов

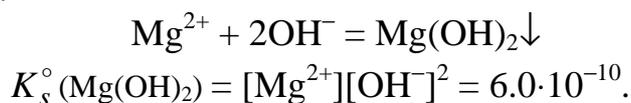
Выделение осадка при смешивании растворов, содержащих ионы, образующие малорастворимое соединение, начинается, когда произведение концентраций этих ионов (ионное произведение) достигает (а фактически превышает) величину его произведения растворимости.

Осадок малорастворимого электролита находится в равновесии с насыщенным раствором этого электролита. При добавлении растворимого сильного электролита, содержащего одноименные ионы, концентрация последних увеличивается. В соответствии с принципом Ле-Шателье растворимость электролита уменьшится, так как в системе пойдет процесс связывания добавляемых ионов в малорастворимое соединение.

Осаждение считается полным, если концентрация осаждаемых ионов в растворе понижается до $1 \cdot 10^{-6}$ М.

Пример 5. При каких концентрациях гидроксид-ионов и pH раствора начинается и заканчивается осаждение катионов магния гидроксидом натрия из 0.1000 М раствора хлорида магния?

Решение. Хлорид магния и гидроксид натрия образуют малорастворимый гидроксид магния:



Концентрация катионов магния в исходном растворе $[\text{Mg}^{2+}] = 0.1$ М. Осаждение катионов магния в виде гидроксида магния начинается, когда концентрация гидроксид-ионов достигнет величины:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s^\circ(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6.0 \cdot 10^{-10}}{0.1000}} = 7.75 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7.75 \cdot 10^{-5}} = 1.29 \cdot 10^{-10} \text{ М.}$$

Ионы магния начинают осаждаться при $\text{pH} = -\lg(1.29 \cdot 10^{-10}) = 9.90$.

Осаждение катионов магния считается полным, когда их концентрация в растворе достигнет значения, равного $1 \cdot 10^{-6}$ М. Поэтому окончание осаждения катионов магния соответствует концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s^\circ(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6.0 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}}} = 0.0245 \text{ М.}$$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0.0245} = 4.08 \cdot 10^{-13} \text{ М.}$$

Таким образом, полное осаждение ионов Mg^{2+} заканчивается при $\text{pH} = -\lg(4.08 \cdot 10^{-13}) = 12.40$.

Пример 6. Во сколько раз понизится растворимость бромида серебра при добавлении к 1.0 литру его насыщенного раствора 1.1900 г бромида калия?

Решение. В насыщенном растворе бромида серебра, не содержащем посторонних электролитов, растворенное вещество диссоциирует, образуя равное число ионов серебра и брома,



Пусть растворимость бромида серебра $S(\text{AgBr}) = x$ моль/л. Тогда концентрация ионов в насыщенном растворе составит:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = x = \sqrt{K_s^\circ(\text{AgBr})} = \sqrt{5.3 \cdot 10^{-13}} = 7.28 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

Концентрация раствора бромида калия равна:

$$C(\text{KBr}) = \frac{m(\text{KBr})}{V(\text{р - ра}) \cdot M(\text{KBr})} = \frac{1.19}{1 \cdot 119} = 0.01 \text{ М.}$$

Бромид калия полностью диссоциирует на ионы. Поэтому концентрация бромид-ионов, образовавшихся из бромида калия, равна его концентрации. Суммарная концентрация бромид-ионов в растворе составляет:

$$\sum [\text{Br}^-] = [\text{Br}^-]_{\text{AgBr}} + [\text{Br}^-]_{\text{KBr}} = [\text{Br}^-]_{\text{AgBr}} + C_{(\text{KBr})} = 7.28 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-2} \approx 0.01 \text{ М.}$$

Пусть растворимость бромида серебра в растворе, содержащем избыток бромид-ионов, равна $S(\text{AgBr}) = y$ моль/л. Тогда растворимость бромида серебра численно равна концентрации ионов серебра:

$$[\text{Ag}^+] = y = \frac{K_s^\circ(\text{AgBr})}{[\text{Br}^-]} = \frac{5.3 \cdot 10^{-13}}{1 \cdot 10^{-2}} = 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ М.}$$

Отношение $\frac{x}{y} = \frac{7.28 \cdot 10^{-7}}{5.3 \cdot 10^{-11}} = 13736$ показывает, что при увеличении концентрации одноименных ионов (бромид-ионов) с $7.28 \cdot 10^{-7}$ М до $1 \cdot 10^{-2}$ М растворимость бромида серебра уменьшается в 13736 раз.

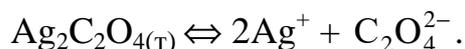
4.4. Зависимость растворимости малорастворимого электролита от рН насыщенного раствора

Растворимость осадков, образованных сильными электролитами, с изменением рН среды практически не изменяется. В том случае, если осадок образован анионом слабой кислоты или катионом слабого основания, его растворимость в значительной степени определяется кислотностью насыщенного раствора.

Особенно сильное влияние оказывает изменение кислотности раствора на растворимость осадка, содержащего в составе анионы слабой кислоты.

Пример 7. Рассчитать растворимость осадка $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в насыщенном растворе при $\text{pH} = 3$ без учета ионной силы. $K_s^\circ(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.0 \cdot 10^{-11}$. $K_{a(1)}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5.6 \cdot 10^{-2}$; $K_{a(2)}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5.4 \cdot 10^{-4}$.

Решение: В насыщенном растворе оксалата серебра устанавливается гетерогенное равновесие:



При подкислении насыщенного раствора происходит увеличение растворимости осадка за счет протонирования некоторой части оксалат-ионов:



Уравнение материального баланса для данной системы имеет вид:

$$C_{\text{общ}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

Молярная доля оксалат-ионов в растворе составит:

$$\alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}.$$

Концентрации $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ и $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ находим из выражений ступенчатых констант $K_{a(1)}$ и $K_{a(2)}$:

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a(2)}};$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_{a(1)}} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}}.$$

При подстановке этих выражений в уравнение молярной доли оксалат-ионов и небольших преобразований получим:

$$\alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a(1)} \cdot [\text{H}^+] + K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}};$$

$$\alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5.6 \cdot 10^{-2} \cdot 5.4 \cdot 10^{-4}}{(10^{-3})^2 + 5.6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} + 5.6 \cdot 10^{-2} \cdot 5.4 \cdot 10^{-4}} = 0.346.$$

Пусть растворимость оксалата серебра в данных условиях будет равна S , следовательно, $[\text{Ag}^+] = 2S$ и $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S \cdot \alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$.

Из соотношения $K_s^\circ(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 4S^3 \cdot \alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ находим растворимость $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s^\circ(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{4 \cdot \alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}} = \sqrt[3]{\frac{1.0 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 0.436}} = 1.79 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Задачи к разделу 4

1. Вычислите и сравните растворимость солей в воде: а) хлорид серебра и хромат серебра; б) сульфат свинца и иодид свинца.
2. Сколько граммов ионов серебра и хромат-ионов содержится в 300.0 мл

насыщенного раствора хромата серебра?

3. Образуется ли осадок оксалата кальция, если к 250.0 мл насыщенного раствора сульфата кальция добавить 250.0 мл 0.0100 М раствора оксалата натрия?

4. При каких значениях водородного показателя раствора начинается и заканчивается осаждение катионов меди (II) гидроксидом натрия из 0.1000 М раствора хлорида меди (II)?

5. Как изменится растворимость хлорида свинца (II) при добавлении к 1.0 литру его насыщенного раствора 1.7500 г хлорида натрия? Задачу решить с учетом ионной силы раствора.

6. Вычислите и сравните растворимости солей: а) карбоната кальция и оксалата кальция; б) иодида серебра и сульфида серебра.

7. Сколько граммов ионов свинца (II) и хлорид-ионов содержится в 0.5 л насыщенного раствора хлорида свинца (II)?

8. Смешали по 0.5 л насыщенных растворов сульфата свинца (II) и хлорида свинца (II). Сколько граммов сульфат-ионов останется в растворе?

9. Рассчитайте, во сколько раз растворимость иодида серебра в 0.0100 М растворе иодида калия меньше, чем в чистой воде. Задачу решить с учетом ионной силы раствора.

10. При каких значениях pH раствора начнется и закончится осаждение гидроксида железа (III) из 0.1000 М раствора нитрата железа (III)?

11. Рассчитайте растворимость хлорида серебра в 0.05 М растворе нитрата калия.

12. Образуется ли осадок CdS, если через раствор, содержащий CdCl₂ в концентрации 0.001 М, при pH = 1 пропускать сероводород до насыщения (C(H₂S) = 0.1 М).

13. Как изменится растворимость AgBr в 0.1 М растворе AgNO₃ по сравнению с насыщенным водным раствором? Задачу решить с учетом ионной силы раствора.

14. Рассчитайте растворимость PbS при pH = 3.

15. Вычислите растворимость CdS в растворе, содержащем NaCl в концентрации 0.02 М.

16. Рассчитайте растворимость AgSCN при pH = 2.

17. Как изменится растворимость PbSO₄, если в его насыщенный раствор внести 0.313 г нитрата свинца (II)? Задачу решить с учетом ионной силы раствора.

18. Как изменится растворимость PbI₂ в 0.06 М растворе нитрата лития по сравнению с насыщенным водным раствором?

19. При каких значениях pH раствора начинается и заканчивается осаждение Al(OH)₃ из 0.05 М раствора сульфата алюминия?

20. Рассчитайте растворимость CaF₂ при pH = 3.

21. Во сколько раз изменится растворимость сульфата бария в 0.025 М растворе хлорида бария по сравнению с насыщенным водным раствором? Задачу решить с учетом ионной силы раствора.

22. Сколько граммов оксалата аммония нужно добавить к 1 л 0.1 М раствора хлорида бария для полного осаждения ионов бария?
23. Рассчитайте растворимость $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в насыщенном растворе, содержащем 0.1 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $\text{pH} = 4$ ($K_s^0 = 2.5 \cdot 10^{-29}$).
24. Вычислите растворимость CdS в 0.1 М растворе KI .
25. Вычислите растворимость ZnS в 0.1 М NaOH .
26. Вычислите растворимость AlPO_4 при $\text{pH} = 10$.

5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

5.1. Расчеты в титриметрическом методе анализа

Все расчеты в титриметрическом анализе основаны на законе эквивалентов (см. раздел 1).

1. Метод прямого титрования

В методе прямого титрования определяемое вещество титруют раствором титранта (или наоборот). Эквивалентная концентрация (нормальность) раствора определяемого вещества рассчитывается из соотношения:

$$C_{\text{экв}}(\text{X}) \cdot V(\text{X}) = C_{\text{экв}}(\text{A}) \cdot V(\text{A}),$$

где $V(\text{X})$ и $V(\text{A})$ – объемы, а $C_{\text{экв}}(\text{X})$ и $C_{\text{экв}}(\text{A})$ – эквивалентные концентрации соответственно растворов определяемого вещества X и титранта A .

Масса определяемого вещества рассчитывается из соотношения:

$$\frac{m(\text{X})}{M_{\text{экв}}(\text{X})} = C_{\text{экв}}(\text{A}) \cdot V(\text{A}), \quad m(\text{X}) = C_{\text{экв}}(\text{A}) \cdot V(\text{A}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{X}),$$

где $m(\text{X})$ – масса определяемого вещества, г; $M_{\text{экв}}(\text{X})$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль-экв.

Если аликвотная доля (объем раствора определяемого вещества, взятого для титрования) составляет $V(\text{X})$, а объем всего раствора V_0 , то:

$$m(\text{X}) = C_{\text{экв}}(\text{A}) \cdot V(\text{A}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{X}) \cdot \frac{V_0}{V(\text{X})}.$$

Если известен титр титранта или его титр по определяемому веществу, то масса определяемого вещества рассчитывается:

$$m(X) = \frac{1000 \cdot T(A) \cdot V(A) \cdot M_{\text{экв}}(X)}{V(X) \cdot M_{\text{экв}}(A)}, \quad m(X) = T(A/X) \cdot V(A),$$

где $M_{\text{экв}}(A)$ – молярная масса эквивалента титранта, г/моль-экв; $T(A/X)$ – титр по определяемому веществу, г/мл.

2. Метод титрования заместителя

В методе титрования заместителя к определяемому веществу прибавляют избыток реагента, стехиометрически взаимодействующего с определяемым веществом. При этом образуется соединение, называемое **заместителем** (Y), в количестве, эквивалентном содержанию определяемого вещества. Заместитель оттитровывают стандартным раствором и определяют содержание исследуемого вещества. Поскольку число моль-эквивалентов оттитрованного заместителя равно числу моль-эквивалентов взятого для анализа определяемого вещества, то можно записать:

$$C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A) = C_{\text{экв}}(Y) \cdot V(Y) = C_{\text{экв}}(X) \cdot V(X),$$

где $C_{\text{экв}}(A)$, $C_{\text{экв}}(Y)$, $C_{\text{экв}}(X)$ – молярные концентрации эквивалента (нормальности), моль/л; $V(A)$, $V(Y)$, $V(X)$ – объемы, соответственно титранта, заместителя и определяемого вещества, л.

Масса определяемого вещества рассчитывается из соотношений:

$$C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A) = C_{\text{экв}}(X) \cdot V(X), \quad m(X) = C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A) \cdot M_{\text{экв}}(X).$$

3. Метод обратного титрования

В методе обратного титрования к определяемому веществу добавляют избыточный объем первого титранта $V(A_1)$ с концентрацией $C_{\text{экв}}(A_1)$ и оттитровывают его непрореагировавший остаток вторым стандартным раствором с концентрацией $C_{\text{экв}}(A_2)$; объем раствора второго титранта – $V(A_2)$. Первый титрант расходуется на реакцию с определяемым веществом и со вторым титрантом:

$$\begin{aligned} C_{\text{экв}}(A_1) \cdot V(A_1) &= C_{\text{экв}}(X) \cdot V(X) + C_{\text{экв}}(A_2) \cdot V(A_2) \\ C_{\text{экв}}(A_1) \cdot V(A_1) &= m(X)/M_{\text{экв}}(X) + C_{\text{экв}}(A_2) \cdot V(A_2). \end{aligned}$$

Масса определяемого вещества рассчитывается из соотношения:

$$m(X) = [C_{\text{экв}}(A_1) \cdot V(A_1) - C_{\text{экв}}(A_2) \cdot V(A_2)] \cdot M_{\text{экв}}(X).$$

Пример 1. Навеску руды массой 0.1250 г обработали разбавленной серной кислотой. Объем раствора довели до 100 мл. Какова массовая доля железа в руде, если на титрование пробы раствора объемом 10.00 мл израсходовали 14.00 мл 0.09950 н. раствора перманганата калия?

Решение. При титровании протекает реакция:



Число моль-эквивалентов вступившего в реакцию перманганата калия равно числу моль-экв. железа (II) в пробе раствора, взятого на титрование:

$$\frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} = C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4), \quad m(\text{Fe}) = C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}).$$

Масса железа в объеме мерной колбы составит:

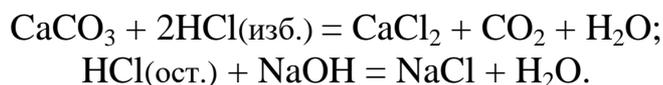
$$m(\text{Fe}) = \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{пробы})} C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}),$$

$$m(\text{Fe}) = \frac{100}{10} 0.09950 \cdot 0.014 \cdot 55.85 = 0.0780 \text{ г},$$

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{навески})} 100 = \frac{0.078 \cdot 100}{0.125} = 62.24 \%.$$

Пример 2. Навеску известняка массой 0.1276 г обработали 40.00 мл 0.1022 н. раствора хлороводородной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 10.50 мл раствора гидроксида натрия с титром, равным 0.004040 г/мл. Вычислить массовую долю карбоната кальция в известняке.

Решение. При обработке образца известняка хлороводородной кислотой и последующем титровании избытка кислоты стандартным раствором гидроксида натрия протекают реакции:



Число моль-эквивалентов прореагировавшей кислоты равно сумме чисел моль-эквивалентов карбоната кальция и гидроксида натрия:

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(1/2\text{CaCO}_3)} + C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

$$C(\text{NaOH}) = 1000 \frac{T(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})},$$

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(1/2\text{CaCO}_3)} + 1000 \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})},$$

следовательно:

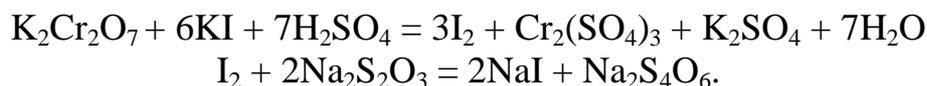
$$m(\text{CaCO}_3) = \left(C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - 1000 \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} \right) \cdot M(1/2\text{CaCO}_3),$$

$$m(\text{CaCO}_3) = \left(0.1022 \cdot 0.040 - \frac{0.004040 \cdot 10.50}{40} \right) \cdot 50 = 0.1514 \text{ г},$$

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{навески})} \cdot 100 = \frac{0.1514 \cdot 100}{0.2511} = 60.28\% .$$

Пример 3. К навеске дихромата калия массой 0.1275 г добавили избыток иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовали 22.85 мл раствора тиосульфата натрия. Найти молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия.

Решение. В процессе титрования протекают реакции:



Количество израсходованного тиосульфата натрия равно числу моль-эквивалентов прореагировавшего дихромата калия:

$$\frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = C(1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$C(1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)},$$

$$C(1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.1275}{49.1 \cdot 0.02285} = 0.1136 \text{ н.}$$

5.2. Метод нейтрализации

В основе методов количественного определения веществ, обладающих кислотно-основными свойствами (кислот, оснований, гидролизующихся солей), лежит реакция нейтрализации:



5.2.1. Расчет кривых титрования сильных протолитов

При титровании раствора сильной кислоты HAn сильным основанием (например, H_2SO_4 титруется стандартным раствором NaOH) или при титровании сильного основания *KtOH* раствором сильной кислоты (например, KOH титруется стандартным раствором HCl) значения pH образующихся растворов рассчитывают следующим образом:

1) *В начальный момент титрования* в растворе присутствует только разбавленная сильная кислота (основание), которая практически полностью ионизирована, и концентрация ионов водорода (гидроксид-ионов) может быть определена на основании данных о молярных концентрациях раствора кислоты (основания).

Для раствора кислоты HAn:

$$\text{pH} = -\lg C(\text{HAn});$$

для раствора основания KtOH:

$$\text{pOH} = -\lg C(\text{KtOH}), \text{pH} = 14 + \lg C(\text{KtOH}),$$

где $C(\text{HAn})$ и $C(\text{KtOH})$ – молярные концентрации сильных кислоты и основания.

Эквивалентный объем раствора титранта рассчитывается из соотношения:

$$C(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn}) = C(\text{KtOH}) \cdot V_{\text{э}}(\text{KtOH}).$$

2) *В промежуточных точках титрования*, при различной степени оттитрованности раствора f , концентрация ионов водорода (гидроксид-ионов) равна концентрации оставшейся в растворе (неоттитрованной) кислоты (основания) с учетом разбавления раствора при титровании.

При титровании раствора сильной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg C'(\text{HAn}) = -\lg \left(\frac{C(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn}) - C(\text{KtOH}) \cdot V(\text{KtOH})}{V(\text{HAn}) + V(\text{KtOH})} \right),$$

$$\text{где } V(\text{KtOH}) = V_{\text{э}}(\text{KtOH}) \cdot f.$$

При титровании раствора сильного основания:

$$\text{pH} = 14 + \lg C'(\text{KtOH}) = 14 + \lg \left(\frac{C(\text{KtOH}) \cdot V(\text{KtOH}) - C(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn})}{V(\text{HAn}) + V(\text{KtOH})} \right),$$

где $C'(\text{HAn})$ и $C'(\text{KtOH})$ – молярные концентрации неоттитрованных (оставшихся) кислоты и основания; $V(\text{HAn})$ и $V(\text{KtOH})$ – объемы соответственно кислоты и основания, израсходованных на титрование.

