

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В.Плеханова
(технический университет)»

Кафедра общей и физической химии

Утверждаю
Зав. кафедрой
общей и физической химии
профессор Чиркст Д.Э.

« ____ » _____ 2013 г.

**«Аналитическая химия»
методические указания к самостоятельной работе**

2013

Общие требования к самостоятельной работе

Цели и задачи дисциплины: приобретение знаний в области аналитической химии в качестве естественнонаучной дисциплины, совершенно необходимых для последующего логического перехода к изучению цикла профессиональных дисциплин по направлению 022000 «Экология и природопользование» по профилю «Природопользование». В результате изучения теоретического курса и прохождения лабораторного практикума по аналитической химии **задачей дисциплины** является получение студентом необходимого объема знаний в области аналитической химии, научиться применять эти знания для решения практических задач.

При изучении дисциплины «Аналитическая химия» необходимо руководствоваться непосредственными междисциплинарными связями с таким учебными предметами как: Почвоведение (3-й семестр), Физическая и коллоидная химия (3-й семестр), Экоаналитическая химия и физико-химические методы анализа (4-й семестр); Геохимия окружающей среды и ландшафтоведение (4, 5, 6-й семестры), Природопользование (6 и 7-й семестры), Теоретические основы защиты окружающей среды (6-й семестр); Основы металлургии (5-й семестр), Утилизация отходов производства и потребления (8-й семестр), Безопасность хранения и захоронения отходов (8-й семестр), Геоэкология (8-й семестр).

Содержание дисциплины «Аналитическая химия» распределяется между лекционной и практической частями на основе принципа дополнительности: лекции, практические и лабораторные занятия не дублируют друг друга.

Лабораторные работы включают в себя выполнение учебного лабораторного эксперимента для приобретения опыта планирования, постановки и обработки данных химического эксперимента, а также дискуссии по проблемным вопросам, самостоятельное комментирование студентами рассматриваемых вопросов.

Согласно рабочей программе дисциплины «Аналитическая химия» на самостоятельную работу студентам выделяется 54 час. В течение этого времени студенты самостоятельно изучают учебную, научную и периодическую литературу. Они имеют возможность обсудить прочитанное с преподавателем дисциплины во время плановых консультаций, с другими студентами во время лабораторных занятий, а также на лекциях, задавая уточняющие вопросы лектору.

В течение изучения курса выполняется четыре вида самостоятельной работы студентов:

1. Подготовка и оформление лабораторных работ – 20 часов.
2. Выполнение домашних заданий – 14 часов.
3. Подготовка к контрольной работе – 10 часов.
4. Подготовка к практическим занятиям – 10 часов.

Студентам необходимо готовиться к каждой лекции и лабораторному занятию. Итоговая форма контроля учебной дисциплины – дифференцированный зачет, к которому допускаются студенты, выполнившие все виды самостоятельной подготовки и отчитавшиеся по ним перед преподавателем.

Лабораторный практикум

Правила выполнения и оформления лабораторных работ

В начале семестра студенты получают у преподавателя график выполнения лабораторных работ (или могут ознакомиться с ним на доске объявлений кафедры общей и физической химии). Студенты должны приходить на лабораторную работу заранее подготовленными: иметь при себе методические указания к лабораторной работе и бланк протокола лабораторной работы. Протокол заполняется студентом в ходе выполнения лабораторного практикума. Содержание протокола имеется в методических указаниях к лабораторной работе.

Перед выполнением лабораторной работы студенты должны получить к ней допуск. Для допуска требуется знание теоретических основ выполняемой работы в пределах данных методических указаний, хода ее выполнения, порядка записи и обработки результатов измерений и вычисления погрешностей, наличие протокола ведения эксперимента, содержащего необходимые исходные данные и таблицы для записи экспериментальных данных.