3) **В точке эквивалентности** pH раствора определяется концентрацией ионов водорода, образующихся при диссоциации воды: $\text{pH} = 1/2 \text{p}K_w$.

4) **После точки эквивалентности** (для перетитрованных растворов) – концентрацией избыточного (не вступившего в реакцию с определяемым веществом) титранта. Например, для перетитрованного раствора сильной кислоты концентрацию избыточного сильного основания KtOH определяем из соотношения:

$$[\text{OH}^-] = \frac{C(\text{KtOH}) \cdot V(\text{KtOH}) - C(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn})}{V(\text{KtOH}) + V(\text{HAn})},$$

$$\text{pH} = 14 - \lg \left(\frac{C(\text{KtOH}) \cdot V(\text{KtOH}) - C(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn})}{V(\text{HAn}) + V(\text{KtOH})} \right).$$

5.2.2. Расчет кривых титрования слабых протолитов

При титровании раствора слабой кислоты HAn раствором сильного основания MOH (например, HAc титруется стандартным раствором NaOH) или при титровании слабого основания KtOH раствором сильной кислоты (например, NH₄OH титруется стандартным раствором HCl) значения pH образующихся растворов рассчитываются следующим образом:

1) **В начальный момент титрования** в растворе присутствует только слабая кислота (слабое основание), которая диссоциирует не полностью и поэтому необходимо учитывать данные о константе ее ионизации.

Для раствора слабой кислоты HAn:

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a(\text{HAn}) - 1/2 \lg C(\text{HAn});$$

для раствора слабого основания KtOH:

$$\text{pH} = 14 - 1/2 \text{p}K_b(\text{KtOH}) + 1/2 \lg C(\text{KtOH}),$$

где $\text{p}K_a(\text{HAn})$ и $\text{p}K_b(\text{KtOH})$ – отрицательные логарифмы констант ионизации соответственно слабой кислоты и слабого основания.

2) **В промежуточных точках титрования**, при разных значениях степени оттитрованности f , в растворе присутствуют неоттитрованные слабая кислота (слабое основание) и ее соль с концентрацией C_C , т.е. образуется буферная смесь.

Например, при титровании раствора HAn стандартным раствором MOH образуется кислотная буферная смесь, pH которой равен:

$$pH = pK_a(\text{HAn}) - \lg[C(\text{HAn})/C_C],$$

где величина C_C рассчитывается следующим образом:

$$C_C = \frac{C(\text{MOH}) \cdot V(\text{MOH})}{V(\text{HAn}) + V(\text{MOH})}.$$

Для основной буферной смеси, например, при титровании раствора KtOH стандартным раствором HCl:

$$pH = 14 - pK_b(\text{KtOH}) + \lg[C(\text{KtOH})/C_C],$$

где величина C_C рассчитывается по уравнению:

$$C_C = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{KtOH}) + V(\text{HCl})}.$$

3) **В точке эквивалентности** в растворе присутствует гидролизующаяся соль, и pH такого раствора рассчитывается на основании константы сопряженного основания (кислоты).

Для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:

$$pH = 7 + 1/2 pK_a(\text{HAn}) + 1/2 \lg C_C;$$

для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:

$$pH = 7 - 1/2 pK_b(\text{KtOH}) - 1/2 \lg C_C.$$

4) **После точки эквивалентности** (для перетитрованных растворов) концентрация гидроксид-ионов (ионов водорода) практически равна концентрации избыточного сильного основания (сильной кислоты), и способ расчета pH аналогичен расчету, при титровании сильных кислот и оснований.

Пример 4. Вычислите pH раствора, полученного при смешивании 15 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0.1 М и 20 мл 0.1 М раствора уксусной кислоты (HAc). $K_a(\text{HAc}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием образуется соль, количество которой равно количеству нейтрализованной кислоты, а концентрация соли (C_C) составит:

$$C_C = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{NaOH}) + V(\text{HAc})} = \frac{15 \cdot 0.1}{15 + 20} = 0.043 \text{ M}.$$

Концентрация неоттитрованной кислоты, которая остается в растворе в виде малодиссоциированных молекул, составит:

$$C'(\text{HAc}) = \frac{C(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{NaOH}) + V(\text{HAc})} = \frac{20 \cdot 0.1 - 15 \cdot 0.1}{35} = 0.014 \text{ M},$$

$$\text{pH} = \text{p} K_a(\text{HAc}) - \lg \frac{C(\text{HAc})}{C_C} = 4.76 - \lg \frac{0.5 \cdot 35}{35 \cdot 1.5} = 5.22.$$

Пример 5. Рассчитайте pH раствора, полученного при добавлении 10 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия к 10 мл 0.1 М раствора уксусной кислоты; $K_a(\text{HAc}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$; $\text{p} K_a(\text{HAc}) = 4.76$.

Решение. К раствору уксусной кислоты добавлено эквивалентное количество гидроксида натрия, т.е. вся кислота переведена в соль. Концентрация соли с учетом разбавления раствора составит:

$$C_C = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{NaOH}) + V(\text{HAc})} = \frac{10 \cdot 0.1}{10 + 10} = 0.05 \text{ M},$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p} K_a(\text{HAc}) + 1/2 \lg C_C = 7 + 2.38 + 1/2 \lg 0.05 = 8.73.$$

Пример 6. Навеску гидроксида натрия с примесью карбоната растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора в присутствии индикатора фенолфталеина израсходовано 20.00 мл (V_1) раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0.1120 н., а при последующем титровании в присутствии индикатора метилового оранжевого израсходовано 23.00 мл (V_2) раствора этой кислоты. Определить массу карбоната натрия в смеси.

Решение. При титровании исследуемого раствора с фенолфталеином полностью оттитровывается гидроксид натрия и половина карбоната (до гидрокарбоната натрия):



С метиловым оранжевым полностью оттитровываются гидроксид натрия и карбонат натрия:



Таким образом, на титрование половины количества карбоната натрия расходуется объем кислоты, равный V_3 :

$$V_3 = V_2 - V_1 = 23.00 - 20.00 = 3.00 \text{ мл},$$

а на титрование всего карбоната натрия затрачивается объем кислоты, равный V_4 :

$$V_4 = 2 \cdot V_3 = 2 \cdot 3 = 6 \text{ мл}.$$

Учитывая, что

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000} \text{ г/мл},$$

масса карбоната натрия (m_1) в 25 мл анализируемого раствора составит:

$$m_1 = T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_4 = \frac{C(\text{HCl}) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_4}{1000}, \text{ г}.$$

В 250 мл раствора масса карбоната натрия равна:

$$m = \frac{C(\text{HCl}) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_4 \cdot V(\text{колбы})}{V(\text{пробы})} = \frac{0.1120 \cdot 53 \cdot 6 \cdot 250}{25} = 0.3562 \text{ г}.$$

5.2.3. Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования

Расчет кривых титрования необходим для правильного подбора индикатора. Необходимо, чтобы интервал перехода окраски индикатора полностью или частично совпадал с эквивалентным участком (скачком) кривой титрования.

Систематические погрешности при титровании возникают из-за несовпадения рН точки эквивалентности ($\text{pH}_{\text{ТЭ}}$) и рН в конечной точке титрования с данным индикатором (pT_{Ind}). Практически невозможно подобрать такой индикатор кислотно-основного титрования, значение pT_{Ind} которого точно бы совпадало со значением $\text{pH}_{\text{ТЭ}}$, поэтому индикатор меняет свою окраску в конечной точке титрования либо до точки эквивалентности, либо после нее.

Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования подразделяют на *водородные (протонные), гидроксидные, кислотные и основные*. Для оценки величины индикаторной погрешности пользуются расчетными методами.

Если изменение окраски индикатора происходит до точки эквивалентности, то раствор недотитрован, в конечной точке титрования остается некоторое количество неоттитрованного определяемого вещества – знак индикаторной погрешности отрицательный.

Если окраска индикатора изменяется после точки эквивалентности, то в конечной точке титрования имеется некоторое избыточное количество титранта – знак индикаторной ошибки положительный.

Водородная погрешность возникает при наличии избытка ионов водорода в конечной точке титрования: при недотитровании раствора сильной кислоты раствором сильного основания или при перетитровании раствора сильного основания сильной кислотой, если $pT_{Ind} < pH_{TЭ}$:

$$\pm \delta(H^+) = \frac{(V_0 + V_T) \cdot 10^{-pT}}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100, \%$$

Гидроксидная погрешность возникает при наличии избытка гидроксид-ионов в конечной точке титрования: при недотитровании раствора сильного основания раствором сильной кислоты или при перетитровании раствора сильной кислоты раствором сильного основания, если $pT_{Ind} > pH_{TЭ}$:

$$\pm \delta(OH^-) = \frac{(V_0 + V_T) \cdot 10^{pT-14}}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100, \%$$

Кислотная погрешность обусловлена наличием неоттитрованной слабой кислоты (pK_a) в конечной точке титрования, если $pT_{Ind} < pH_{TЭ}$:

$$-\delta_a = 10^{pK_a - pT} \cdot 100, \%$$

Основная погрешность обусловлена наличием некоторого количества неоттитрованного слабого основания (pK_b) в конечной точке титрования, если $pT_{Ind} > pH_{TЭ}$:

$$-\delta_b = 10^{pK_b + pT - 14} \cdot 100, \%$$

Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования не должны превышать 0.2 %.

Пример 7. Рассчитайте систематическую индикаторную погрешность титрования 0.1 М раствора соляной кислоты и 0.1 М раствора муравьиной кислоты при использовании в качестве титранта 0.1000 М раствора гидроксида натрия и индикатора метилового оранжевого ($pT = 4$).

Решение. При титровании соляной кислоты титрование заканчивается

раньше ($\text{pH}_{\text{КТТ}} = 4$), чем достигнута точка эквивалентности ($\text{pH}_{\text{ЭКВ}} = 7$), поэтому в титруемой системе остается недотитрованная сильная кислота и имеет место отрицательная водородная погрешность. Поскольку исходная концентрация титруемого вещества и титранта одинаковы, объем титранта в точке эквивалентности равен объему титруемого вещества:

$$\delta(\text{H}^+) = \frac{(V_0 + V_T) \cdot 10^{-\text{pT}}}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100 = -2 \cdot 10^{-4} \cdot 100 / 0.1 = -0.2 \%$$

При титровании муравьиной кислоты ($\text{p}K_a = 3.75$) в конечной точке титрования остается недотитрованная слабая кислота, поэтому в данном случае будет иметь место отрицательная кислотная индикаторная погрешность:

$$\delta_a = 10^{\text{p}K_a - \text{pT}} \cdot 100 = -10^{-0.25} \cdot 100 = -56 \%$$

Очевидно, что метиловый оранжевый не может быть использован для обнаружения конечной точки титрования раствора муравьиной кислоты раствором щелочи.

Задачи к разделу 5

1–10. Рассчитайте и постройте кривую титрования кислоты (1–5) или основания (6–10) раствором гидроксида натрия (1–5) или раствором хлороводородной кислоты (6–10). Определите концентрацию ионов водорода и pH при степени оттитрованности раствора f : 0; 10; 50; 75; 90; 99; 99.9; 100 и 100.1; 101 и 110%. Определите пределы скачка кривой титрования и подберите не менее двух индикаторов для этого титрования, рассчитайте ошибки, возникающие при использовании выбранных индикаторов:

Номер задачи	1	2	3	4	5
Концентрация раствора кислоты, М	0.05	0.08	0.05	0.01	0.05
	HNO_2	HF	HCOOH	HCl	HCl
Концентрация раствора NaOH, М	0.05	0.08	0.05	0.01	0.1
Номер задачи	6	7	8	9	10

Концентрация раствора основания, М	0.01 NaOH	0.1 NH ₄ OH	0.1 NH ₄ OH	0.05 KOH	0.2 NH ₄ OH
Концентрация раствора HCl, М	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1

11–20. Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора слабой кислоты (11–15) или слабого основания (16–20) раствором гидроксида калия (11–15) или раствором хлороводородной кислоты (16–20) той же концентрации. Определите концентрацию ионов водорода и рН при степени оттитрованности раствора f : 0; 10; 50; 75; 90; 99; 99.9; 100 и 100.1; 101 и 110 %. Укажите пределы скачка кривой титрования и подберите не менее двух индикаторов для этого титрования, рассчитайте ошибки, возникающие при использовании выбранных индикаторов:

Номер задачи	11	12	13	14	15
K_a кислоты	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
Концентрация раствора кислоты, М	0.08	0.05	0.1	0.06	0.1
Номер задачи	16	17	18	19	20
K_b основания	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$
Концентрация раствора основания, М	0.05	0.1	0.08	0.06	0.1

21–30. Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора слабой кислоты (21–25) или слабого основания (26–30) раствором гидроксида натрия (21–25) или раствором хлороводородной кислоты (26–30) той же концентрации. Определите концентрацию ионов водорода и рН при степени оттитрованности раствора f : 0; 10; 50; 75; 90; 99; 99.9; 100 и 100.1; 101 и 110 %. Укажите пределы скачка кривой титрования и подберите не менее двух индикаторов для этого титрования, рассчитайте ошибки, возникающие при использовании выбранных индикаторов:

Номер задачи	21	22	23	24	25
K_a кислоты	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.77 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
Концентрация раствора кислоты, М	0.08	0.1	0.1	0.12	0.06
Номер задачи	26	27	28	29	30

K_b основания	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$8.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
Концентрация раствора основания, М	0.1	0.08	0.1	0.12	0.06

31. Навеску карбоната натрия массой 0.5300 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора в присутствии индикатора метилового оранжевого израсходовано 24.50 мл раствора хлороводородной кислоты. Вычислите эквивалентную концентрацию раствора карбоната натрия и молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты.

32. Навеску карбоната натрия массой 0.1054 г обработали 25.00 мл 0.20 М раствора хлороводородной кислоты; остаток кислоты оттитровали 25.40 мл 0.12 М раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю карбоната натрия в образце.

33. Из навески карбоната натрия массой 1.1700 г с примесью гидрокарбоната натрия приготовили раствор в мерной колбе на 200 мл. На титрование 20.00 мл этого раствора в присутствии индикатора фенолфталеина израсходовано 9.80 мл 0.112 н. раствора хлороводородной кислоты. Какой объем хлороводородной кислоты пойдет на титрование той же пробы с метиловым оранжевым? Вычислите массовую долю гидрокарбоната натрия в образце.

34. На титрование раствора, содержащего 0.1060 г химически чистого карбоната натрия, израсходовано 35.00 мл раствора хлороводородной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Определите эквивалентную концентрацию и титр раствора кислоты, а также его титр по карбонату натрия.

35. Навеску гидроксида натрия массой 0.8850 г, загрязненного карбонатом натрия, растворили в мерной колбе на 200 мл. На титрование 25.00 мл этого раствора израсходовано 19.00 мл раствора хлороводородной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина, а на титрование той же пробы с индикатором метиловым оранжевым 23.00 мл. Определите массовые доли карбоната натрия, гидроксида натрия и инертных примесей в образце, если титр хлороводородной кислоты по гидроксиду натрия равен 0.00452 г/мл.

36. Растворением навески кристаллогидрата тетрабората натрия (буры) массой 0.6227 г приготовили 200 мл раствора; 20.00 мл этого раствора оттитровали 19.50 мл раствора хлороводородной кислоты. Определите эквивалентную концентрацию тетрабората натрия и молярную концентрацию хлороводородной кислоты.

37. Вычислите величину навески химически чистого карбоната кальция, если после обработки ее 50.00 мл 0.2 М раствора хлороводородной кислоты на титрование остатка кислоты израсходовано 10.00 мл раствора гидроксида натрия. Установлено, что на титрование 25.00 мл раствора гидроксида натрия расходуется 24.00 мл раствора кислоты.

38. К раствору сульфата аммония добавили 20.00 мл раствора гидроксида натрия с титром, равным 0.00854 г/мл. Кипячением удалили аммиак, а избыток гидроксида оттитровали 7.5 мл раствора хлороводородной кислоты с титром, равным 0.00572 г/мл. Вычислите массу сульфата аммония в анализируемом растворе.

39. Раствор хлорида аммония объемом 25.00 мл поместили в прибор для количественного определения аммонийных солей методом отгонки. После добавления гидроксида натрия и кипячения аммиак отгонялся в 150.00 мл раствора хлороводородной кислоты с титром по хлориду аммония, равным 0.00152 г/мл. Избыток кислоты оттитрован 22.00 мл 0.0978 н. раствора гидроксида натрия. Вычислите массу хлорида аммония в 200 мл этого раствора.

40. На титрование раствора, содержащего 0.3240 г технической кальцинированной соды, израсходовано 32.54 мл 0.0995 н. раствора хлороводородной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Определите массовую долю карбоната натрия в образце.

41–50. Раствор, в котором может находиться одно из веществ: NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ или одна из смесей: NaOH + Na₂CO₃, Na₂CO₃ + NaHCO₃ титруется раствором хлороводородной кислоты с индикатором фенолфталеином. Объем раствора кислоты, израсходованной на титрование с этим индикатором, равен V₁. Затем к обесцвеченному раствору добавляют индикатор метиловый оранжевый; объем раствора кислоты, израсходованной на титрование с только этим индикатором, равен V₂. Какое вещество или какая смесь титруются? Какой объем кислоты расходуется на реакцию с определяемым веществом или с каждым компонентом смеси? Найдите массу каждого компонента в смеси или массу отдельного вещества в каждом случае, если эквивалентная концентрация кислоты равна 0.1000 н.

Номер задачи	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
V ₁ , мл	10.00	5.00	12.00	22.00	–	20.00	34.00	18.00	8.00	–
V ₂ , мл	15.00	17.00	20.00	–	14.00	20.00	18.00	–	22.00	15.00

51. Навеску азотной кислоты массой 1.0100 г перевели в раствор, содержащий 25.00 мл 0.502 М раствора гидроксида натрия. Оставшийся после реакции избыток гидроксида натрия оттитровали 10.50 мл 0.101 М раствора хлороводородной кислоты. Вычислите массовую долю азотной кислоты в растворе.

52. Навеска технического оксида цинка массой 0.4477 г растворена в 15.00 мл хлороводородной кислоты с титром, равным 0.0365 г/мл. Избыток кислоты оттитрован 25.00 мл 0.2 н. раствора гидроксида натрия. Вычислите массу и массовую долю оксида цинка в образце.

53. Навеска кристаллической соды массой 1.1000 г растворена в мерной колбе на 250 мл. На титрование 25.00 мл этого раствора израсходовано 20.10 мл раствора хлороводородной кислоты с титром по карбонату натрия, равным 0.00530 г/мл. Вычислите массовую долю карбоната натрия в образце.
54. Навеска технического гидроксида натрия массой 2.2406 г растворена в мерной колбе на 250 мл; на титрование 25.00 мл полученного раствора в присутствии индикатора фенолфталеина израсходовано 22.00 мл 0.204 н. раствора хлороводородной кислоты, а при дотитровывании раствора в присутствии индикатора метилового оранжевого израсходовано еще 2.40 мл раствора кислоты. Вычислите массовую долю гидроксида натрия и карбоната натрия в образце.
55. Навеску соли аммония массой 1.0000 г обработали избытком концентрированного раствора гидроксида натрия. Выделившийся аммиак был поглощен 50.00 мл 1.0510 М раствора хлороводородной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 25.00 мл раствора гидроксида натрия с титром, равным 0.04200 г/мл. Вычислите массовую долю аммиака в образце.
56. Рассчитайте карбонатную жесткость воды, если при титровании 150 мл этого раствора с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 1.50 мл 0.0950 н. раствора хлороводородной кислоты.
57. Определите эквивалентную концентрацию и титр по оксиду фосфора (V) раствора ортофосфорной кислоты, если на титрование 20.00 мл этой кислоты с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 17.50 мл 0.09215 н. раствора гидроксида натрия.
58. Навеску известняка массой 0.9950 г поместили в мерную колбу на 250 мл, прибавили 150 мл 0.2054 н. раствора хлороводородной кислоты и довели водой до метки. На титрование 25.00 мл этого раствора израсходовано 11.90 мл раствора гидроксида натрия с титром, равным 0.002772 г/мл. Вычислите массовую долю оксида кальция в известняке.
59. К навеске известняка массой 0.1500 г, содержащего кроме карбоната кальция примеси, не реагирующие с кислотой, прибавлено 20.00 мл 0.2060 н. раствора хлороводородной кислоты. Избыток кислоты оттитрован 5.60 мл раствора гидроксида натрия, 1 мл которого эквивалентен 0.975 мл раствора хлороводородной кислоты. Вычислите массовую долю оксида кальция в известняке.
60. К раствору, содержащему 0.7500 г щавелевой кислоты, добавлено 25.00 мл раствора гидроксида калия. Избыток гидроксида калия оттитрован 4.00 мл 0.1250 н. раствора хлороводородной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора гидроксида калия.

5.3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)

Данный метод титриметрии основан на протекании окислительно-восстановительной реакции между определяемым веществом и титрантом:



В методе редоксиметрии кривая титрования соответствует функции $\varphi = F(V)$, где φ – потенциал окислительно-восстановительной системы; V – объем рабочего раствора.

Потенциал системы в любой момент титрования до и после точки эквивалентности рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi(Ox/Red) = \varphi^0(Ox/Red) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)},$$

где $\varphi^0(Ox/Red)$ – стандартный потенциал данной окислительно-восстановительной системы, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль·К); T – температура, К; z – число электронов; F – постоянная Фарадея, равная 96487 Кл/моль; $a(Ox)$, $a(Red)$ – соответственно активности окисленной и восстановленной форм данной пары, моль/л.

Для стандартной температуры 298 К и при коэффициентах активности частиц в растворе, близких к единице, уравнение Нернста используют в концентрационной форме:

$$\varphi(Ox/Red) = \varphi^0(Ox/Red) + \frac{0.059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где $[Ox]$ и $[Red]$ – соответственно концентрации окисленной и восстановленной форм данной пары, моль/л.

Для фиксирования точки эквивалентности в редоксиметрии используют редокс-индикаторы, изменяющие свою окраску в определенной области значений электродного потенциала ($\Delta\varphi_{Ind}$). Для правильного выбора индикатора предварительно рассчитывают кривую титрования в координатах $\varphi_{Ox/Red} - V_{(титранта)}$. Интервал перехода окраски индикатора ($\Delta\varphi_{Ind}$) должен полностью или частично совпадать с эквивалентным участком (скачком) кривой титрования.

До точки эквивалентности удобнее рассчитывать значение φ для титруемого вещества (Red_2) по уравнению:

$$\varphi(Ox_2/Red_2) = \varphi^0(Ox_2/Red_2) + \frac{0.059}{z} \lg \frac{C_{эКВ}(Ox_1) \cdot V(Ox_1)}{C_{эКВ}(Red_2) \cdot V(Red_2) - C_{эКВ}(Ox_1) \cdot V(Ox_1)}.$$

После точки эквивалентности потенциал системы определяется редокс парой титранта (Ox_1/Red_1):

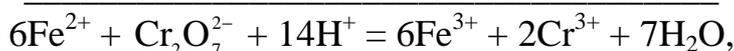
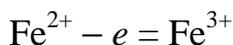
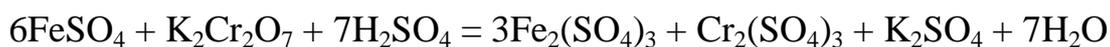
$$\varphi(Ox_1 / Red_1) = \varphi^0(Ox_1 / Red_1) + \frac{0.059}{z} \lg \frac{C_{экв}(Ox_1) \cdot V(Ox_1) - C_{экв}(Red_2) \cdot V(Red_2)}{C_{экв}(Red_2) \cdot V(Red_2)}.$$

В точке эквивалентности потенциал рассчитывают следующим образом:

$$\varphi(т.экв.) = \frac{z_{(1)}\varphi^0(Ox_1 / Red_1) + z_{(2)}\varphi^0(Ox_2 / Red_2)}{z_{(1)} + z_{(2)}},$$

где $z_{(1)}$ и $z_{(2)}$ – число электронов в полуреакциях с участием соответствующих редокс пар Ox/Red .

Рассмотрим в качестве примера расчет потенциалов системы при титровании 100 мл 0.1 н. раствора $FeSO_4$ 0.1 н. раствором $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде ($pH = 0$), протекающем в соответствии с уравнением реакции:



в момент, когда добавлено 20 мл рабочего раствора, потенциал системы рассчитывают по редокс паре Fe^{3+}/Fe^{2+} :

$$\varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = \varphi^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]};$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{0.1 \cdot (100 - 20)}{120} = 0.0835 \text{ M}; [Fe^{3+}] = \frac{0.1 \cdot 20}{120} = 0.0167 \text{ M}; ,$$

При равных концентрациях растворов определяемого вещества и титранта отношение концентраций можно заменить отношением объемов:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{20}{80}, \text{ тогда } \varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771 + 0.059 \lg \frac{20}{80} = 0.736 \text{ В.}$$

В точке эквивалентности потенциал системы равен:

$$\varphi = \frac{\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 6 \cdot \varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+})}{6+1} = \frac{0.771 + 6 \cdot 1.33}{7} = 1.25 \text{ В.}$$

В момент, когда прибавлено 5 мл избытка раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, потенциал системы составляет:

$$\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = \varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2};$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{0.1 \cdot 5}{6 \cdot 205} = 0.000406 \text{ М}; [\text{Cr}^{3+}] = \frac{0.1 \cdot 100}{3 \cdot 205} = 0.0163 \text{ М}; \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1.54.$$

При $\text{pH} = 0$: $[\text{H}^+] = 1 \text{ М}$; $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1.33 + \frac{0.059}{6} \lg 1.54 = 1.332 \text{ В.}$

Константа равновесия окислительно-восстановительной системы определяется из уравнения:

$$\lg K = \frac{[\varphi^0(\text{Ox}) - \varphi^0(\text{Red})] \cdot z_{(1)} \cdot z_{(2)}}{0.059},$$

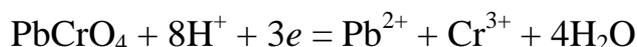
где $z_{(1)} \cdot z_{(2)}$ – число электронов (наименьшее общее кратное) в полуреакциях окисления и восстановления. Для данной реакции:

$$\lg K = \frac{(1.33 - 0.771) \cdot 6}{0.059} = 66; K = 10^{66}.$$

Большое значение константы равновесия свидетельствует о том, что реакция протекает практически необратимо.

При расчетах по результатам титриметрического анализа методом редоксиметрии следует помнить о том, что молярная масса эквивалента вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, равна $1/z$ его молярной массы, где z – число электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления данного вещества.

Так, при анализе на содержание свинца путем осаждения ионов Pb^{2+} в виде хромата свинца с последующим его растворением в кислоте и иодометрическим определением, молярная масса эквивалента свинца определяется в соответствии с его участием в реакции:



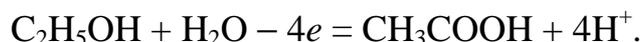
и составляет: $M(1/3 \text{ Pb}) = 1/3 M(\text{Pb})$.

В редоксиметрии используются три способа титрования: прямое, обратное (титрование по остатку) и титрование заместителя.

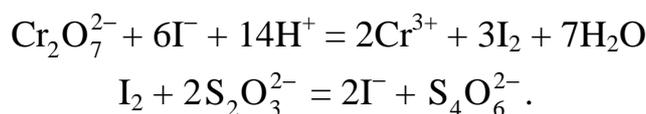
Приведем пример расчета результатов окислительно-восстановительного титрования.

Пример 8. Для определения содержания этилового спирта в крови пробу объемом 1.00 мл подкислили азотной кислотой и добавили 25.00 мл 0.02000 н. раствора $K_2Cr_2O_7$. Остаток дихромата оттитровали иодометрически, затратив 22.25 мл 0.02000 н. раствора $Na_2S_2O_3$. Рассчитать концентрацию C_2H_5OH в крови (мг/л).

Решение. Этанол окисляется дихроматом калия в кислой среде до уксусной кислоты:



Иодометрическое титрование остатка дихромата калия производится методом замещения по реакции:



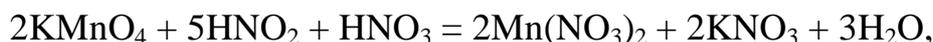
Количество этилового спирта определяется по данным титрования остатка и в 1 мл пробы крови составляет:

$$n_{экв}(C_2H_5OH) = C(1/6K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) - C(1Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) =$$
$$= 0.02000 \cdot 25 - 0.02000 \cdot 22.25 = 5.5 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль-экв.}$$

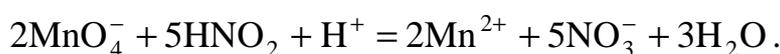
Концентрация C_2H_5OH в 1 л крови составит:

$$C(C_2H_5OH) = n_{экв}(C_2H_5OH) \cdot M(1/4C_2H_5OH) \cdot 10^3 = (5.5 \cdot 10^{-2} \cdot 46 \cdot 10^3) / 4 = 632.5 \text{ мг/л.}$$

Пример 9. Вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции:



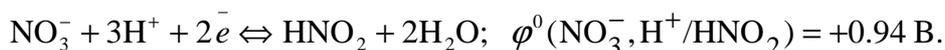
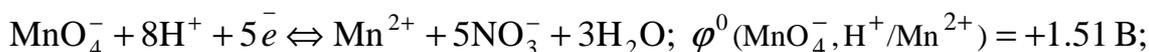
или в ионно-молекулярной форме:



Решение. Константа равновесия реакции определяется выражением:

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2[\text{NO}_3^-]^5}{[\text{MnO}_4^-]^2[\text{HNO}_2]^5[\text{H}^+]}$$

Стандартные электродные потенциалы систем, участвующих в реакции, равны соответственно:



Число электронов $z_{(1)} = 5$, $z_{(2)} = 2$. Логарифм константы равновесия равен:

$$\lg K = \frac{z_{(1)} \cdot z_{(2)} [\varphi^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) - \varphi^0(\text{NO}_3^-, \text{H}^+/\text{HNO}_2)]}{0.059},$$

$$\lg K = \frac{5 \cdot 2 (1.51 - 0.94)}{0.059} = 96.61.$$

Константа равновесия равна: $K = 10^{96.61} = 4.08 \cdot 10^{96}$ (при $[\text{H}^+] = 1 \text{ М}$).

Задачи к разделу 5 (продолжение)

61. Приведите уравнение реакции и рассчитайте потенциал в точке эквивалентности при титровании раствора иода раствором тиосульфата натрия.
62. Вычислите область скачка и положение точки эквивалентности на кривой титрования 0.1 н. раствора соли железа (II) 0.1 н. раствором соли церия (IV). Выясните, зависит ли кривая рассматриваемого титрования от начальных концентраций растворов обоих веществ (при условии, что они одинаковые), а также от концентрации H^+ .
63. Титруют соль железа (II) раствором KClO_3 при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л. Напишите уравнение реакции. Сделайте вычисление, аналогичное приведенному в задаче 62, и ответьте на те же вопросы.
64. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала 0.1 н. раствора сульфата железа (II), оттитрованного раствором дихромата калия той же концентрации на 95% ($\text{pH} = 0$).
65. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 10 мл 0.1 н. раствора сульфата железа (II) 9 мл 0.1 н. раствора дихромата калия ($\text{pH} = 0$).
66. Рассчитайте величину скачка кривой титрования раствора сульфата железа (II) раствором дихромата калия при недостатке и избытке последнего в 0.2% ($\text{pH} = 0$). Концентрации титранта и определяемого вещества составляют 0.05 н.
67. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в

точке эквивалентности при титровании 0.1 н. раствора сульфата железа (II) 0.1 н. раствором дихромата калия (в 1 н. растворе кислоты).

68. Вычислите значения потенциалов для растворов с различной кислотностью, принимая отношение $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}]^2 = 1$ при $\text{pH} = 0; 2; 4; 6$. Как влияет pH раствора на окислительно-восстановительную способность данной пары?

69. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 10 мл 0.1 н. раствора сульфата железа (II) 9 мл 0.1 н. раствора перманганата калия ($\text{pH} = 1$).

70. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 10 мл 0.1 н. раствора иода ($\text{pH} = 9$) 12 мл 0.1 н. раствора метаарсенита натрия.

71. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 25 мл 0.1 н. раствора сульфата железа (II) 23 мл 0.1 н. раствора перманганата калия ($\text{pH} = 0$).

72. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 25 мл 0.1 н. раствора метаарсенита натрия 23 мл 0.1 н. раствора иода ($\text{pH} = 8$).

73. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 20 мл 0.2 н. раствора сульфата железа (II) 18 мл 0.2 н. раствора перманганата калия ($\text{pH} = 0.5$).

74. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в точке эквивалентности при титровании 0.05 н. раствора сульфата железа (II) 0.05 н. раствором перманганата калия (в 1 н. растворе кислоты).

75. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала 0.1 н. раствора сульфата железа (II), оттитрованного дихроматом калия той же концентрации при $\text{pH} = 0$ на 85 % и с избытком в 2%.

76. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала 0.1 н. раствора сульфата железа (II), оттитрованного раствором перманганата калия той же концентрации при $\text{pH} = 0$ на 80% и с избытком в 2%.

77. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала 0.05 н. раствора сульфата железа (II), оттитрованного раствором перманганата калия той же концентрации на 95 % и с избытком в 1%.

78. Вычислите значение потенциалов растворов с различной кислотностью, принимая отношение $[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 1$ и $\text{pH} = 0; 2; 4; 5$. Как влияет pH среды на окислительно-восстановительную способность данной пары?

79. Вычислите значения окислительно-восстановительного потенциала в процессе титрования 0.05 н. раствора иода 0.05 н. раствором тиосульфата натрия при недостатке и избытке последнего в 0.1%.

80. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 20 мл 0.1 н. раствора хлорида олова(II) 18 мл 0.1 н. раствора хлорида железа (III).

81. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 15 мл 0.1 н. раствора сульфита натрия 14 мл 0.1 н. раствора иода (pH = 1).

82. Рассчитайте величину константы равновесия для реакции:

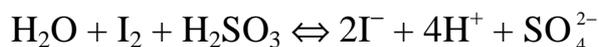


и сделайте вывод о возможности использования этой реакции для количественных определений.

83. Вычислите равновесный потенциал пары $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$ в 0.1 М растворе хлорида калия (стандартный электродный потенциал пары $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$ составляет 0.792 В).

84. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем 0.25 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0.3 моль/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0.5 моль/л HNO_3 .

85. В каком направлении протекает реакция:



в стандартных условиях? Каким приемом можно изменить направление ее протекания? Ответ подтвердить расчетом, приняв $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_3^{2-}] = 1$.

86. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы, если к 0.1 н. раствору нитрита калия добавлено 80% от эквивалентного количества 0.1 н. раствора перманганата калия (pH = 0).

87. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности при титровании 0.1 н. раствора перманганата калия 0.1 н. раствором нитрита калия в кислой среде.

88. Вычислите потенциал в точке эквивалентности при титровании 0.05 н. раствора щавелевой кислоты 0.05 н. раствором перманганата калия в кислой среде.

89. Чему равна константа равновесия процесса окисления пероксида водорода перманганатом калия в кислой среде?

90. Вычислите константу равновесия реакции взаимодействия сероводорода с иодом:



91. Содержание Ca^{2+} в растворе может быть определено перманганатометрически путем осаждения кальция в виде оксалата, последующем растворении CaC_2O_4 в соляной кислоте и титровании ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ раствором KMnO_4 . Сколько нужно взять перманганата калия, содержащего 95.78% чистого вещества, для приготовления 8 л раствора, каждый миллилитр которого соответствовал бы 0.01 г карбоната кальция?

92. Сколько миллилитров 3.5%-ного раствора перманганата калия нужно

взять, чтобы после разбавления до 6 л получить раствор с титром 0.005761 г/мл? Чему равен титр полученного раствора по щавелевой кислоте?

93. Для определения аскорбиновой кислоты ($C_6H_8O_6$) во фруктовом сиропе взяли пробу его объемом 100.0 мл и прибавили 25.00 мл 0.1000 н. раствора иода. Остаток иода оттитровали 20.50 мл 0.05000 н. раствора тиосульфата натрия в уксуснокислой среде в присутствии крахмала. Вычислить концентрацию аскорбиновой кислоты в сиропе (мг/мл), если она окисляется иодом по реакции:



94. К подкисленному раствору пероксида водорода прибавили избыток иодида калия и несколько капель раствора соли молибдена (VI) в качестве катализатора. Выделившийся иод оттитровали 22.40 мл 0.1010 М раствора тиосульфата натрия. Какая масса H_2O_2 содержалась в растворе?

95. Навеска 0.2000 г руды, содержащей MnO_2 , обработана избытком смеси $H_2C_2O_4$ и H_2SO_4 . Было взято 25.00 мл 0.05 н. $H_2C_2O_4$ и на титрование не вступившего в реакцию ее остатка израсходовано 20.00 мл 0.2000 н. раствора $KMnO_4$. Найдите массовую долю марганца в руде.

96. Навеску 2.0000 г руды растворили в кислоте, после чего имевшийся в ней хром окислили действием $(NH_4)_2S_2O_8$ до дихромат-ионов. После разрушения избытка $(NH_4)_2S_2O_8$ кипячением раствор был перенесен в мерную колбу вместимостью 100 мл и после охлаждения разбавлен до метки. Для определения хрома 20.00 мл полученного раствора обработаны 25.00 мл раствора $FeSO_4$. На титрование остатка $FeSO_4$ израсходовано 15.00 мл 0.04500 н. раствора $KMnO_4$. Найдите массовую долю хрома в руде, если известно, что на 25.00 мл раствора $FeSO_4$ идет 35.00 мл раствора $KMnO_4$.

97. Свинец, содержащийся в 0.2000 г образца, осаждают в виде $PbCrO_4$. Осадок фильтруют, промывают и растворяют в кислоте, при этом получается раствор, содержащий дихромат-ионы и ионы свинца. Для титрования дихромата требуется 15.50 мл 0.1 н. раствора сульфата железа (II). Рассчитайте массовую долю свинца в образце.

98. К 20.00 мл раствора бромата калия прибавлена концентрированная соляная кислота до сильноокислой реакции и 5 г кристаллического иодида калия. Выделившийся при этом иод оттитровали 15.50 мл 0.05000 н. раствора тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Вычислите нормальность раствора бромата калия и его титр.

99. Какую навеску $KMnO_4$ необходимо взять для приготовления 500 мл 0.0500 н. раствора, используемого для титрования при $pH = 6.5$? Определите титр этого раствора по сульфиту натрия.

100. Сколько граммов $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ нужно взять для определения методом отдельных навесок концентрации приблизительно 0.05 н. раствора перманганата калия, чтобы на титрование затрачивалось не более 25.00 мл этого раствора?

101. Для определения содержания формальдегида (НСОН) навеску технического препарата массой 0.2879 г растворили в воде, добавили NaOH и 50.00 мл 0.1004 н. раствора иода:



После подкисления раствора на титрование избытка иода затрачено 15.20 мл раствора тиосульфата натрия с титром, равным 0.01600 г/мл. Вычислить массовую долю (%) формальдегида в препарате.

102. Какую навеску KMnO_4 необходимо взять для приготовления 1.5 л раствора, у которого $T(\text{KMnO}_4/\text{NO}_2^-)$ равен 0.001150 г/мл?

103. На титрование 20.00 мл раствора сульфата железа (II) расходуется 25.00 мл раствора дихромата калия, титр которого по железу равен 0.002793 г/мл. Рассчитайте нормальность раствора сульфата железа (II).

104. Сколько миллилитров раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром по сурьме, равным 0.01217 г/мл, необходимо взять для приготовления 1 л 0.05000 н. раствора?