Для выполнения экспериментов после получения допуска студент получает от преподавателя индивидуальное задание. Полученные результаты эксперимента должны быть сразу занесены в протокол. Он должен быть выполнен по возможности аккуратно, в протокол необходимо занести используемое оборудование, реактивы, все экспериментальные данные, концентрации использованных растворов и др. В конце работы экспериментальные данные предъявляются преподавателю. Протокол является неотъемлемой частью отчета и должен быть подписан преподавателем с указанием даты выполнения работы. Исправления, подтирки, корректор в протоколе не допускаются. Новые измерения должны заноситься ниже прежних и опять подписываться преподавателем. Отчет без подписанного протокола на проверку не принимается, а лабораторная работа выполняется вновь.

Отчет по лабораторной работе вместе с черновиком сдается преподавателю не позднее начала следующей лабораторной работы. Отчет должен быть оформлен в соответствии с индивидуальным заданием согласно методическим указаниям к конкретной работе.

Преподаватель проверяет отчет и может вернуть его для исправления ошибок либо для переделки лабораторной работы. Возврат отчета на исправление допускается не более двух раз и только в течение месяца со дня выполнения работы. По истечении этого срока, если отчет не принят, работа подлежит переделке с новым персональным заданием. Принятый отчет подлежит защите. На защите требуется знание теоретического материала по данной работе и хода эксперимента.

Темы лабораторных работ

1	Техника безопасности в лаборатории
2	Изучение действия групповых реагентов
3	Качественные реакции катионов
4	Разделение катионов на аналитические группы и внутри группы
5	Разделение катионов на аналитические группы и внутри группы
6	Анализ смеси катионов I и II аналитических групп
7	Анализ смеси катионов III и IV аналитических групп
8	Анализ смеси катионов V и VI аналитических групп
9	Анализ смеси катионов I – VI аналитических групп
10	Анализ смеси катионов I – VI аналитических групп
11	Определение содержания железа (III) весовым методом
12	Определение содержания соды в присутствии в щелочи
13	Перманганатометрическое определение содержания железа (II)
14	Иодометрическое определение содержания меди (II)
15	Определение содержания кальция и магния в совместном присутствии
16	Зачетное
17	Зачетное

Практические занятия (семинары)

Для подготовки к практическим занятиям рекомендуется ознакомиться с материалом соответствующего практического занятия по конспектам лекций, учебникам и учебным пособиям. Целью практических занятий ставится приобретение навыков выполнения основных химических расчетов. На практические занятия следует приносить конспекты лекций, задачник, средства вычислительной техники.

Темы практических занятий

1	Расчеты по химической формуле вещества
2	Расчеты с применением концентрации растворов
3	Расчет pH в растворах электролитов
4	Расчет растворимости
5	Составление схем качественного анализа
6	Обработка результатов качественного анализа
7	Подготовка к контрольной работе
8	Контрольная работа по качественному анализу
9	Расчет весового фактора и массы навески
10	Обработка данных весового анализа
11	Применение закона эквивалентов к обработке результатов титрования
12	Обработка данных титрования
13	Понятие о титре
14	Подготовка к контрольной работе по количественному анализу
15	Контрольная работа по количественному анализу
16	Расчет кривой титрования
17	Зачетное
18	Зачетное

Домашние задания

В процессе изучения дисциплины студент должен выполнить 5 домашних заданий. Номер варианта домашнего задания и сроки сдачи определяются преподавателем. График выполнения домашних заданий студент получает у лектора потока в начале семестра.

Решения задач должны быть кратко и точно обоснованы. При решении задач следует приводить весь ход решения и математические преобразования. Каждая работа аккуратно оформляется. Для замечаний преподавателя нужно оставить достаточно широкие поля (не менее трех сантиметров). Обязательно дать номер варианта, номер задачи, полное и краткое условия задачи. Задачи приводятся в том порядке, в котором они указаны в задании. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены преподавателю для проверки.