105. К 10.00 мл 0.0500 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавлено избыточное количество серной кислоты и иодида калия. На титрование выделившегося иода затрачено 12.50 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте нормальность раствора тиосульфата натрия.

106. На титрование 25.00 мл раствора, приготовленного растворением 0.0902 г стандартного образца сплава в объеме 250 мл, израсходовано 23.60 мл раствора перманганата калия. Рассчитайте $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$, если известно, что стандартный образец содержал 9% железа.

107. Навеску технического фенола массой 1.000 г растворили в мерной колбе вместимостью 250.0 мл и объем довели до метки. К 20.00 мл полученного раствора добавили 30.00 мл 0.09815 н. раствора бромат-бромид калия (нейтральный раствор, содержащий бромат калия указанной концентрации и примерно пятикратный избыток бромид калия), остаток которого оттитровали иодометрически, затратив 8.95 мл 0.1049 н. раствора тиосульфата натрия. Вычислить массовую долю (%) фенола в техническом образце, если его взаимодействие с бромом осуществляется по реакции:



108. Рассчитайте, какие минимальные количества KI и KIO_3 необходимо взять для иодометрического определения концентрации приблизительно 0.1 н. раствора соляной кислоты, если для титрования взято 10.00 мл HCl.

109. Навеску CaCO_3 , равную 0.2000 г, растворили в соляной кислоте и кальций осадили 50.00 мл 0.1000 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Полученный осадок отделили от раствора фильтрованием. На титрование фильтрата израсходовали 23.80 мл 0.05000 н. раствора KMnO_4 . Рассчитайте массовую долю CaCO_3 в исследуемом образце.

110. Навеска образца, содержащего NaNO_2 , равная 1.6900 г, растворена в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 20 мл этого раствора прилили 30.00 мл подкисленного 0.1000 н. раствора KMnO_4 . Остаток KMnO_4 оттитрован 10.00 мл 0.2000 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Рассчитайте массовую долю NaNO_2 в образце.

111. Серу в сульфиде марганца определили следующим образом. Сульфид марганца массой 0.0762 г разлагали соляной кислотой. Выделяющийся при этом сероводород пропускали через склянку с 50.00 мл 0.05000 н. раствора иода. Какова массовая доля сульфид-иона в образце, если на титрование остатка иода израсходовано 21.50 мл 0.0500 н. раствора тиосульфата натрия?

112. К 15.00 мл раствора, полученного растворением 0.302 г медного сплава в 200 мл растворителя, добавлен избыток иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовано 3.50 мл раствора тиосульфата натрия, титр которого по меди равен 0.006350. Рассчитайте массовую долю меди в сплаве.

113. Для иодометрического определения хлорида бария навеска $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, равная 2.7000 г, растворена в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 20.00 мл раствора добавлено 50.00 мл 0.0700 н. раствора хромата калия. После выпадения осадка BaCrO_4 к слабощелочному раствору добавлен избыток иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовано 26.60 мл 0.05000 н. раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце.

114. К раствору арсенита натрия добавлен NaHCO_3 до $\text{pH} = 9$ и 25.00 мл 0.0500 н. раствора иода. Остаток иода после тщательного перемешивания оттитрован 10.20 мл 0.0500 н. раствора тиосульфата натрия. Какая масса мышьяка находилась в исследуемом растворе?

115. Навеска щавелевой кислоты 1.2650 г с неизвестным содержанием кристаллизационной воды растворена в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 25.00 мл этого раствора израсходовано 50.20 мл 0.05000 н. раствора KMnO_4 . Какова формула кристаллогидрата щавелевой кислоты?

116. В смеси $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ определялось содержание $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Для этого был приготовлен раствор, в 200 мл которого содержалось 2.7040 г исследуемого препарата. На титрование иода, выделившегося при обработке 20.00 мл 0.0500 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ избытком иодида калия, израсходовано 18.50 мл исследуемого раствора. Рассчитайте процентный состав смеси.

117. Навеска чугуна массой 0.2981 г растворена в смеси серной, азотной и фосфорной кислот. Действием персульфата аммония Mn^{2+} переведен в марганцовую кислоту, которая оттитрована 3.50 мл 0.05000 н. раствора арсенита натрия. Какова массовая доля марганца в чугуне?

118. Для определения содержания примеси FeCl_3 в образце хлорида железа (II) навеска препарата массой 1.5695 г растворена в мерной колбе вместимостью 250 мл. На 50.00 мл этого раствора подействовали раствором

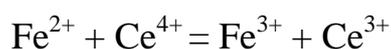
SnCl_2 , избыток которого удален добавлением хлорида ртути (II). На титрование фильтрата израсходовано 45.00 мл 0.05000 н. раствора KMnO_4 . На титрование других 50.00 мл исходного раствора израсходовано 41.00 мл 0.05000 н. раствора KMnO_4 . Рассчитайте, сколько процентов FeCl_3 содержится в образце соли.

119. Из 5.00 г сплава, содержащего свинец, последний рядом операций перевели в PbCrO_4 . Действием на этот осадок кислоты и KI был выделен иод, на титрование которого затрачено 10.20 мл 0.1631 н. раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю свинца в сплаве.

120. К 10.0 мл 0.05 н. раствора сульфата железа (II) прибавили 9.5 мл 0.05 н. раствора дихромата калия. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала раствора при $\text{pH} = 0$.

121. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала раствора, полученного при добавлении к 15.0 мл 0.10 н. раствора сульфита натрия 14.0 мл 0.10 н. раствора иода при $\text{pH} = 0$.

122. Вычислите величину константы равновесия реакции:



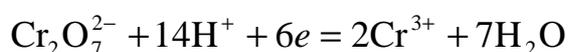
и сделайте вывод о возможности использования этой реакции для количественных определений.

123. Рассчитайте константу равновесия реакции окисления пероксида водорода перманганатом калия в растворе с $\text{pH} = 0$. Позволяет ли величина константы равновесия использовать эту реакцию для аналитических целей?

124. Вычислите константу равновесия реакции окисления нитрита калия раствором дихромата калия в кислой среде с $\text{pH} = 0$.

125. К 10.0 мл 0.10 н. раствора сульфата железа (II) прибавили 10.0 мл 0.10 н. раствора дихромата калия. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала раствора при $\text{pH} = 0$.

126. Вычислить значения окислительно-восстановительного потенциала системы:



в растворах, pH которых равен: 0; 2; 4; 6, принимая отношение концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}]^2 = 1.$$

127. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при добавлении к 10.0 мл 0.05 н. раствора щавелевой кислоты 10.0 мл 0.05 н. раствора перманганата калия при $\text{pH} = 0$.

128. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при добавлении к 20.0 мл 0.10 н. раствора хлорида олова (II) 18.0 мл 0.10 н. раствора хлорида железа (III).

5.4. Осадительное и комплексометрическое титрование

Осадительное титрование (титрование по методу осаждения) основано на использовании реакций образования труднорастворимых соединений. Методов осадительного титрования сравнительно мало, поскольку лишь немногие осадки удовлетворяют основному требованию, предъявляемому к реакциям в титриметрии – стехиометричности. Этому требованию соответствуют осадки галогенидов серебра, полученные в определенных условиях, осадки некоторых соединений ртути (I), свинца (II), цинка и др.

Наибольшее практическое значение имеют методы осаждения малорастворимых соединений серебра, протекающего по схеме:



Титрование растворами нитрата серебра называется аргентометрией, растворами нитрата ртути (I) – меркурометрией.

В расчетах при титровании по методу осаждения вычисляют число моль-эквивалентов определяемого компонента X:

$$n_{\text{экв}}(\text{X}) = C_{\text{экв}}(\text{A}) \cdot V(\text{A}); \quad m(\text{X}) = C_{\text{экв}}(\text{A}) \cdot V(\text{A}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{X}).$$

Комплексометрическим называют титрование растворами комплексонов. Комплексоны – это органические соединения, производные аминополикарбоновых кислот. Комплексоном I называют нитрилотриуксусную кислоту $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$, комплексоном II (ЭДТУ) – этилендиаминтетрауксусную кислоту $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, или H_4Y .

Наибольшее практическое значение имеет титрование раствором двуназатриевой соли ЭДТУ – комплексона III (равноценные названия: трилон Б, ЭДТА). В уравнениях реакций титрования комплексон III обозначают как $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

Комплексоны имеют в своем составе карбоксильные группы и являются кислотами, способными к солеобразованию, и аминный азот, с помощью которых образуют комплексные соединения с катионами металлов. Комплексоны легко очищаются, могут долго храниться, количественно, стехиометрично и быстро взаимодействуют с катионами большинства металлов, образуя устойчивые, растворимые в воде комплексы состава 1:1.

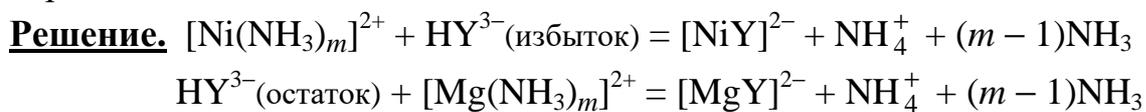
В вычислениях при комплексометрическом титровании рассчитывают число моль (а не число моль-эквивалентов) определяемого компонента X, поскольку образуются комплексы состава $\text{M} : \text{L} = 1:1$.

В комплексометрии по методу прямого титрования массу определяемого иона X (катиона) вычисляют по формуле:

$$m(X) = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M(X).$$

При применении метода обратного титрования (титрования по остатку) количество трилона (комплексона III), затраченного на взаимодействие с определяемым катионом, вычисляют как разность между количеством трилона, добавленного к определяемому веществу, и количеством трилона, не вступившего в реакцию.

Пример 10. К 10.0 мл раствора NiCl_2 добавили дистиллированную воду, аммиачный буферный раствор и 20.0 мл 0.01085 М раствора трилона. Остаток трилона оттитровали 0.01292 М раствором MgCl_2 , на титрование израсходовали 5.47 мл раствора. Рассчитайте исходную концентрацию раствора NiCl_2 .



$$n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) - C(\text{MgCl}_2) \cdot V(\text{MgCl}_2),$$

где $n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ – количество вещества трилона, вступившего в реакцию с ионами Ni^{2+} .

$$n(\text{Ni}^{2+}) = 0.01085 \cdot 0.020 - 0.01292 \cdot 0.0547 = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}; n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{NiCl}_2);$$

$$C(\text{NiCl}_2) = n(\text{NiCl}_2)/V(\text{p-ра}) = 1.5 \cdot 10^{-4}/(1.0 \cdot 10^{-2}) = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

При титровании по методу замещения по объему трилона, затраченному на титрование заместителя и молярности раствора трилона, определяют количество заместителя, которое равно количеству определяемого катиона.

Пример 11. К 20.0 мл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ добавили избыток $\text{Na}_2[\text{MgY}]$. По завершении реакции замещения: $[\text{MgY}]^{2-} + \text{Hg}^{2+} = [\text{HgY}]^{2-} + \text{Mg}^{2+}$. На титрование выделившихся ионов Mg^{2+} затрачено 19.85 мл 0.05 М раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Вычислите концентрацию раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

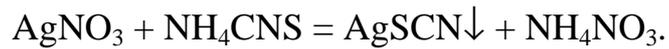
Решение. Количество ионов магния, образовавшихся в реакции замещения, равно количеству ионов ртути, содержащихся в пробе:

$$n(\text{Hg}^{2+}) = n(\text{Mg}^{2+}) = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0.05 \cdot 0.1985 = 9.9 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$n(\text{Hg}^{2+}) = n(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2); C(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 9.9 \cdot 10^{-4}/0.02 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

Пример 12. Определите массовую долю серебра в сплаве, если после растворения навески сплава массой 0.3000 г в HNO_3 на титрование полученного раствора израсходовано 23.80 мл 0.1000 н. раствора NH_4CNS .

Решение. При титровании протекает реакция:



Согласно закону эквивалентов:

$$n_{\text{экв}}(\text{Ag}^+) = n_{\text{экв}}(\text{AgNO}_3) = n_{\text{экв}}(\text{NH}_4\text{CNS}) = C_{\text{экв}}(\text{NH}_4\text{CNS}) \cdot V(\text{NH}_4\text{CNS}),$$

$$m(\text{Ag}) = n_{\text{экв}}(\text{Ag}^+) \cdot M_{\text{экв}}(\text{Ag}^+) = C_{\text{экв}}(\text{NH}_4\text{CNS}) \cdot V(\text{NH}_4\text{CNS}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{Ag}^+),$$

$$m(\text{Ag}) = 0.1000 \cdot 23.80 \cdot 108.0 = 0.2570 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Ag}) = m(\text{Ag})/m(\text{сплава}) = 0.2570/0.3000 = 0.8568, \text{ или } 85.68 \text{ \%}.$$

Задачи к разделу 5 (окончание)

129. Рассчитайте нормальность и титр по хлору раствора AgNO_3 , если к раствору, содержащему 0.01173 г NaCl , добавлено 30 мл раствора AgNO_3 и избыток нитрата оттитрован 3.2 мл 0.05 н. раствора NH_4CNS .

130. Навеску 0.2266 г вещества, содержащего хлор, растворили в воде и добавили в раствор 30 мл 0.1120 н. раствора AgNO_3 . Остаток нитрата серебра оттитровали 0.5 мл 0.1158 н. раствора NH_4CNS . Рассчитайте массовую долю хлора в веществе.

131. Сколько граммов BaCl_2 содержится в 250 мл раствора, если после прибавления к 25 мл его 40 мл 0.1020 н. раствора AgNO_3 на обратное титрование израсходовано 15 мл 0.09800 н. раствора NH_4CNS ?

132. Сколько граммов хлора содержит исследуемый раствор NH_4Cl , если на его титрование затрачено 30.00 мл раствора AgNO_3 , с титром по хлору, равным 0.003512 г/мл?

133. Сколько граммов KCl содержится в 250 мл раствора, если на титрование 25 мл этого раствора затрачено 34.5 мл 0.1050 н. раствора AgNO_3 ?

134. Какова массовая доля серебра в сплаве, если после растворения навески сплава массой 0.3512 г в HNO_3 на титрование полученного раствора израсходовано 23.8 мл 0.0965 н. раствора NaCl ?

135. Навеска бромида натрия массой 0.1408 г растворена в воде, раствор обработан 50 мл 0.04500 н. раствора нитрата серебра. На обратное титрование израсходовано 27 мл 0.04780 н. раствора роданида аммония. Сколько (в %) примесей содержит образец?

136. Из навески 0.6008 г хлорида приготовлено 200 мл раствора. К 20 мл этого раствора прибавлено 20 мл раствора нитрата серебра с $T = 0.01692$ г/мл; на обратное титрование израсходовано 17 мл 0.04800 н. раствора роданида аммония. Рассчитайте массовую долю хлора в образце.

137. На титрование пробы раствора NaCl израсходовано 24.5 мл раствора AgNO_3 с титром по хлору, равным 0.001694 г/мл. Вычислите массу NaCl в пробе.

138. Из 0.5376 г х.ч. NaCl приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 20 мл этого раствора затрачено 19.8 мл раствора AgNO_3 . Вычислите нормальность и титр раствора нитрата серебра по

хлору.

139. Навеску технического KBr массой 0.3838 г оттитровали 23.8 мл раствора $AgNO_3$ с титром по хлору 0.003546 г/мл. Вычислите массовую долю KBr в образце.

140. Определите массовую долю серебра в сплаве, если после растворения 0.2000 г сплава на титрование раствора израсходовали 39.6 мл раствора, содержащего 0.4103 г $KCNS$ в 100 мл.

141. Определите массовую долю $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в образце соли, если на титрование раствора, полученного из навески массой 0.2034 г, израсходовали 15.6 мл 0.09850 н. раствора $Hg(NO_3)_2$.

142. Для определения содержания бертолетовой соли через хлорид-ион, образующийся по реакции: $KClO_3 + 3Zn + 3H_2SO_4 = KCl + 3ZnSO_4 + 3H_2O$, навеску соли массой 0.2202 г внесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и обработали цинковой пылью и серной кислотой; содержимое колбы довели до метки. К 25.00 мл этого раствора добавили 25.00 мл 0.1000 н. раствора $AgNO_3$, остаток которого оттитровали 16.50 мл 0.1000 н. раствора NH_4CNS в присутствии железоаммонийных квасцов. Рассчитайте массовую долю $KClO_3$ в исследуемом образце.

143. К раствору, содержащему ионы Co^{2+} , прибавили аммиачную буферную смесь и 30 мл 0.0100 М раствора трилона Б. Остаток трилона Б оттитровали 19.0 мл 0.0100 М раствора соли Zn^{2+} . Вычислите массу Co^{2+} в растворе.

144. Навеску образца массой 1.2036 г, содержащего никель, перевели в 250 мл раствора с целью определения Ni^{2+} . На титрование одной аликвотной части 10 мл в присутствии аммиачной буферной смеси и индикатора мурексида израсходовано 6.20 мл 0.0500 М раствора трилона Б. Вычислите массовую долю никеля в образце.

145. При определении железа в сточной воде объемом 200.00 мл его окислили до $Fe(III)$, осадили раствором аммиака, отделили от раствора и после растворения в HCl оттитровали 5.14 мл 0.0500 М раствора трилона Б. Определите концентрацию железа в воде (мг/л).

146. К 25.00 мл раствора $Ba(NO_3)_2$ добавили раствор $Na_2[MgY]$. На титрование выделившихся ионов Mg^{2+} затратили 18.05 мл 0.100 М раствора трилона Б. Вычислите концентрацию раствора $Ba(NO_3)_2$.

147. Навеску х.ч. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ массой 1.1800 г растворили в мерной колбе объемом 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора затратили 26.5 мл комплексона III. Вычислите молярность раствора титранта.

148. Навеску сплава, содержащего медь, растворили, объем раствора довели до объема 500 мл. На титрование аликвоты объемом 10 мл затрачено 18.90 мл 0.0100 М раствора трилона Б в присутствии мурексида. Сколько граммов меди обнаружено в растворе? Рассчитайте молярность и титр этого раствора.

149. При анализе пробы производственных сточных вод объемом 100.00 мл сульфат-ионы осадили раствором хлорида бария, осадок отфильтро-

вали, промыли и растворили в 30.00 мл 0.0250 М раствора трилона Б. Избыток трилона титровали 15.00 мл 0.02500 М хлорида магния. Определите концентрацию сульфат-ионов в пробе (мг/л).

150. Из навески кальцита CaCO_3 массой 1.2500 г приготовили раствор объемом 250 мл. На титрование 25.00 мл этого раствора расходуется 24.00 мл раствора трилона Б. Титр трилона Б по кальцию равен 0.001920 г/мл. Определите массовую долю кальция в образце.

151. На титрование 100 мл воды в присутствии эриохрома черного израсходовали 12.1 мл 0.01000 М раствора трилона Б. Определите общую жесткость воды (ммоль-экв./л).

152. Титр раствора трилона Б по кальцию равен 0.0010 г/мл. Рассчитайте общую жесткость воды (ммоль-экв./л), если на титрование 100 мл пробы в присутствии эриохрома черного расходуется 15.5 мл раствора титранта.

153. Навеску соли магния массой 0.2000 г растворили в мерной колбе вместимостью в 100 мл. На титрование 20.0 мл этого раствора израсходовано 10.25 мл 0.02500 М раствора трилона Б. Определите массовую долю магния в соли.

154. Навеску соли алюминия массой 1.8020 г растворили в 250 мл мерной колбе. 25 мл полученного раствора при соответствующих условиях обработали 25 мл 0.1000 М раствора комплексона III; на обратное титрование израсходовали 15 мл 0.1000 М раствора сульфата цинка. Вычислите массовую долю алюминия в образце.

155. Из навески сульфата массой 1.4000 г приготовили 250 мл раствора. Аликвоту полученного раствора объемом 25 мл обработали 25 мл 0.1000 М раствора BaCl_2 , осадок отфильтровали. На титрование фильтрата израсходовали 10 мл 0.1000 М раствора комплексона III. Вычислите массовую долю сульфата в образце.