Если домашняя работа не зачтена, то нужно исправить решение в соответствии с указаниями преподавателя, и подать работу на повторную проверку. Исправления следует выполнять в конце работы под заголовком «Работа над ошибками», указывая номер исправляемого задания.

1. Расчеты по химической формуле вещества

Основные уравнения

Массовую долю элемента в составе сложного химического соединения вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{zM_i}{M_{M_zAn_y}} \cdot 100\% ,$$

где z – стехиометрический индекс элемента в формуле химического соединения; M_i – молярная масса искомого элемента, г/моль; $M_{M_zAn_y}$ – молярная масса химического соединения г/моль.

Массовую долю элемента в виде оксида в составе сложного химического соединения вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{z \cdot M_{M_xO_y}}{x \cdot M_{M_zAn_y}} \cdot 100\%, \text{ где } z - \text{ стехиометрический индекс элемента в формуле}$$

химического соединения; $M_{M_xO_y}$ – молярная масса оксида элемента, г/моль; x – стехиометрический индекс элемента в формуле его оксида; $M_{M_zAn_y}$ – молярная масса химического соединения г/моль.

Используя соотношение молярных масс можно вычислить массу одного вещества по массе другого:

$$m_{M_xAn_y} = m_{N_xAn_z} \frac{z \cdot M_{M_xAn_y}}{y \cdot M_{N_xAn_z}} \text{ или } m_{M_xAn_y} = m_{N_zAn_y} \frac{z \cdot M_{M_xAn_y}}{x \cdot M_{N_zAn_y}}.$$

Примеры решения задач

Задание. Вычислить массовую долю железа и оксида железа (III) в составе гидроксида железа (III).

Решение

1. Массовую долю железа в составе его гидроксида вычисляют по формуле:

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} \cdot 100\% = \frac{56}{56 + 3 \cdot 17} \cdot 100 = \frac{56}{107} \cdot 100 = 52,34\%.$$

2. Массовую долю оксида железа (III) в составе его гидроксида вычисляют по формуле:

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} \cdot 100\% = \frac{160}{2 \cdot 107} \cdot 100 = \frac{160}{214} \cdot 100 = 74,77\%.$$

Задание. Вычислить массовую долю алюминия и оксида алюминия в составе его сульфата.

Решение

1. Массовую долю алюминия вычисляют по формуле:

$$\omega_{\text{Al}} = \frac{2M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 27}{2 \cdot 27 + 3 \cdot 96} \cdot 100 = \frac{54}{342} \cdot 100 = 15,79\%.$$

2. Массовую долю оксида алюминия вычисляют по формуле:

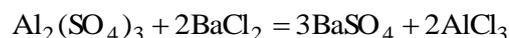
$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{2M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} \cdot 100\% = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} \cdot 100\% = \frac{102}{342} \cdot 100 = 29,82\%.$$

Задание. Какую массу сульфата бария можно получить из 1,2083 г сульфата алюминия?

Решение

Решение с использованием расчета по уравнению реакции

1. Составить уравнение реакции, позволяющей получить сульфат бария из сульфата алюминия:



2. Рассчитать количество вещества сульфата алюминия:

Решение в одно!!!! действие

$$m_{\text{BaSO}_4} = m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \frac{3M_{\text{BaSO}_4}}{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} =$$

Задание. Какую массу гидроксида железа (III) можно получить из 2,0287 г сульфата железа (III)?

Решение

$$m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = m_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} \frac{2M_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}} =$$

Задачи для решения

1. Вычислить массовую долю алюминия и оксида алюминия в криолите $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$.
2. Вычислить массовую долю хрома и оксида хрома (III) в дихромате калия.

3. Вычислить массовую долю серы и оксида серы (IV) в сульфате бария.
4. Вычислить массовую долю железа и оксида железа (III) в сульфате железа (II).
5. Вычислить массовую долю марганца и оксида марганца в хлориде марганца (II)/
6. Вычислить массовую долю никеля и оксида никеля (II) в сульфате никеля (II)/
7. Вычислить массовую долю азота и оксида азота (IV) в нитрате натрия.
8. Вычислить массовую долю серебра и оксида серебра в нитрате серебра.
9. Вычислить массовую долю меди и оксида меди в нитрате меди (II)/
10. Вычислить массовую долю кремния и оксида кремния в силикате алюминия.
11. Вычислить массовую долю алюминия и оксида алюминия в его сульфате.
12. Вычислить массовую долю натрия и оксида натрия в поваренной соли.
13. Вычислить массовую долю магния и оксида магния в его карбонате.
14. Вычислить массовую долю кальция и оксида кальция в его силикате.
15. Вычислить массовую долю железа и оксида железа (III) в пирите (FeS_2).
16. Вычислить массовую долю ртути и оксида ртути (II) в сульфиде ртути(II).
17. Вычислить массовую долю олова и оксида олова в касситерите.
18. Вычислить массовую долю свинца и оксида свинца (II) в его сульфиде.
19. Вычислить массовую долю цинка и оксида цинка в его сульфиде.
20. Вычислить массовую долю бериллия и оксида бериллия в его силикате.
21. Вычислить массовую долю алюминия и оксида алюминия в метаалюминате натрия.
22. Вычислить массовую долю церия и оксида церия (III) в его карбонате.
23. Вычислить массовую долю иттрия и оксида иттрия (III) в его фосфате.
24. Вычислить массовую долю кобальта и оксида кобальта (II) в его сульфиде.
25. Вычислить массовую долю фосфора и оксида фосфора (V) в фосфате кальция.
26. Вычислить массовую долю серы и оксида серы (IV) в пирите.
27. Вычислить массовую долю азота и оксида азота (IV) в нитрате алюминия.
28. Вычислить массовую долю марганца и оксида марганца (IV) в перманганате калия.
29. Вычислить массовую долю серы и оксида серы (IV) в сульфате железа (III).
30. Вычислить массовую долю оксида углерода (IV) в карбонате меди (II).
31. Какую массу сульфата бария можно получить из 1,0203 г сульфата железа (III)?
32. Какую массу хлорида серебра можно получить из 2,0345 г хлорида алюминия?
33. Какую массу гидроксида железа (III) можно получить из 1,0284 г сульфата железа (III)?
34. Какую массу сульфата бария можно получить из 1,0678 г. сульфида меди (I)?
35. Какую массу сульфата свинца (II) можно получить из 3,0982 г. нитрата свинца (II)?
36. Какую массу сульфида цинка можно получить из 5,0923 г его нитрата?
37. Какую массу фосфата кальция можно получить из 3,0291 г фосфата натрия?
38. Какую массу $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ можно получить из 0,1234 г нитрата магния?
39. Какую массу роданида меди (I) можно получить из 0,1293 г нитрата меди (II)?
40. Какую массу сульфата бария можно получить из 0,0528 г сульфида сурьмы (III)?
41. Какую массу фосфата магния, аммония можно получить из 3,0192 г нитрата магния?
42. Какую массу фосфата алюминия можно получить из 0,1296 г его сульфата?
43. Какую массу ZrP_2O_7 можно получить из 0,9210 г нитрата циркония (IV)?
44. Какую массу $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_9$ можно получить из 0,2310 г хлорида титана (IV)?
45. Какую массу бромида серебра можно получить из 0,1284 г бромида алюминия?
46. Какую массу сульфата серебра можно получить из 0,0231 г сульфата алюминия?
47. Какую массу хлорида серебра можно получить из 0,8372 г хлорида железа (III)?
48. Какую массу сульфата бария можно получить из
49. Какую массу $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ можно получить из 0,1328 г фосфата натрия?
50. Какую массу $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ можно получить из 2,0740 г сульфата аммония?
51. Какую массу сульфата стронция можно получить из 0,0392 г сульфида меди (II)?
52. Какую массу фторида лантана (III) можно получить из 0,8372 г фторида натрия?
53. Какую массу фторида кальция можно получить из 0,9238 г фторида калия?
54. Какую массу карбоната кальция можно получить из 0,1293 г гидрокарбоната натрия?
55. Какую массу оксалата кальция можно получить из 1,3170 г нитрата кальция?
56. Какую массу оксалата бария можно получить из 1,3170 г нитрата бария?
57. Какую массу оксалата серебра можно получить из 1,3170 г оксалата натрия?
58. Какую массу карбоната серебра можно получить из 1,3170 г карбоната натрия?
59. Какую массу хромата серебра можно получить из 1,3170 г хромата натрия?