156. Титр раствора трилона Б по кальцию равен 0.002400 г/мл. Рассчитайте общую жесткость воды (ммоль-экв./л), если на титрование пробы объемом 100 мл в присутствии эриохрома черного затрачено 18 мл раствора титранта.

157. При определении карбонатной жесткости на титрование 200.00 мл воды израсходовали 10.25 мл 0.1000 М HCl . При определении общей жесткости на 100.00 мл воды израсходовали 15.12 мл 0.05000 М раствора трилона Б. Рассчитайте общую, карбонатную и постоянную жесткость воды (ммоль-экв./л).

158. На титрование 100 мл воды в присутствии эриохрома черного израсходовано 10.5 мл 0.02000 М раствора трилона Б. Определите жесткость воды.

159. Из навески х.ч. хлорида натрия приготовили раствор в колбе вместимостью 500 мл. К 25 мл этого раствора прилили 50.00 мл 0.1000 н. раствора AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 25 мл 0.1000 н. раствора NH_4CNS . Определите массу навески NaCl .

160. При определении содержания серебра в сплаве навеску массой 0.1900 г растворили и оттитровали 0.0500 н. раствором роданида аммония. Объем затраченного титранта составил 21.12 мл. Вычислите массовую долю серебра в сплаве.

161. Навеску хлорида массой 1.4790 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. 25 мл полученного раствора обработали 50 мл 0.1000 н. раствора AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 расходуется 25.5 мл 0.1000 н. раствора NH_4CNS . Вычислите массовую долю хлора в образце.

162. Навеска серебряного сплава массой 1.7450 г растворена в азотной кислоте, раствор разбавлен водой в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 10 мл полученного раствора расходуется 11.75 мл 0.0500 н. раствора NH_4CNS . Вычислите массовую долю серебра в сплаве.

163. К раствору, содержащему 0.2266 г вещества, имеющего в своем составе хлорид-ион, прибавили 30 мл 0.1121 н. раствора AgNO_3 , а затем остаток AgNO_3 оттитровали 5 мл 0.1158 н. раствора NH_4CNS . Рассчитайте массовую долю хлора в анализируемом веществе.

164. Навеска хлорида натрия массой 2.9014 г растворена в мерной колбе вместимостью 1000 мл. На титрование 25 мл этого раствора расходуется 25.8 мл раствора AgNO_3 . Определите нормальность, титр раствора AgNO_3 и его титр по хлориду натрия.

165. Для определения концентрации бромида натрия в растворе к 3 мл этого раствора добавили 5 мл 0.0417 н. раствора AgNO_3 . На титрование остатка AgNO_3 было израсходовано 1.88 мл 0.0503 н. раствора NH_4CNS . Рассчитайте нормальность и титр раствора бромида натрия.

166. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в пищевом продукте, если на титрование 20 мл водной вытяжки, полученной растворением 2.7200 г продукта в 100 мл воды, израсходовали 7.5 мл 0.0510 н. раствора AgNO_3 .

167. Сколько граммов хлорида бария содержится в 0.5 л раствора, если после прибавления 8 мл 0.1050 н. раствора AgNO_3 к 5 мл исследуемого раствора, на обратное титрование расходуется 3.24 мл 0.07600 н. раствора NH_4CNS .

168. К 3 мл раствора бромида натрия добавили 6 мл 0.04036 н. раствора AgNO_3 . На титрование остатка AgNO_3 затрачено 2.2 мл 0.05040 н. раствора роданида аммония. Определите титр раствора бромида натрия.

169. Сколько миллилитров 0.05340 н. раствора роданида калия необходимо добавить для осаждения всего серебра из раствора, содержащего 3.3974 г нитрата серебра? Какова должна быть массовая доля нитрата серебра в растворе ($\rho = 1$ г/мл), чтобы растворы реагировали в равных объемах?

170. В мерной колбе вместимостью 100 мл растворили 2.4450 г технического бромида натрия. На титрование 5 мл полученного раствора расходуется 5.8 мл 0.1025 н. раствора нитрата серебра. Определите массовую долю примесей в образце NaBr .

171. Для определения содержания хлорида натрия в смеси с нитратом натрия 0.5720 г смеси растворили в 200 мл воды. На титрование 5 мл полу-

ченного раствора расходуется в среднем 2.43 мл 0.0101 н. раствора нитрата серебра. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия.

172. Для приготовления 200 мл раствора хлорида натрия взята навеска массой 0.1228 г. На титрование 5 мл полученного раствора израсходовано в среднем 5.18 мл раствора нитрата серебра. Вычислите нормальность раствора нитрата серебра и его титр по хлору.

173. На титрование 3 мл раствора нитрата серебра затрачено в среднем 2.16 мл 0.0504 н. раствора роданида аммония. Какова масса серебра в 1000 мл анализируемого раствора?

174. Из навески хлорида калия приготовили 300 мл раствора. На титрование 5 мл этого раствора затратили в среднем 6.32 мл 0.0104 н. раствора нитрата серебра. Определите навеску хлорида калия.

175. Навеску образца, содержащего кадмий, массой 1.2075 г перевели в раствор объемом 250 мл. На титрование 10 мл этого раствора израсходовали 7.8 мл 0.0250 М раствора комплексона III. Вычислите массовую долю кадмия в образце.

176. Для определения Zn^{2+} в присутствии Fe^{3+} к анализируемому раствору последовательно прибавили избыток фторида натрия, 50 мл 0.0200 М раствора комплексона III и индикатор эриохром черный. На титрование остатка комплексона III израсходовали 18.47 мл 0.0250 М раствора соли цинка. Определите массу цинка в анализируемом растворе.

177. Из навески образца массой 0.2842 г, содержащего хлорид магния, приготовили 250 мл раствора. На титрование 10 мл этого раствора израсходовали в среднем 5.7 мл 0.0200 М раствора комплексона III. Рассчитайте массовую долю $MgCl_2$ в исследуемом образце.

178. Для определения кальция и магния взяли 2.0850 г минерала и растворено в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора израсходовали в среднем 11.2 мл 0.0524 М раствора комплексона III, на титрование 100 мл раствора после отделения кальция затратили 21.65 мл. Вычислите массовые доли кальция и магния в минерале.

179. На титрование 20 мл раствора, содержащего цирконий, расходуется 10.15 мл 0.1000 М раствора комплексона III. Какова масса циркония в 1000 мл анализируемого раствора?

180. Для установления титра комплексона III взяли 1.3250 г высушенного карбоната кальция и растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора израсходовали 26.45 мл раствора комплексона III. Определите молярность и титр по кальцию раствора комплексона III.

181. В 100 мл воды растворили 0.5614 г смеси, содержащей соединения $Fe(III)$. На титрование 25 мл раствора израсходовали в среднем 3.48 мл 0.0506 М раствора комплексона III. Определите массовую долю железа в смеси.

182. Из навески хлорида кальция массой 0.1246 г приготовили 100 мл раствора. На титрование 10 мл полученного раствора израсходовали в сред-

нем 1.32 мл 0.0523 М раствора комплексона III. Определите массовую долю CaCl_2 в навеске.

183. На титрование 50 мл воды с эриохромом черным Т затратили 4.86 мл 0.0505 М раствора комплексона III, а на титрование с мурексидом – 3.42 мл. Рассчитайте массы магния и кальция в 1 м³ воды.

184. Навеску образца, содержащего медь, массой 1.5720 г перевели в раствор объемом 250 мл. На титрование 20 мл этого раствора израсходовали 6.73 мл раствора комплексона III с титром 0.00760 г/мл. Вычислите массовую долю меди в образце.

6. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

6.1. Расчет навески анализируемого вещества

В гравиметрическом анализе навеску анализируемого вещества приближенно рассчитывают, исходя из типа гравиметрического определения. Существуют три основных варианта гравиметрии: методы выделения, отгонки и осаждения. Последняя группа методов имеет наибольшую практическую значимость.

В методах выделения пробу переводят в раствор, из которого выделяют определяемый элемент в свободном виде, в виде осадка простого вещества. Например, при анализе горных пород на содержание золота, его переводят в солянокислый раствор, в котором оно существует в форме $[\text{AuCl}_4]^-$, а затем восстанавливают до свободного металла:



Осадок отфильтровывают, высушивают и взвешивают.

Методы отгонки включают термообработку пробы и/или обработку ее кислотами. В результате определяемый компонент превращается в какое-либо летучее соединение. Химическая реакция в данном случае не обязательна.

В прямых методах массу летучего соединения находят по привесу сосуда, содержащего поглотитель (реагент, взаимодействующий с улавливаемым летучим соединением). Так, для определения карбонатов их переводят в углекислый газ, который отгоняют, а затем поглощают натронной известью (смесь NaOH и CaO). Прямые методы также применяют при определении фтора, мышьяка и некоторых других элементов.

Косвенные методы основаны на измерении убыли массы пробы после отгонки летучего компонента. Например, взвешивая пробу до и после нагревания при определенной температуре, определяют влажность почвы,

кристаллизационную воду в кристаллогидратах, фракционный состав и зольность нефти.

Метод осаждения заключается в отделении исследуемого вещества в виде соединения точно известного состава с помощью реакции осаждения, последующей обработке осадка и его взвешивании.

Навеска анализируемого вещества для гравиметрического определения, осуществляемого методом выделения или методом отгонки, должна быть такой, чтобы выделяемая или отгоняемая часть составляла ~ 0.1 г.

Эмпирически установлено, что оптимальная масса гравиметрической формы при получении кристаллических осадков составляет ~ 0.5 г, при получении аморфного осадка ~ 0.1 г. Для расчета оптимальной навески анализируемого вещества [$m(\text{пробы})$], необходимо заранее примерно знать $\omega(\%)$ – содержание определяемого компонента, а также характер образующейся формы осаждения (аморфная или кристаллическая).

В случае, если форма осаждения представляет собой кристаллический осадок, расчет массы навески проводят следующим образом:

$$m(\text{нав.}) = \frac{F \cdot 0.5}{\omega(\%)} \cdot 100 = \frac{a \cdot M(X)}{b \cdot M(\text{г.ф.})} \cdot \frac{0.5}{\omega(\%)} \cdot 100;$$

если осаждаемая форма – аморфный осадок, то используют формулу:

$$m(\text{нав.}) = \frac{F \cdot 0.1}{\omega(\%)} \cdot 100 = \frac{a \cdot M(X)}{b \cdot M(\text{г.ф.})} \cdot \frac{0.1}{\omega(\%)} \cdot 100,$$

где $m(\text{нав.})$ – масса анализируемого вещества, г; F – гравиметрический фактор (см. раздел 6.4); $M(X)$ – молярная масса анализируемого вещества, г/моль; $M(\text{г.ф.})$ – молярная масса гравиметрической формы; $\omega(\%)$ – массовая доля определяемого компонента; a, b – стехиометрические коэффициенты.

Пример 1. Рассчитать навеску известняка, которую необходимо взять для анализа, если анализируемый образец известняка содержит ~ 85% CaCO_3 .

Решение. Определение выполняется методом отгонки:



Отгоняемая часть – CO_2 , следовательно, его масса должна быть ~ 0.1 г, тогда масса известняка для анализа составит:

$$m(\text{известняка}) = M(\text{CaCO}_3)/M(\text{CO}_2) \cdot 0.1 \cdot \omega = (100/44) \cdot 0.1 \cdot 0.85 = 0.27 \sim 0.3 \text{ г.}$$

Пример 2. Рассчитайте навеску почвы для определения влажности, если ее влажность предположительно не превышает 12%.

Решение. Минимальная потеря массы после высушивания почвы должна быть порядка 0.1 г, что составляет 12% навески, следовательно, для анализа необходимо взять навеску почвы массой:

$$m(\text{почвы}) = 0.1 / 0.12 = 0.83 \text{ г.}$$

Пример 3. Какую навеску железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для определения железа в виде оксида железа Fe_2O_3 ?

Решение. Осаждаемой формой для определения является гидрат оксида железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, относящийся к аморфным осадкам. Оптимальная масса гравиметрической формы (Fe_2O_3) в этом случае должна составлять порядка 0.1 г. Следовательно:



$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \cdot 2M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = (2 \cdot 278 / 159.7) \cdot 0.1 = 0.35 \text{ г.}$$

6.2. Расчет объема раствора осадителя (растворителя)

Основная задача операции осаждения – количественный перевод в осадок определяемого компонента. Полноту осаждения можно регулировать, выбирая количество осадителя и условия осаждения. Количество осадителя, требующееся для практически полного осаждения, вычисляется по уравнению реакции образования малорастворимого соединения. Расчеты массы растворителя (осадителя), необходимого для растворения навески анализируемого вещества (осаждения определяемого компонента), относятся к приближенным, расчет ведется в пределах одной или двух значащих цифр.

В основе расчетов лежит закон эквивалентов, согласно которому все вещества взаимодействуют между собой и образуются в эквивалентных количествах:

$$\frac{m(\text{X})}{M_{\text{экв}}(\text{X})} = \frac{m(\text{ос.})}{M_{\text{экв}}(\text{ос.})},$$

где $M_{\text{экв}}(\text{X})$ – молярная масса эквивалента растворяемого или осаждаемого вещества; $M_{\text{экв}}(\text{ос.})$ – молярная масса эквивалента растворителя (осадителя); $m(\text{X})$ – масса растворяемого или осаждаемого вещества, г; $m(\text{ос.})$ – масса растворителя (осадителя), г.

Массу растворителя или осадителя рассчитывают, исходя из навески вещества, взятой для анализа. При использовании растворителя (осадителя) с массовой долей $\omega\%$ масса необходимого количества рассчитывается по формуле:

$$m(\text{ос.}) = \frac{[a \cdot M(\text{ос.}) \cdot m(\text{X})] \cdot 100}{b \cdot M(\text{X}) \cdot \omega\%},$$

где a , b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Для перехода от единиц массы к единицам объема, учитываем плотность раствора осадителя (растворителя) – ρ . Расчет количества растворителя (осадителя) проводят с учетом возможного содержания определяемого компонента в анализируемой пробе. Для полноты растворения (выделения осадка) применяют умеренный избыток растворителя (осадителя).

Для летучего растворителя (осадителя) (например, раствора хлороводородной кислоты) берут двух-, трехкратный избыток, который впоследствии удаляют при нагревании осадка:

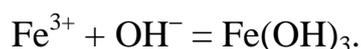
$$V(\text{ос.}) = \frac{2 \cdot [a \cdot M(\text{ос.}) \cdot m(\text{X})] \cdot 100}{b \cdot M(\text{X}) \cdot \omega\% \cdot \rho}.$$

Для нелетучего растворителя (осадителя) (растворы хлорида бария, оксалата аммония, нитрата серебра и т. п.) достаточно его полуторакратного избытка:

$$V(\text{ос.}) = \frac{1.5 \cdot [a \cdot M(\text{ос.}) \cdot m(\text{X})] \cdot 100}{b \cdot M(\text{X}) \cdot \omega\% \cdot \rho}.$$

Пример 4. Рассчитайте объем 0.500 М раствора гидроксида натрия, необходимый для осаждения гидроксида железа (III) из навески массой 0.1140 г, содержащей 89% оксида железа (III).

Решение. После растворения навески в кислоте катионы железа (III) осаждают действием щелочи:



Масса оксида железа (III) в навеске равна:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{навески}) \cdot \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{100} = \frac{0.1140 \cdot 89}{100} = 0.1015 \text{ г.}$$

Количество катионов железа (III) в навеске составит:

$$n(\text{Fe}^{3+}) = \frac{2m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 0.1015}{159.69} = 0.0013 \text{ моль.}$$

Количество гидроксида натрия, вступившего в реакцию с катионами железа (III):

$$n(\text{NaOH}) = 3n(\text{Fe}^{3+}) = 3 \cdot 0.0013 = 0.0039 \text{ моль.}$$

Объем 0.5000 М раствора гидроксида натрия равен:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{C(\text{NaOH})} = \frac{0.0039}{0.5000} = 0.0078 \text{ л.}$$

С учетом необходимого избытка объем раствора NaOH (осадителя) составит:

$$V(\text{NaOH}) = 1.5 \cdot 0.0078 = 0.0117 \text{ л} = 11.7 \text{ мл.}$$

6.3. Расчет потерь при промывании осадка в методе осаждения

Для выделения определяемого компонента в виде осадка используют малорастворимые соединения. Источником потерь в гравиметрическом анализе является процесс промывания осадка водой или промывной жидкостью, содержащей ион-осадитель. Оценка этих потерь является важной частью выполнения гравиметрического анализа. Осаждение можно считать полным, а потери не превышающими допустимого уровня, если масса потерянной гравиметрической формы не превышает погрешности взвешивания на аналитических весах (10^{-4} г). Потери рассчитывают, исходя из растворимости осаждаемой формы (S , моль/л), объема раствора (V , л), из которого проводили осаждение, и объема промывных вод. Учитывают также молярную массу гравиметрической формы, то есть величину $M(\text{г.ф.})$:

$$m(\text{потерь}) = M(\text{г.ф.}) \cdot S \cdot V.$$

Пример 5. Определите потери при промывании осадка сульфата бария:

а) 200.0 мл воды; б) 200.0 мл 0.1000 М раствора сульфата калия.

Решение. Константа растворимости сульфата бария равна $1.1 \cdot 10^{-10}$. В насыщенном растворе сульфата бария, не содержащем посторонних ионов, концентрации ионов бария и сульфат-ионов равны:

$$S(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_s^\circ(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{1.1 \cdot 10^{-10}} = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

а) При промывании осадка 200 мл воды масса сульфата бария в промывной воде составит:

$$m(\text{BaSO}_4) = S(\text{BaSO}_4) \cdot V \cdot M(\text{BaSO}_4) = 1.0 \cdot 10^{-5} \cdot 0.200 \cdot 233.4 = 4.66 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

б) В растворе сульфата калия концентрация сульфат-ионов равна концентрации соли (0.1000 моль/л). Растворимость сульфата бария равна концентрации катионов бария:

$$S'(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_s^\circ(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.1 \cdot 10^{-10}}{0.1000} = 1.1 \cdot 10^{-9} \text{ М.}$$

При промывании осадка 200 мл 0.1000 М раствора сульфата калия масса сульфата бария в такой промывной жидкости равна:

$$m'(\text{BaSO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-9} \cdot 0.200 \cdot 233.4 = 5.13 \cdot 10^{-8} \text{ г.}$$

6.4. Вычисление результатов гравиметрических определений

Конечным результатом гравиметрического анализа является вычисление массы, либо массовой доли определяемого компонента (или иона) в образце. Массу определяемого компонента можно рассчитать, зная массу осадка, используя фактор пересчета (гравиметрический фактор) F , который определяется через отношение молярных масс определяемого компонента (X) и гравиметрической формы (г.ф.) с учетом стехиометрии и поэтому является постоянной величиной для конкретного метода анализа:

$$F = \frac{M(\text{X})}{M(\text{г.ф.})}, \quad m(\text{X}) = F \cdot m(\text{г.ф.}).$$

Например, определяемым компонентом является кобальт, гравиметрическая форма представляет собой Co_3O_4 , тогда масса кобальта равна:

$$m(\text{Co}) = m(\text{Co}_3\text{O}_4) \cdot F, \quad \text{где } F = \frac{3M(\text{Co})}{M(\text{Co}_3\text{O}_4)} = \frac{3 \cdot 58.9}{233.4} = 0.7571.$$

Пример 6. Определите массовую долю серебра в нитрате серебра, если при осаждении его из раствора, содержащего 0.5000 г этой соли, получено 0.4216 г хлорида серебра.

Решение. Масса серебра в осадке равна:

$$m(\text{Ag}) = m(\text{AgCl}) \cdot F.$$

Учитывая, что

$$F = \frac{M(\text{Ag})}{M(\text{AgCl})} = \frac{107.9}{143.4} = 0.7524,$$

рассчитываем массу серебра: $m(\text{Ag}) = 0.4216 \cdot 0.7524 = 0.3172$ г. Массовая доля серебра составит:

$$\omega(\text{Ag}) = 100 \cdot \frac{m(\text{Ag})}{m(\text{навески})} = 100 \cdot \frac{0.3172}{0.5000} = 63.2\%.$$

Задачи к разделу 6

1. Какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей растворенного вещества 34% ($\rho = 1.17$ г/мл) потребуется для осаждения серебра в виде хлорида серебра из 2.0000 г сплава, содержащего 22% серебра?
2. Какой объем раствора гидроксида натрия с массовой долей растворенного вещества 20% ($\rho = 1.219$ г/мл) необходимо взять для осаждения гидроксида железа (III) из навески сульфата железа (III), массой 0.4384 г, растворенной в воде?
3. Какой объем раствора карбоната натрия с массовой долей растворенного вещества 17.7% ($\rho = 1.190$ г/мл) требуется для полного осаждения 0.1000 г ионов кальция?
4. Навеску кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0.4162 г растворили в воде. Какой объем 2.00 н. раствора серной кислоты потребуется для полного осаждения ионов бария из раствора?
5. Вычислите, сколько граммов катионов бария было потеряно при промывании осадка хромата бария 120.0 мл воды, если промывная вода насыщалась хроматом бария на 50%?
6. Осадок сульфида кадмия промыли 250.0 мл воды. Определите потери кадмия при промывании, если промывная вода насыщалась сульфидом кадмия на 20%.
7. Сколько граммов катионов серебра перейдет в раствор, если осадок хлорида серебра промыть: а) 100.0 мл воды; б) 100.0 мл 0.0100 М раствора хлорида натрия?
8. Осадок хромата стронция промыли 200.0 мл воды. Определите потери стронция (в граммах) при промывании.
9. Сколько граммов CaC_2O_4 растворится при промывании осадка: а) 100.0 мл воды; б) 100.0 мл раствора оксалата аммония с массовой долей растворенного вещества 2% ($\rho = 1.000$ г/мл)?
10. Вычислите потери свинца (в граммах) при промывании осадка хлорида свинца (II) 300.0 мл воды.
11. Сколько граммов MgC_2O_4 растворится при промывании осадка: а) 100.0 мл воды; б) 100.0 мл раствора, в котором содержится 0.0100 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$?
12. Сколько граммов гидроксида железа (III) растворится при промывании осадка: а) 150.0 мл воды; б) 100.0 мл 0.0500 М раствора гидроксида аммония?
13. Осадок, содержащий 0.3000 г карбоната кальция, промыли 300.0 мл 0.2000 н. раствора карбоната натрия. Рассчитайте потери кальция (в процентах) при промывании осадка.
14. Сколько граммов сульфата бария растворится при промывании осадка:

а) 250.0 мл воды; б) 250.0 мл раствора, содержащего 0.8300 г сульфата аммония?

15. Сколько граммов гидроксида алюминия перейдет в раствор, если осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ промыть: а) 125 мл воды; б) 126 г раствора гидроксида аммония с массовой долей NH_4OH 5%?

При решении задач 16–42 используйте расчетное значение гравиметрического фактора F .

16. Какую навеску железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует взять для определения в нем железа в виде оксида железа (III), чтобы масса гравиметрической формы составляла 0.7000...0.8000 г?

17. Какую навеску минерала, содержащего 30% сернистого железа, следует взять для анализа на содержание серы в виде BaSO_4 ?

18. Какую навеску железной проволоки, содержащей около 98% железа, необходимо взять для определения железа, если его осаждают в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

19. Какую навеску образца доломита, содержащего около 10% магния, следует взять для анализа на содержание MgO , если магний осаждается в виде $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а определяется в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$?

20. Одинаковые ли навески $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ следует взять для анализа на содержание кальция в виде CaO и хлора в виде AgCl ?

21. Рассчитайте навеску сидерита для анализа на содержание в виде Fe_2O_3 , если в образце содержится около 75% FeCO_3 .

22. Какую навеску нитрата серебра следует взять для анализа на содержание серебра, если его осаждают и определяют в виде AgCl ?

23. Рассчитайте навеску семиводного кристаллогидрата сульфата цинка для анализа на содержание цинка, если его осаждают в виде $\text{NH}_4\text{ZnPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а определяют в виде $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$?

24. Навеску смеси хлорида калия и нитрата аммония массой 0.3636 г, растворили в воде. Вычислите массовую долю хлорида калия в смеси, если после соответствующей обработки получили 0.2675 г хлорида серебра.

25. Вычислите навеску сульфата натрия, взятую для анализа, если степень чистоты анализируемого вещества 90%, а масса гравиметрической формы сульфата бария равна 0.3871 г.

26. Какую навеску $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует взять, чтобы посредством ряда последовательных операций: растворения в воде, подкисления серной кислотой, окисления пероксидом водорода, осаждением аммиаком, отделения осадка от раствора, промывания от примесей, высушивания и прокаливании получить осадок Fe_2O_3 массой 0.4100...0.4200 грамма?

27. Органический инсектицид окислили кислородом и получили растворимый в воде хлорид. После этого хлорид-ионы осадил в виде хлорида серебра. При этом из 0.5000 г инсектицида получили 0.0772 г хлорида серебра. Рассчитайте массовую долю хлора в инсектициде.

28. Вычислите массовую долю кобальта в сплаве, если из образца массой 0.2100 г после осаждения кобальта α -нитрозо- β -нафтолом получили осадок Co_3O_4 массой 0.1012 г.
29. Навеску органического соединения массой 0.4004 г озолили и золу растворили в колбе вместимостью 200.00 мл. Из 20.00 мл раствора получили 0.1982 г осадка состава $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Найдите массовую долю фосфора в анализируемом веществе, если составы осаждаемой и гравиметрической форм совпадают.
30. Из навески криолита массой 0.9000 г получили 0.2004 г Al_2O_3 . Вычислите массовую долю гексафтороалюмината натрия $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ в криолите.
31. Из навески суперфосфата массой 0.5302 г получили 0.3244 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Рассчитайте массовую долю фосфора в суперфосфате.
32. Из навески куприта массой 0.1546 г, содержащей оксид меди (I), получили осадок оксихинолината меди (II) $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ массой 0.1008 г. Рассчитайте массовую долю оксида меди (I) в руде.
33. Навеску алюмокалиевых квасцов состава $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ массой 2.6712 г поместили в мерную колбу вместимостью 200.0 мл, растворили в воде и довели объем до метки. Из пробы раствора объемом 20.00 мл после осаждения получили 0.2680 г сульфата бария. Рассчитайте массовую долю алюминия в образце.
34. Из навески цемента массой 1.5162 г получили 0.2105 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Рассчитайте массовую долю оксида магния в цементе.
35. Образец сплава, содержащего серебро массой 0.2216 г, растворили в азотной кислоте. Катионы серебра осадили в виде хлорида серебра. Масса осадка составила 0.2042 г. Рассчитайте массовую долю серебра в сплаве.
36. Растворенный в воде тиосульфат натрия окислили хлором по реакции: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} + 2\text{HCl}$. Серу отделили, к раствору, содержащему сульфат натрия, добавили избыток хлорида бария. Осадок отмыли от примесей, высушили, прокалили. Масса прокаленного осадка сульфата бария равна 0.3062 г. Рассчитайте массу тиосульфата натрия.
37. Из раствора хлорида магния получили осадок оксихинолината магния $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ массой 0.3412 г. Рассчитайте массу растворенного хлорида магния.
38. Навеску известняка массой 0.5188 г растворили в соляной кислоте. Нерастворившийся остаток промыли водой и отделили фильтрованием. К фильтрату добавили раствор оксалата аммония. Кислоту нейтрализовали аммиаком. Осадок CaC_2O_4 отмыли от примесей, высушили и прокалили. Масса гравиметрической формы, CaO составила 0.2449 г. Рассчитайте массовую долю карбоната кальция в известняке.
39. Растворили навеску технической соли Мора массой 0.5012 г. Раствор осадили избытком аммиака. Осадок гидроксида железа (III) промыли, прокалили до постоянной массы и взвесили. Масса гравиметрической формы равна 0.0968 г. Вычислите процентное содержание $92(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в образце.

40. Навеску минерала массой 0.5260 г перевели в раствор. Нерастворившийся остаток промыли и прокалили. Масса осадка с тиглем равна 6.7280 г. Осадок в тигле обработали раствором HF и снова прокалили. В результате вся двуокись кремния SiO_2 удалена в виде SiF_4 . Масса тигля с осадком после удаления SiF_4 равна 6.3140 г. Сколько процентов SiO_2 содержал образец?
41. При определении азота в органическом соединении весовым методом его превратили в соль аммония, которую затем осадили платинохлористоводородной кислотой. Полученный осадок прокалили до образования металлической платины и взвесили. Сколько процентов азота в анализируемом соединении, если для анализа была взята навеска массой 0.1012 г, а масса платины составила 0.0572 г?
42. Из навески натриевой соли после растворения и осаждения магний-уранилацетатом получили 0.9980 г $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$. Сколько граммов натрия содержал образец?
43. Натролит является цеолитом, содержащим 12.09% Na; 14.19% Al; 22.16% Si; 42.08 % O и 9.48% легко выделяемой воды. Определите формулу натролита.
44. Вещество содержит 36.23% MgO и 63.77% P_2O_5 . Какой химической формулой выражается его химический состав?
45. Криолит содержит 32.85% Na; 12.85% Al и 54.30% F. Какую химическую формулу он имеет?
46. Какой химической формулой можно выразить состав пестрой медной руды (борнита), содержащей 63.31% Cu; 11.13% Fe и 25.56% S?
47. Карналлит содержит 26.83% KCl; 34.24% MgCl_2 и 38.91% H_2O . Какой химической формуле соответствует его состав?

7. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Химический анализ сложных объектов включает отбор, подготовку пробы и проведение анализа. Даже при тщательном соблюдении методики анализа невозможно получить абсолютно одинаковые результаты, т.е. появляются погрешности измерения.

Отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины называется *погрешностью измерения*. Погрешности могут быть *систематическими и случайными*.

Систематическая погрешность остаётся постоянной при повторных измерениях или закономерно изменяется. Знак систематической погрешности остаётся постоянным во всех измерениях. Таким образом, на-

личие систематической погрешности приводит к получению либо завышенного, либо заниженного результата. Систематические погрешности вызваны постоянно действующими причинами и отражаются на точности анализа. Систематическими являются, например, инструментальные погрешности, связанные с используемой для измерения аналитического сигнала аппаратурой (невысокий класс точности измерительного прибора, его неправильная калибровка, работа с некалиброванной мерной посудой и непроверенными разновесами и т. п.), и методические погрешности, обусловленные методикой определения.

Случайные погрешности при повторных измерениях изменяются случайным образом, причины их возникновения неизвестны. Числовое значение и знак случайной погрешности изменяются от опыта к опыту. Случайные погрешности отражаются на воспроизводимости полученных результатов.

Для оценки достоверности полученных результатов и погрешности измерения проводят несколько параллельных определений одной и той же пробы в одинаковых условиях.

Обработку полученных данных производят, используя методы математической статистики. При этом сначала выявляют грубые промахи и исключают их из результатов анализа, а по оставшимся данным вычисляют погрешность измерения. Для проведения статистической обработки необходимо иметь определённое количество однородных результатов измерений, принадлежащих одной выборочной совокупности.

7.1. Выявление грубых погрешностей с помощью Q -критерия

Для проверки годности первичных данных при статистической обработке прежде всего выявляют грубые погрешности (промахи) и исключают сомнительные результаты из дальнейших расчётов с помощью **Q -критерия**.

Промах – грубая погрешность, резко искажающая результат анализа. Промахи обычно обусловлены небрежностью в работе и легко обнаруживаются. При небольшой выборке ($n < 10$) для обнаружения промахов используют Q -критерий, который рассчитывают для максимального и минимального результатов в ряду параллельных определений:

$$Q_1 = \frac{x_{max} - x_{max-1}}{x_{max} - x_{min}} \quad Q_2 = \frac{x_{min-1} - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} .$$

где x_{max-1} и x_{min-1} – результаты, ближайšie к максимальному и минимальному соответственно.

Больший из этих показателей (Q_1 или Q_2) сравнивают с табличным значением критерия $Q_{табл}$ при заданной вероятности (как правило, при P

= 0.9) и числе степеней свободы. Наличие промаха доказано, если $Q > Q_{\text{табл}}$.

Значения Q -критерия в зависимости от общего числа выполненных определений (n) и принятой доверительной вероятности (P)

P/n	3	4	5	6	7	8	9	10
0.9	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
0.95	0.98	0.85	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.48
0.99	0.99	0.93	0.82	0.74	0.68	0.63	0.60	0.57

Источник: Ю.Ю. Лурье . Справочник по аналитической химии: Справ. изд. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. 448 с.

На заключительной стадии анализа измеряют величину аналитического сигнала, например, массу осадка в гравиметрическом определении или объём раствора титранта в титриметрическом. **Количественная характеристика аналитического сигнала** представляет собой среднее из измерений какой-либо физической величины Y , функционально связанной с содержанием c определяемого компонента соотношением:

$$Y = f(c)$$

7.2. Обработка результатов анализа

Влияние случайных погрешностей на результаты анализа оценивают на основе теории вероятности и методов математической статистики.

Статистическая обработка результатов производится при отсутствии систематических погрешностей и включает расчёт величин дисперсии, стандартного отклонения, относительного стандартного отклонения и доверительного интервала определения.

Для обработки выборочной совокупности результатов анализа при числе измерений $n < 20$ используют **распределение Стьюдента (t -распределение)**. Для этого из выборки n результатов параллельных определений (x_1, x_2, \dots, x_n), оставшихся после исключения грубых промахов, рассчитывают среднее по уравнению:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

Рассеяние случайной величины относительно среднего значения характеризуется дисперсией V (от англ. *variance*) или S^2 (от англ. *standard*):

$$V = S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

Стандартное (среднее квадратичное) отклонение S и относительное стандартное отклонение S_r вычисляются по формулам:

$$S = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad S_r = \frac{S}{\bar{x}}.$$

Стандартное отклонение имеет ту же размерность, что и x . Относительное стандартное отклонение выражается в долях определяемой величины. Дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение являются характеристиками **воспроизводимости** результатов анализа.

Обработка данных включает также ответ на вопрос, в какой интервал значений измеряемой величины попадают результаты анализа при заданных значениях доверительной вероятности P и числе степеней свободы f .

Число степеней свободы f – это число n независимых переменных в данной выборочной совокупности за вычетом числа связей между ними. Если рассматривается рассеяние результатов относительно среднего, то это означает, что на результаты наложена одна связь. Поэтому число степеней свободы f равно: $f = n - 1$.

Доверительный интервал определяемой величины x при заданных P и f рассчитывается по формуле:

$$\bar{x} \pm t_{P,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}},$$

где $t_{P,f}$ – коэффициент Стьюдента, учитывающий разницу в нормальном и t -распределении при заданных вероятности P и числе степеней свободы f . Таблица значений коэффициента Стьюдента в зависимости от принятого значения уровня вероятности и числа степеней свободы приведена в «Справочнике по аналитической химии» Ю.Ю. Лурье.

**Значения коэффициента Стьюдента $t_{P,f}$
при заданной доверительной вероятности P**

Число	Доверительная вероятность P , %
-------	-----------------------------------

степеней свободы $f = n - 1$	95	99	99.9
1	12.7	63.7	637
2	4.30	3.92	31.6
3	3.18	5.84	12.9
4	2.78	4.60	8.60
5	2.57	4.03	6.86
6	2.45	3.71	5.96
7	2.36	3.50	5.40
8	2.31	3.36	5.04
9	2.26	3.25	4.78
10	2.23	3.17	4.59

Пример. Для определения содержания меди в сплаве методом йодометрического титрования 1.000 г сплава растворили в 100.0 мл раствора серной кислоты. Из полученного раствора отбирали аликвоты по 10.0 мл и после добавления раствора иодида калия оттитровывали 0.0500 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Получены следующие результаты 5 параллельных измерений объема раствора тиосульфата натрия, затраченного на титрование аликвоты, в мл: 15.94, 15.94, 15.84, 14.06 и 15.75. Рассчитайте содержание меди в сплаве, границы доверительного интервала и стандартного отклонения.

Решение. В таблице представлены результаты йодометрического титрования и расчет содержания меди в сплаве по уравнению:

$$m(\text{Cu}) = C_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{экв.}}(\text{Cu}) \cdot 10 \cdot 10^{-3}, \text{ г.}$$

№	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	$m(\text{Cu})$, г	$\omega(\text{Cu})$, %
1	15.94	0.5021	50.2
2	15.94	0.4948	49.5
3	15.84	0.4990	49.9
4	14.06	0.4429	44.3
5	15.75	0.4961	49.6

Преобразуем выборку рассчитанных результатов определения содержания меди в вариационный ряд: 44.3, 49.5, 49.6, 49.9, 50.2. Для исключения промахов из числа результатов выборочной совокупности с помощью Q -критерия рассчитываем экспериментальные значения для наибольшего (Q_1) и наименьшего значения (Q_2) из числа полученных экспериментальных результатов и сопоставляем эти значения с табличным $Q_{\text{табл}}$. Выбираем величину доверительной вероятности $P = 0.95$ при числе измерений $n = 5$ и по справочным данным находим значение $Q_{\text{табл}} = 0.73$.

$$Q_1 = (50.2 - 49.9) / (50.2 - 44.3) = 0.05 ; Q_2 = (49.5 - 44.3) / (50.2 - 44.3) = 0.88.$$

Поскольку $Q_2 > Q_{\text{табл}}$, величина $\omega(\text{Cu}) = 44.3\%$ с вероятностью 95% обусловлена грубой погрешностью и ее следует исключить из дальнейших расчетов. После исключения промаха оставшиеся результаты сводим в таблицу и вычисляем среднее арифметическое, единичное отклонение от среднего и квадрат единичного отклонения:

№	$x_i = \omega(\text{Cu}), \%$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	49.5	-0.3	0.09
2	49.6	-0.2	0.04
3	49.9	-0.1	0.01
4	50.2	0.4	0.16
$n = 4$	$\bar{x} = 49.8$		$\Sigma(x_i - \bar{x})^2 = 0.30$

На основе полученных результатов рассчитываем величину дисперсии и стандартного отклонения: $V = S^2 = 0.30 / (4 - 1) = 0.10$; $S = 0.32 \%$.

Стандартное отклонение имеет ту же размерность, что и x_i . Находим по таблице значение коэффициента Стьюдента: $t_{0.95, f=3} = 3.18$. При отсутствии систематических погрешностей доверительный интервал, в котором при заданной вероятности $P = 0.95$ находятся оставшиеся значения выполненных определений ($n = 4$) и истинное значение, рассчитывается следующим образом: $49.8 \pm (3.18 \cdot 0.32) / \sqrt{4} = (49.8 \pm 0.5) \%$.

Следует обратить внимание на то, что окончательное среднее значение имеет столько же значащих цифр, сколько их присутствует в исходных данных. Величина, характеризующая доверительный интервал среднего, имеет столько же десятичных знаков, сколько и само среднее.

8. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

8.1. Тестовые задания по теме «Протолитические равновесия»

1. Какое из перечисленных соединений в водном растворе является кислотой с точки зрения протолитической теории Бренстеда–Лоури:

- 1) HCOO^-
- 2) CO_3^{2-}

- 3) CH_3COO^-
- 4) HS^-

2. Какое из перечисленных соединений в водном растворе является основанием с точки зрения протолитической теории Бренстеда-Лоури:

- 1) HClO_4
- 2) H_2S

- 3) HF
- 4) NH_3

3. Какое из перечисленных соединений в водном растворе является амфотерным с точки зрения протолитической теории Бренстеда-Лоури:

- 1) HPO_4^{2-}
- 2) HCN

- 3) NH_4^+
- 4) CH_3NH_2

4. К классу апротонных растворителей относится:

- 1) жидкий аммиак
- 2) вода

- 3) хлороформ
- 4) уксусная кислота

5. Протогенным растворителем является:

- 1) CS_2
- 2) C_6H_6

- 3) H_2S
- 4) CCl_4

6. К числу протопфильных растворителей относится:

- 1) H_2CO_3
- 2) CHCl_3

- 3) C_6H_{12}
- 4) NH_3

7. К числу амфипротных растворителей относится:

- 1) CH_3COOH
- 2) H_2O

- 3) C_6H_6
- 4) CH_3NH_2

8. При возрастании диэлектрической проницаемости растворителя константы диссоциации кислот и оснований:

- 1) увеличиваются
- 2) уменьшаются

- 3) не изменяются

9. При одинаковой концентрации ионов лиония, pSH_2^+ , равной 7, среда будет близка к нейтральной в следующем растворителе:

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| 1) C_2H_5OH , $pK_{SH} = 19.0$ | 3) CH_3OH , $pK_{SH} = 17.3$ |
| 2) CH_3COOH , $pK_{SH} = 14.4$ | 4) H_2SO_4 , $pK_{SH} = 3.6$ |

10. При одинаковой концентрации ионов лиония, pSH_2^+ , равной 5, среда будет кислой в следующем растворителе:

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| 1) $NH_3(ж)$, $pK_{SH} = 22.0$ | 3) CH_3OH , $pK_{SH} = 17.3$ |
| 2) C_2H_5OH , $pK_{SH} = 19.0$ | 4) $HCOOH$, $pK_{SH} = 6.7$ |

11. При одинаковой концентрации ионов лиата, pS^- , равной 8, среда будет щелочной в следующем растворителе:

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 1) CH_3CN , $pK_{SH} = 19.5$ | 3) CH_3OH , $pK_{SH} = 17.3$ |
| 2) H_2O , $pK_{SH} = 14.0$ | 4) $NH_3(ж)$, $pK_{SH} = 22.0$ |

12. Водородный показатель раствора, содержащего по 0.05 моль HCl и HNO_3 в 1 л раствора, равен:

- | | |
|--------|--------|
| 1) 1.3 | 3) 0.0 |
| 2) 1.0 | 4) 2.0 |

13. Водородный показатель раствора, содержащего 0.1 моль CH_3COOH и 0.1 моль $HCOOH$ в 1 л раствора, равен:

- | | |
|---------|---------|
| 1) 2.9 | 3) 2.35 |
| 2) 0.70 | 4) 1.0 |

14. Водородный показатель 0.01 М раствора карбоната калия равен ($K_{a(1)}(H_2CO_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}$; $K_{a(2)}(H_2CO_3) = 4.8 \cdot 10^{-11}$):

- | | |
|--------|---------|
| 1) 14 | 3) 1.7 |
| 2) 7.5 | 4) 12.3 |

15. Водородный показатель раствора, содержащего 0.001 моль HCl и 1 моль CH_3COOH в 1 литре раствора, равен ($K_a(CH_3COOH) = 1.74 \cdot 10^{-5}$):

- | | |
|---------|--------|
| 1) 2.29 | 3) 0.6 |
| 2) 3.0 | 4) 1.5 |

1) $1.8 \cdot 10^{-3}$

2) $3.6 \cdot 10^{-6}$

3) $2.4 \cdot 10^{-4}$

4) $1.2 \cdot 10^{-5}$

3. Растворимость карбоната магния в воде равна $3.8 \cdot 10^{-1}$ г/л. Вычислите константу растворимости соли:

1) $1.2 \cdot 10^{-4}$

2) $2.0 \cdot 10^{-5}$

3) $6.0 \cdot 10^{-6}$

4) $9.0 \cdot 10^{-6}$

4. Введение в раствор малорастворимых электролитов ионов, одноименных с ионами осадка, следующим образом влияет на растворимость осадка:

1) понижает

2) повышает

3) практически не влияет

5. Растворимость $PbBr_2$ в воде равна $1.3 \cdot 10^{-2}$ М. Вычислить константу растворимости соли:

1) $2.2 \cdot 10^{-3}$

2) $4.4 \cdot 10^{-8}$

3) $9.1 \cdot 10^{-6}$

4) $2.4 \cdot 10^{-10}$

6. Вычислить константу растворимости $Mg(OH)_2$ после старения осадка, если его растворимость равна $3.62 \cdot 10^{-4}$ М:

1) $1.9 \cdot 10^{-10}$

2) $2.9 \cdot 10^{-8}$

3) $1.3 \cdot 10^{-12}$

4) $4.9 \cdot 10^{-12}$

7. Вычислить содержание сульфидов (моль/л) в насыщенном растворе сульфида серебра ($K_s^\circ(Ag_2S) = 6.3 \cdot 10^{-50}$):

1) $2.4 \cdot 10^{-17}$

2) $4.8 \cdot 10^{-15}$

3) $2.5 \cdot 10^{-25}$

4) $3.5 \cdot 10^{-10}$

8. Вычислите массу Ag^+ (г) в 100мл насыщенном растворе $AgBr$ ($K_s^\circ(AgBr) = 5.3 \cdot 10^{-13}$):

1) $8.3 \cdot 10^{-5}$

2) $8.3 \cdot 10^{-6}$

3) $7.7 \cdot 10^{-7}$

4) $7.7 \cdot 10^{-6}$

9. На растворимость малорастворимых электролитов процесс комплексобразования влияет следующим образом:

- 1) понижает
- 2) повышает

3) практически не влияет

10. Растворимость малорастворимых соединений уменьшается при:

- 1) введении в раствор одноименных ионов
- 2) введении в раствор электролитов, не содержащих одноименных ионов с осадком

3) введении в раствор комплексующих реагентов

11. Растворимость малорастворимых соединений при повышении температуры:

- 1) понижается
- 2) повышается

3) не изменяется
4) определяется тепловым эффектом растворения

12. Растворимость малорастворимых электролитов при протекании окислительно-восстановительных процессов в растворе:

- 1) понижается
- 2) повышается

3) не изменяется

13. Термодинамическая константа растворимости малорастворимых соединений зависит от:

- 1) температуры
- 2) ионной силы раствора

3) избытка осадителя
4) pH раствора

14. Концентрационная константа растворимости малорастворимых соединений не зависит от:

- 1) температуры
- 2) ионной силы раствора

3) введения в раствор комплексующих реагентов

15. Условная константа растворимости малорастворимых соединений используется для количественной характеристики процесса осаждения:

- 1) в стандартных условиях
- 2) при ионной силе раствора,

3) в присутствии избытка осадителя
4) при наличии конкурирующей реакции

не равной нулю

щих реакций

16. В какой последовательности будут осаждаться сульфат- и хромат-ионы одинаковой концентрации, находящиеся в растворе, при постепенном добавлении ацетата свинца ($K_s^\circ(\text{PbCrO}_4) = 1.8 \cdot 10^{-14}$; $K_s^\circ(\text{PbSO}_4) = 1.6 \cdot 10^{-8}$):

- | | |
|---|--|
| 1) первыми осаждаются сульфат-ионы, затем хромат-ионы | 3) сульфат- и хромат-ионы осаждаются практически одновременно |
| 2) первыми осаждаются хромат-ионы, затем сульфат-ионы | 4) последовательность осаждения зависит от концентрации ацетата свинца |

17. Возможен ли перевод сульфата бария в карбонат бария при добавлении карбоната натрия ($K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-10}$; $K_s^\circ(\text{BaCO}_3) = 5.0 \cdot 10^{-9}$):

- | | |
|--|--|
| 1) возможен, так как значения $K_s^\circ(\text{BaSO}_4)$ и $K_s^\circ(\text{BaCO}_3)$ близки | 3) невозможен, так как $K_s^\circ(\text{BaSO}_4) < K_s^\circ(\text{BaCO}_3)$ |
| 2) возможен при значительном превышении концентрации карбонат-ионов над концентрацией сульфатных ионов | 4) возможен при повышении температуры |

18. Гидролиз малорастворимых соединений влияет на растворимость осадков в воде, образованных анионом слабой кислоты и/или катионом слабого основания, следующим образом:

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1) растворимость увеличивается | 3) гидролиз не влияет на растворимость |
| 2) растворимость уменьшается | |

19. Растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ максимальна:

- | | |
|----------------------------|---------------------------------------|
| 1) в воде | 3) в растворе H_2SO_4 |
| 2) в растворе KCl | 4) в растворе NaOH |

20. Растворимость BaSO_4 минимальна:

- | | |
|-----------------------|--|
| 1) в воде | 3) в растворе H_2SO_4 |
| 2) в растворе аммиака | 4) в растворе Na_2CO_3 |

8.3. Тестовые задания по теме «Окислительно-восстановительные равновесия»

1. Иодид-ионы являются восстановителем ($\varphi^0(I_2/2I^-) = +0.54$ В) для окисленной формы редокс-пары:

- | | |
|--|---|
| 1) $Cl_2^0/2Cl^-$; $\varphi^0 = +1.36$ В | 3) SO_4^{2-}/SO_3^{2-} ; $\varphi^0 = +0.45$ В |
| 2) Sn^{4+}/Sn^{2+} ; $\varphi^0 = +0.15$ В | 4) $S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}$; $\varphi^0 = +0.09$ В |

2. Какой ион можно восстановить действием иодидов ($\varphi^0(I_2/2I^-) = +0.54$ В):

- | | |
|---|--|
| 1) Mn^{2+} ; $\varphi^0(Mn^{2+}/Mn^0) = +1.17$ В | 3) $Cr_2O_7^{2-}$; $\varphi^0(Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}) = +1.33$ В |
| 2) Sn^{4+} ; $\varphi^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = +0.15$ В | 4) SO_4^{2-} ; $\varphi^0(SO_3^{2-}/SO_4^{2-}) = -0.93$ В |

3. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции не зависит от:

- | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| 1) температуры | 3) ионной силы раствора |
| 2) концентрации исходных веществ | 4) протекания конкурирующих реакций |

4. Окислительно-восстановительные свойства веществ количественно оценивают:

- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1) по величине константы равновесия реакции | 3) по величине реального потенциала |
| 2) по величине стандартного потенциала | |

5. В качестве условного нуля для измерения редокс-потенциалов используют:

- | | |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 1) $\varphi^0(2H^+/H_2)$ | 3) $\varphi^0(H_2O_2, 2H^+/2H_2O)$ |
| 2) $\varphi^0(O_2, 4H^+/2H_2O)$ | 4) $\varphi^0(AgCl/Ag^0, Cl^-)$ |

6. На величину стандартного редокс-потенциала влияют:

- | | |
|----------------------------------|---|
| 1) наличие конкурирующей реакции | 3) концентрации компонентов редокс-пары |
| 2) ионная сила раствора | 4) температура |

7. Величина электродного потенциала при возрастании ионной силы раствора:

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается
- 3) практически не изменяется

8. Величина стандартного потенциала пары, у которой восстановленная форма представлена малорастворимым соединением, по сравнению со стандартным потенциалом этой же пары в отсутствие процесса образования осадка:

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается
- 3) практически не изменяется

9. Величина стандартного потенциала пары, у которой окисленная форма представлена малорастворимым соединением, по сравнению со стандартным потенциалом этой же пары в отсутствие процесса осаждения:

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается
- 3) практически не изменяется

10. Величина стандартного потенциала пары, у которой и окисленная, и восстановленная форма представлены малорастворимыми соединениями с общим ионом-осадителем, по сравнению со стандартным потенциалом этой же пары в отсутствие процесса осаждения:

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается
- 3) практически не изменяется
- 4) зависит от соотношения констант растворимости этих соединений

11. Величина реального потенциала при связывании в комплекс окисленной формы по сравнению с потенциалом этой же пары в отсутствие процесса комплексообразования:

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается
- 3) практически не изменяется

12. Величина реального потенциала при связывании в комплекс восстановленной формы по сравнению с потенциалом этой же пары в отсутствие процесса комплексообразования:

- 1) увеличивается
- 3) практически не изменяется

2) уменьшается

13. Величина реального потенциала редокс-пары при протонировании окисленной формы:

1) увеличивается

3) не изменяется

2) уменьшается

14. Величина реального потенциала редокс-пары при протонировании восстановленной формы:

1) увеличивается

3) не изменяется

2) уменьшается

15. Величина реального потенциала при протонировании окисленной и восстановленной форм редокс-пары:

1) увеличивается

3) зависит от соотношения констант кислотности протонированных форм редокс-пары

2) уменьшается

16. На величину реального потенциала редокс-пары влияют следующие факторы:

1) величина стандартного потенциала редокс-пары

3) ионная сила раствора

2) наличие конкурирующей реакции

4) все факторы, перечисленные в п. 1, 2, 3.

17. На величину окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары влияют следующие факторы:

1) ионная сила раствора

3) соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм

2) наличие конкурирующих реакций

4) все факторы, перечисленные в п. 1, 2, 3.

18. Значение окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары при увеличении температуры:

1) увеличивается

3) не зависит от температуры

2) уменьшается

19. Самопроизвольное протекание окислительно-восстановительной реакции возможно при условии ($\Delta\varphi^0$ – разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя, ΔH^0 – стандартная энтальпия процесса):

- 1) $\Delta\varphi^0 > 0$
- 2) $\Delta\varphi^0 < 0$

- 3) $\Delta\varphi^0 = 0$
- 4) $\Delta H^0 > 0$

20. При увеличении разности стандартных электродных потенциалов редокс-пар величина константы равновесия окислительно-восстановительного процесса изменяется следующим образом:

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается

- 3) не изменяется

8.4. Тестовые задания по теме «Равновесия в растворах комплексных соединений»

1. Термодинамическая константа устойчивости комплексных соединений зависит от:

- 1) концентрации иона-
 комплексообразователя
- 2) концентрации лиганда

- 3) температуры
- 4) протекания конкурирующих
 реакций

2. Устойчивость комплексов при увеличении температуры:

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается

- 3) не изменяется
- 4) зависит от теплового эффек-
 та реакции

3. При возрастании ионной силы раствора устойчивость комплексных соединений:

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается

- 3) не изменяется
- 4) влияние определяется заря-
 дом лиганда

4. Концентрационная константа устойчивости комплексов зависит от:

- | | |
|--|--|
| 1) концентрации иона-
комплексообразователя | 3) ионной силы раствора |
| 2) концентрации лиганда | 4) от факторов, перечисленных
в п. 1, 2, 3. |

5. Устойчивость комплексного соединения не зависит от:

- | | |
|---|-------------------------|
| 1) концентрации исходных рас-
творов | 3) температуры |
| 2) природы комплексообразова-
теля и лиганда | 4) ионной силы раствора |

6. Устойчивость комплексного соединения при протекании конкурирующей реакции протонирования лиганда:

- | | |
|------------------|------------------|
| 1) не изменяется | 3) увеличивается |
| 2) уменьшается | |

7. Величина условной константы устойчивости комплекса при протекании конкурирующей реакции образования комплексов с другими лигандами:

- | | |
|------------------|---|
| 1) увеличивается | 3) не изменяется |
| 2) уменьшается | 4) определяется соотношением
констант устойчивости ком-
плексов |

8. Укажите формулу для расчета функции образования комплекса:

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1) $\bar{n} = \frac{C_L}{C_M}$ | 3) $\bar{n} = \frac{C_L + [L]}{C_M}$ |
| 2) $\bar{n} = \frac{C_L}{C_M + C_L}$ | 4) $\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}$ |

9. Степень образования комплекса в растворе можно рассчитать по следующей формуле:

- | | |
|---|--|
| 1) $\alpha_{ML_n} = \beta_n^0 [M][L]^n$ | 3) $\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n^0 [M][L]^n}{\alpha_M}$ |
| 2) $\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n^0 [L]^n}{\alpha_M}$ | 4) $\alpha_{ML_n} = \beta_n^0 [M][L]^n \alpha_M$ |

10. Молярная доля ионов, не связанных в комплекс ML_n , вычисляется по формуле:

$$\begin{array}{ll}
 1) & \alpha_M = 1 + \beta_1^0 [L] + \beta_2^0 [L]^2 + \dots + \beta_n^0 [L]^n \\
 2) & \alpha_M = \frac{\beta_1^0 [L]}{1 + \beta_1^0 [L] + \beta_2^0 [L]^2 + \dots + \beta_n^0 [L]^n} \\
 3) & \alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1^0 [L] + \beta_2^0 [L]^2 + \dots + \beta_n^0 [L]^n} \\
 4) & \alpha_M = \frac{[ML_n]}{C_M}
 \end{array}$$

11. Термодинамическая и условная константы комплексного соединения ML_n взаимосвязаны следующим образом:

$$\begin{array}{ll}
 1) \beta'_{ML_n} = \frac{\beta_n^0 \cdot \alpha_L^n \cdot \alpha_M \cdot f_L^n \cdot f_M}{f_{ML_n}} & 3) \beta_{ML_n} = \frac{\beta_n^0 \cdot f_L^n \cdot f_M}{\alpha_L^n \cdot \alpha_M} \\
 2) \beta'_{ML_n} = \frac{\beta_n^0 \cdot \alpha_L^n \cdot \alpha_M}{f_L^n \cdot f_M} & 4) \beta_{ML_n} = \frac{\beta_n^0}{\alpha_L^n \cdot \alpha_M \cdot f_L^n \cdot f_M}
 \end{array}$$

12. Из перечисленных соединений выделите наиболее устойчивую форму комплекса по сравнению с $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, если известны константы устойчивости этих комплексов: $\lg \beta_4^0 ([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 12.03$; $\lg \beta_4^0 ([Cd(NH_3)_4]^{2+}) = 6.56$; $\lg \beta_2^0 ([Ag(NH_3)_2]^+) = 7.24$; $\lg \beta_6^0 ([Co(NH_3)_6]^{2+}) = 5.07$; $\lg \beta_6^0 ([Ni(NH_3)_6]^{2+}) = 7.47$:

$$\begin{array}{ll}
 1) [Cd(NH_3)_4]^{2+} & 3) [Ni(NH_3)_6]^{2+} \\
 2) [Cu(NH_3)_4]^{2+} & 4) [Ag(NH_3)_2]^+
 \end{array}$$

13. Среднее лигандное число аммиачного комплекса Ni(II), образовавшегося при смешивании 1 л 0.01 М раствора хлорида никеля и 1 л 0.20 М раствора аммиака, если установлено, что равновесная концентрация аммиака равна 0.15 М, составляет:

$$\begin{array}{ll}
 1) \bar{n} = 1 & 3) \bar{n} = 5 \\
 2) \bar{n} = 2 & 4) \bar{n} = 6
 \end{array}$$

14. Аммиачный комплекс кобальта (II) более устойчив в растворе, содержащем:

- 1) 0.1 M CuCl₂
- 2) 0.1 M KCl

- 3) 0.1 M Na₂SO₄
- 4) 0.1 M Cr(NO₃)₃

15. К разрушению аммиачного комплекса цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ не приводит:

- 1) изменение pH среды
- 2) действие осадителя
- 3) введение в раствор электролита
- 4) действие окислителя

16. Чему равна вторая ступенчатая константа образования $[\text{Ag}(\text{SCN})_n]^{1-n}$, если $\beta_1^0 = 5.62 \cdot 10^4$; $\beta_2^0 = 1.69 \cdot 10^8$; $\beta_3^0 = 2.82 \cdot 10^9$; $\beta_4^0 = 4.68 \cdot 10^9$:

- 1) $1.69 \cdot 10^8$
- 2) $3.0 \cdot 10^3$
- 3) $1.4 \cdot 10^1$
- 4) $4.2 \cdot 10^4$

17. Ориентировочный выбор реагента для избирательного маскирования мешающего иона можно сделать путем сопоставления α -коэффициента незакомплексованного иона в растворе, при этом:

- 1) $\alpha_M < 1$
- 2) $\alpha_M < 1 \cdot 10^{-4}$
- 3) $\alpha_M < 1 \cdot 10^{-6}$
- 4) $\alpha_M \approx 1$

18. Чему равна условная константа устойчивости комплексоната цинка ZnY^{2-} при pH = 10, если $\alpha(\text{Y}^{4-}) = 3.5 \cdot 10^{-1}$, а $\beta^0(\text{ZnY}^{2-}) = 3.16 \cdot 10^{16}$:

- 1) $9.03 \cdot 10^{16}$
- 2) $1.11 \cdot 10^{16}$
- 3) $3.87 \cdot 10^{16}$
- 4) $2.58 \cdot 10^{16}$

8.5. Тестовые задания по теме «Титриметрический метод анализа»

1. В перманганометрии точка эквивалентности устанавливается:

- 1) с помощью редокс-индикатора дифениламина
- 2) по изменению окраски титруемого раствора при добавлении избыточной капли титранта
- 3) с помощью кислотно-основных индикаторов
- 4) с помощью специфического индикатора адсорбционного действия – крахмала

2. Наибольшее изменение pH вблизи точки эквивалентности (скачок) наблюдается для растворов определяемого вещества и титранта одинаковой концентрации:

- | | |
|---|--|
| 1) серная кислота – гидроксид натрия | 3) раствор аммиака ($K_b = 1.75 \cdot 10^{-5}$) – соляная кислота |
| 2) муравьиная кислота ($K_a = 1.77 \cdot 10^{-4}$) – гидроксид натрия | 4) уксусная кислота ($K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$) – гидроксид калия |

3. Интервал перехода окраски индикатора тимолового синего, pT которого равен 8.9, составляет:

- | | |
|---------------|--------------|
| 1) 9.9 – 11.8 | 3) 7.9 – 9.9 |
| 2) 7.9 – 9.7 | 4) 5.8 – 7.8 |

4. Метод анализа, в котором в качестве титранта используется кислота, называется:

- | | |
|-----------------|----------------------|
| 1) алкалиметрия | 3) комплексонометрия |
| 2) ацидометрия | 4) редоксиметрия |

5. Значение pH , при котором происходит наиболее резкое изменение окраски индикатора, называется:

- | | |
|--------------------------|---|
| 1) показатель индикатора | 3) интервал перехода окраски индикатора |
| 2) показатель титрования | 4) точка эквивалентности |

6. В основе метода иодометрии лежит уравнение:

- | | |
|---|---|
| 1) $2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$ | 3) $2CuSO_4 + 4KI = 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4$ |
| 2) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$ | 4) $Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$ |

7. При титровании 0.2 М раствора аммиака раствором соляной кислоты той же концентрации величина скачка на кривой титрования находится в пределах 4.0 – 6.3 ед. pH . В качестве индикатора следует использовать:

- | | |
|--|--|
| 1) феноловый красный ($\Delta pH = 6.8 - 8.4$) | 3) метиловый оранжевый ($\Delta pH = 3.1 - 4.4$) |
| 2) метиловый красный ($\Delta pH = 4.2 - 6.3$) | 4) бромтимоловый синий ($\Delta pH = 6.0 - 7.6$) |

8. Общая жесткость воды определяется методом:

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1) осадительного титрования | 3) комплексонометрического титрования |
| 2) окислительно-восстановительного титрования | 4) кислотно-основного титрования |

9. При титровании смеси HCl и CH₃COOH раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым:

- | | |
|------------------------------|---|
| 1) смесь титруется полностью | 3) титруется только CH ₃ COOH |
| 2) титруется только HCl | 4) титруется полностью HCl, CH ₃ COOH – частично |

10. Титрованием воды соляной кислотой определяется:

- | | |
|--------------------------------------|----------------------|
| 1) временная (карбонатная) жесткость | 3) общая жесткость |
| 2) постоянная жесткость | 4) окисляемость воды |

11. Для определения спиртов методом кислотно-основного титрования используется:

- | | |
|------------------------|---|
| 1) прямое титрование | 3) титрование по заместителю |
| 2) обратное титрование | 4) спирты не определяются методом кислотно-основного титрования |

12. Определите способ титрования Ca(HCO₃)₂ (титруют раствором HCl, согласно уравнению $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2\uparrow$):

- | | |
|------------------------|------------------------------|
| 1) прямое титрование | 3) титрование по заместителю |
| 2) обратное титрование | 4) обратное заместительное |

13. Определите способ титрования ионов Ca²⁺ (уравнение реакции $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{изб.}) = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$; избыток раствора Na₂CO₃ титруют раствором HCl):

- | | |
|------------------------|------------------------------|
| 1) прямое титрование | 3) титрование по заместителю |
| 2) обратное титрование | 4) обратное заместительное |

14. Определите способ титрования H₃PO₄ (уравнение реакции $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaCl}_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 6\text{HCl}$; образовавшуюся HCl титруют раствором NaOH):

- | | |
|------------------------|------------------------------|
| 1) прямое титрование | 3) титрование по заместителю |
| 2) обратное титрование | 4) обратное заместительное |

15. Концентрацию ионов водорода при титровании уксусной кислоты раствором гидроксида натрия до наступления точки эквивалентности рассчитывают по уравнению:

- | | |
|--|---|
| 1) $[H^+] = K_a \cdot \frac{C_K}{C_C}$ | 3) $[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_a}{C_C}}$ |
| 2) $[H^+] = \sqrt{C_K \cdot K_a}$ | 4) среда щелочная, необходимо использовать уравнение
$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_C}{K_a}}$ |

16. Протонная (водородная) ошибка титрования возникает в следующем случае:

- | | |
|-------------------|--|
| 1) $pT = pN_{TЭ}$ | 3) $pT > pN_{TЭ}$ |
| 2) $pT < pN_{TЭ}$ | 4) протонная ошибка не связана со значением pH в точке эквивалентности и показателем титрования используемого индикатора |

17. Для титрования уксусной кислоты раствором гидроксида натрия ($pK_a = 4.76$) в качестве индикатора следует использовать:

- | | |
|---|--|
| 1) метиловый красный
($pT = 5.5$) | 3) бромтимоловый синий
($pT = 7.0$) |
| 2) бромкрезоловый пурпурный
($pT = 6.0$) | 4) фенолфталеин
($pT = 9.0$) |

18. При увеличении концентрации реагентов величина скачка кислотно-основного титрования:

- | | |
|------------------|---|
| 1) увеличивается | 3) не изменяется |
| 2) уменьшается | 4) сначала увеличивается, затем уменьшается |

19. При увеличении температуры величина скачка кислотно-основного титрования:

- | | |
|------------------|------------------|
| 1) увеличивается | 3) не изменяется |
|------------------|------------------|

2) уменьшается

4) сначала увеличивается, затем уменьшается

20. Фактор эквивалентности дихромата калия при его перманганатометрическом определении методом обратного титрования в кислой среде равен:

1) 1/3

3) 1/6

2) 1/5

4) 1.5

21. Не требует стандартизации приготовленный по точной навеске раствор:

1) $K_2Cr_2O_7$

3) $Na_2S_2O_3$

2) $KMnO_4$

4) I_2

22. Величина скачка титрования будет наименьшей при титровании щелочью:

1) соляной кислоты

3) уксусной кислоты,
 $K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$

2) муравьиной кислоты,
 $K_a = 1.77 \cdot 10^{-4}$

4) бензойной кислоты,
 $K_a = 6.6 \cdot 10^{-5}$

23. Методом прямого кислотно-основного титрования не может быть определено содержание в пробе следующего вещества:

1) $NaOH$

3) $NaHCO_3$

2) K_2CO_3

4) NH_4Cl

24. При титровании смеси ортофосфорной и соляной кислот с индикатором фенолфталеином ($\Delta pH = 8 - 10$):

1) смесь титруется полностью

3) титруется полностью HCl и H_3PO_4 по I ступени

2) титруется полностью только HCl

4) титруется полностью HCl и H_3PO_4 по I и II ступени

Ступенчатые константы кислотности H_3PO_4 по I, II и III ступеням соответственно равны $7.52 \cdot 10^{-3}$; $6.31 \cdot 10^{-8}$; $1.26 \cdot 10^{-12}$.

25. Интервал перехода окраски кислотно-основных индикаторов определяется соотношением:

1) $\Delta pH = pK_{\text{Ind}} \pm 0.2$

2) $\Delta pH = \varphi^{\circ}_{\text{Ind}} \pm \frac{0.059}{n}$

3) $\Delta pH = pK_{\text{Ind}} \pm 0.5$

4) $\Delta pH = pK_{\text{Ind}} \pm 1$

26. Для титрования слабой кислоты, имеющей константу диссоциации K_a , будут пригодны индикаторы, удовлетворяющие требованию:

1) $pT \geq pK_a + 1$

2) $pT \geq pK_a + 2$

3) $pT \geq pK_a + 3$

4) $pT \geq pK_a + 4$

27. Каким должно быть отношение ступенчатых констант кислотности совместно титруемых кислот, чтобы на кривых титрования наблюдались отчетливые скачки:

1) 10

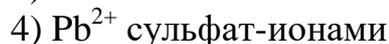
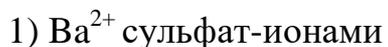
2) 10^2

3) 10^3

4) 10^4

8.6. Тестовые задания по теме «Гравиметрический метод анализа»

1. В каком из ниже перечисленных осаджений осаждаемая форма не совпадает с весовой:



2. Какое требование не относится к соединению, используемому в качестве осаждаемой формы:

1) должно обладать достаточно малой растворимостью

2) не должно содержать примеси, которые только частично устраняются при высушивании и прокаливании

3) должно получаться в возможно более чистом виде

4) должно иметь точно определенный известный стехиометрический состав и не изменяться при хранении

3. Значение степени пересыщения (P) раствора для образования кристаллических осадков:

1) $P > 0$

2) $P < 0$

3) $P > 1$

4) $P = 1$

4. При каком значении рН раствора растворимость ZnS будет максимальной:

- | | |
|------|------|
| 1) 3 | 3) 7 |
| 2) 5 | 4) 6 |

5. Какой осадитель целесообразно использовать для получения $Al(OH)_3$:

- | | |
|-----------|---------------|
| 1) $NaOH$ | 3) NH_4OH |
| 2) KOH | 4) Na_2CO_3 |

6. Определение кальция в присутствии ионов магния проводили по обычной гравиметрической методике: форма осаждения $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, гравиметрическая форма – $Ca_2C_2O_4$. В каком случае результат будет правильным (не завышен, не занижен):

- | | |
|---|---|
| 1) осадок промыли водой на фильтре | 3) осадок промыли разбавленным раствором $(NH_4)_2C_2O_4$ |
| 2) осадок промыли разбавленным раствором $Na_2C_2O_4$ | 4) осадок промыли разбавленным раствором $NaCl$ |

7. При промывании осадка $Fe(OH)_3$ потери будут минимальными в том случае, если:

- | | |
|--|---|
| 1) осадок промыли водой | 3) осадок промыли раствором NH_4NO_3 с NH_4OH |
| 2) осадок промыли раствором NH_4NO_3 | 4) осадок промыли раствором NH_4OH |

8. Основное требование, предъявляемое к гравиметрической форме:

- | | |
|--|--|
| 1) должна обладать химической устойчивостью в широком интервале температур | 3) необходимость точного соответствия её состава определенной химической формуле |
| 2) должна быть нерастворимой в воде | 4) должна получаться при сравнительно низкой температуре |

9. Добавление в раствор одноименного иона понизит растворимость соединения в случае:

- | | |
|------------------|----------------------|
| 1) $BiI_3 (I^-)$ | 3) $Al(OH)_3 (OH^-)$ |
|------------------|----------------------|



10. При гравиметрическом определении никеля целесообразно использовать весовую форму, имеющую фактор пересчета на определяемый компонент, равный:

1) 0.7858

2) 0.1773

3) 0.3793

4) 0.2031

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

а) основная литература:

1. *Золотов Ю.А., Большова Т.А., Брыкина Т.Д. и др.* Основы аналитической химии: учебник для вузов в 2-х книгах. М.: «Высшая школа», 2002. Т. 1 – 361 с, Т. 2 – 434 с.
2. Основы аналитической химии: задачи и вопросы. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: «Высшая школа», 2002. – 412 с.
3. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Т 1. М.: «Высшая школа», 2002. – 366 с.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: «Высшая школа», 2001. – 463 с.
3. *Харитонов Ю.А.* Аналитическая химия. Кн. 1. М.: «Высшая школа», 2008. – 615 с.
4. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: «Химия», 2005. – 480 с.
5. *Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.* Аналитическая химия. Т. 1, 2. М.: «Химия», 1990. – 846 с.
6. Систематические и случайные погрешности химического анализа: Учебное пособие для вузов / Под ред. М.С.Черновьянц. М.: «Академкнига», 2004. – 160 с.
7. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: «Мир», 2001. – 267 с.

б) дополнительная литература:

1. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. Т 1, 2. М.: «Техносфера», 2004.
2. *Белюстин А.А.* Аналитическая химия: Учебник для студентов высших учебных заведений. Том 1: Методы идентификации и определения веществ. М.: «Академия», 2008.
3. *Пиккеринг У.Ф.* Современная аналитическая химия. М.: «Химия», 1977. – 560 с.
4. *Бончев П.Р.* Введение в аналитическую химию. Л.: «Химия», 1978. – 496 с.
5. *Кунце У., Шведт Г.* Основы качественного и количественного анализа. М.: «Химия», 1997. – 424 с.
6. Аналитическая химия: проблемы и подходы: в 2-х томах / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмера. М.: «Мир», 2004 г. Т. 1. – 657 с, Т. 2. – 728 с.
7. *Тихомирова И.Ю., Шилов С.М.* Титриметрические методы анализа: Учебно-методическое пособие. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И.Герцена, 2011. – 111 с.

в) электронные образовательные ресурсы

1. www.fepo.ru
2. <http://www.chem.msu.su/rus/ellibrary>
3. Электронная библиотека сайта «chemnet» представляет собой фонд публикаций, подготовленных для информационного обеспечения учебных курсов по химии для студентов и аспирантов химического факультета МГУ.
4. <http://www.ximuk.ru/> – химическая энциклопедия, справочник по веществам.
5. <http://rushim.ru/books/> – набор учебников по химии.
6. <http://chemister.pp.ru/Books/allbooks/> – литература по химии.
7. <http://www.rusanalytchem.org/default> – банк данных по аналитической химии.

ВАРИАНТЫ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАНИЙ

Раздел	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 5
1	1, 24	2, 25	3, 22	5, 26	8, 27
2	3, 31, 57	4, 32, 58	5, 33, 59	9, 34, 73	10, 35, 74
3, 4	1, 4	2, 3	3, 2	4, 1	5, 5
5	1, 31, 62, 91, 129, 143	2, 32, 63, 93, 130, 144	3, 33, 64, 94, 131, 145	4, 34, 66, 95, 132, 146	5, 35, 67, 97, 132, 147
6	1, 16, 37	2, 17, 38	3, 18, 39	4, 19, 40	5, 20, 41
Раздел	Вариант 6	Вариант 7	Вариант 8	Вариант 9	Вариант 10
1	11, 21	13, 31	15, 33	14, 35	16, 36
2	8, 36, 75	6, 37, 76	15, 38, 77	17, 46, 69	25, 40, 79
3, 4	6, 8	7, 7	8, 21	9, 14	10, 13
5	11, 36, 69, 98, 135, 148	12, 37, 70, 99, 136, 150	13, 38, 75, 100, 137, 151	14, 39, 77, 96, 142, 149	15, 40, 79, 103, 138, 152
6	6, 21, 42	7, 22, 43	8, 23, 44	9, 24, 45	10, 25, 46
Раздел	Вариант 11	Вариант 12	Вариант 13	Вариант 14	Вариант 15
1	18, 32	19, 28	12, 20	17, 26	4, 22
2	18, 42, 80	19, 43, 81	28, 44, 68	20, 45, 72	21, 47, 60
3, 4	11, 10	12, 12	13, 15	7, 17	8, 18
5	6, 41, 80, 101, 139, 153	7, 42, 81, 100, 140, 154	8, 43, 82, 105, 141, 155	9, 44, 84, 106, 159, 156	10, 45, 85, 109, 157, 160
6	11, 26, 47	12, 27, 18	13, 28, 17	14, 29, 20	15, 30, 24
Раздел	Вариант 16	Вариант 17	Вариант 18	Вариант 19	Вариант 20
1	6, 25	9, 33	10, 36	20, 34	19, 35
2	24, 48, 61	30, 49, 62	13, 50, 63	14, 51, 67	16, 53, 64
3, 4	14, 20	15, 13	9, 19	10, 16	11, 4
5	21, 46, 87, 107, 158, 161	26, 47, 89, 110, 162, 175	16, 48, 90, 108, 166, 176	17, 49, 88, 111, 163, 177	29, 50, 83, 112, 164, 178
6	7, 31, 43	6, 22, 35	5, 21, 38	4, 20, 45	3, 19, 46
Раздел	Вариант 21	Вариант 22	Вариант 23	Вариант 24	Вариант 25
1	7, 29	4, 19	15, 23	8, 19	12, 27
2	27, 54, 65	2, 55, 72	1, 56, 73	12, 39, 65	7, 34, 71
3, 4	5, 14	4, 22	3, 7	2, 5	25, 8
5	22, 51, 71, 114, 165, 179	27, 54, 72, 115, 167, 181	23, 55, 73, 118, 160, 182	28, 59, 74, 113, 169, 183	25, 60, 128, 119, 171, 184
6	2, 18, 36	1, 17, 34	9, 16, 41	10, 24, 44	11, 23, 28

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	
1. Вычисления, связанные с приготовлением растворов, используемых в химическом анализе.....	
1.1. Единицы количества вещества. Эквивалент. Закон эквивалентов.....	
1.2. Способы выражения концентраций растворов, используемых в аналитической химии.....	
2. Протолитические равновесия.....	
2.1. Равновесия в водных растворах кислот и оснований.....	
2.2. Равновесия в буферных растворах.....	
2.3. Равновесия в растворах гидролизующихся солей.....	
3. Равновесия в растворах комплексных соединений.....	
4. Равновесия в гетерогенных системах.....	
4.1. Равновесия в насыщенных растворах малорастворимых электролитов.....	
4.2. Условия образования осадка.....	
4.3. Вычисление концентрации раствора ионов-осадителей в начале и в конце осаждения. Зависимость растворимости малорастворимого электролита от концентрации одноименных ионов.....	
4.4. Зависимость растворимости малорастворимого электролита от рН насыщенного раствора.....	
5. Титриметрический анализ.....	
5.1. Расчеты в титриметрическом методе анализа.....	
5.2. Метод нейтрализации.....	
5.2.1. Расчет кривых титрования сильных протолитов	
5.2.2. Расчет кривых титрования слабых протолитов.....	
5.2.3. Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования.....	
5.3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия).....	
5.4. Осадительное и комплексонометрическое титрование.....	
6. Расчеты в гравиметрическом анализе.....	
6.1. Расчет навески анализируемого вещества.....	

6.2. Расчет объема раствора осадителя (растворителя).....	
6.3. Расчет потерь при промывании осадка в методе осаждения	
6.4. Вычисление результатов гравиметрических определений.....	
7. Статистическая обработка экспериментальных данных	
7.1. Выявление грубых погрешностей с помощью Q -критерия.....	
7.2. Обработка результатов анализа.....	
8. Тестовые задания.....	
8.1. Тестовые задания по теме «Протолитические равновесия».....	
8.2. Тестовые задания по теме «Гетерогенное равновесие».....	
8.3. Тестовые задания по теме «Окислительно-восстановительные равновесия».....	
8.4. Тестовые задания по теме «Равновесия в растворах комплексных соединений».....	
8.5. Тестовые задания по теме «Титриметрический метод анализа».....	
8.6. Тестовые задания по теме «Гравиметрический метод анализа».....	
<i>Рекомендуемая литература.....</i>	
<i>Варианты расчетных заданий.....</i>	