60. Какую массу бихромата бария можно получить из 1,3170 г бихромата натрия?

2. Расчеты с использованием понятия концентрация раствора

Основные уравнения

$$\text{Массовая доля: } \omega = \frac{m_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р-р}}} \cdot 100, \%$$

$$\text{Концентрация, выраженная в граммах на литр: } C_{\text{г/л}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{V_{\text{р-р}}}$$

$$\text{Молярная концентрация или молярность: } C_M = \frac{n_{\text{р.в.}}}{V_{\text{р-р}}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{M_{\text{р.в.}} \cdot V_{\text{р-р}}}$$

$$\text{Моляльная концентрация или моляльность: } C_m = \frac{n_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р-ль}}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{M_{\text{р.в.}} \cdot m_{\text{р-ль}}}$$

$$\text{Молярная доля: } x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\text{Нормальная концентрация или нормальность: } C_N = \frac{n_{\text{э, р.в.}}}{V_{\text{р-р}}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{\mathcal{E}_M \cdot V_{\text{р-р}}} \quad z = z C_M$$

где $m_{\text{р.в.}}$ - масса растворенного вещества; $M_{\text{р.в.}}$ - молярная масса растворенного вещества; \mathcal{E}_M - эквивалентная масса растворенного вещества; $n_{\text{р.в.}}$ - количество растворенного вещества, моль; $n_{\text{э, р.в.}}$ - количество эквивалентов растворенного вещества; $m_{\text{р-р}}$ - масса раствора; $V_{\text{р-р}}$ - объем раствора; $m_{\text{р-ль}}$ - масса растворителя, кг; z - количество обменных эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в одном его моле.

Для кислот z соответствует основности кислоты, т. е. числу атомов водорода в составе кислоты, обмениваемых в данной реакции на металл или нейтрализуемых основанием.

Для оснований z соответствует кислотности основания, т.е. числу гидроксильных групп в составе основания, обмениваемых на кислотный остаток или нейтрализуемых кислотой.

Для солей z рассчитывают как произведение числа атомов и степени окисления металла в составе соли.

Для окислителей и восстановителей в окислительно-восстановительных реакциях z - изменение их степени окисления в ходе реакции.

Некоторые соотношения между различными способами выражения концентрации раствора

$$C_M = \frac{\omega\% \cdot 10 \cdot d_{\text{р-р}}}{M_{\text{р.в.}}}; \quad C_m = \frac{\omega\% \cdot 1000}{M_{\text{р.в.}} \cdot (100 - \omega\%)}; \quad x = \frac{\omega\%}{M_{\text{р.в.}} \cdot \left(\frac{\omega\%}{M_{\text{р.в.}}} + \frac{100 - \omega\%}{M_{\text{р-ля}}} \right)}$$

2.1 Пример решения задачи на пересчет концентрации из одних единиц измерения в другие

Задачи для решения

Выразить концентрацию заданного раствора всеми возможными способами

№	Вещество	Концентрация	Плотность раствора, г/см ³
1.	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,15 экв/л	1,009
2.	Al(NO ₃) ₃	5,47 г/л	1,01
3.	AlCl ₃	0,041 моль/кг	1,007
4.	BaCl ₂	1,69 моль/л	1,28
5.	Ba(NO ₃) ₂	0,525 моль/л	1,092

6.	CaCl ₂	22 %	1,203
7.	Ca(NO ₃) ₂	2%	1,01
8.	CdCl ₂	0,5 моль/л	1,08
9.	CrCl ₃	0,6 экв/л	1,022
10.	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,3 моль/л	1,021
11.	Cr(NO ₃) ₃	3%	1,02
12.	CuSO ₄	1,037 моль/кг	1,206
13.	CuCl ₂	0,04 моль/л	1,009
14.	Cu(NO ₃) ₂	1,037 экв/л	1,20
15.	FeSO ₄	0,3 экв/л	1,02
16.	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,3 моль/л	1,03
17.	Fe(NO ₃) ₃	0,3 %	1,0
18.	H ₂ SO ₄	15 %	1,1
19.	H ₃ PO ₄	24 %	1,14
20.	HCl	0,4 мол. %	1,002
21.	Hg(NO ₃) ₂	0,25 моль/л	1,174
22.	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,18 моль/кг	1,033
23.	KMnO ₄	0,25 экв/л	1,027
24.	KOH	6,3 мол. %	1,147
25.	MgSO ₄	20 %	1,219
26.	MgCl ₂	2 %	1,02
27.	Mg(NO ₃) ₂	0,05 моль/л	1,01
28.	MnSO ₄	1 %	1,0
29.	Na ₂ CO ₃	41,34 г/л	1,019
30.	NaBr	26 %	1,21

2.2 Пример решения задачи на расчет по уравнению реакции с использованием понятия концентрация раствора и с применением закона эквивалентов

Задание. Какой объем раствора серной кислоты концентрацией 0,42 моль/л потребуется для нейтрализации 20 мл раствора гидроксида калия концентрацией 6 % ($d = 1,053 \text{ г/см}^3$)?

Решение с использованием расчета по уравнению реакции

1. Составить уравнение реакции: $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

2. Найти количество вещества KOH

$$n_{(\text{KOH})} = \frac{m_{(\text{KOH})}}{M_{(\text{KOH})}} = \frac{\omega m_{\text{р-р}}}{100M_{(\text{KOH})}} = \frac{\omega d V_{\text{р-р}}}{100M_{(\text{KOH})}} = \frac{6 \cdot 1,053 \cdot 20}{100 \cdot 56} = 0,02 \text{ моль.}$$

3. По уравнению реакции на 2 моль KOH приходится 1 моль H₂SO₄, следовательно, для реакции с 0,02 моль гидроксида калия требуется 0,01 моль серной кислоты.

4. Найти объем раствора серной кислоты

$$V_{\text{р-р}} = \frac{n_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}}{C_{\text{M}(\text{H}_2\text{SO}_4)}} = \frac{0,01}{0,42} = 0,0269 \text{ л} = 26,9 \text{ мл.}$$

Решение, основанное на применении закона эквивалентов

1. Вычислить нормальную концентрацию раствора гидроксида калия по уравнению:

$$C_N^{\text{KOH}} = z C_M^{\text{KOH}} = z \frac{\omega\% \cdot 10 \cdot d_{\text{р-р}}}{M_{\text{KOH}}} = 1 \cdot \frac{6 \cdot 10 \cdot 1,053}{56} = 1,128 \text{ экв/л.}$$

2. Вычислить нормальную концентрацию раствора серной кислоты по уравнению:

$$C_N^{\text{KOH}} = z C_M^{\text{KOH}} = 2 \cdot 0,42 = 0,84 \text{ экв/л.}$$

3. Согласно закону эквивалентов, реакция протекает без избытка и недостатка, если количества эквивалентов реагирующих веществ равны, т.е. в данном случае

$$n_{\text{Э}}^{\text{KOH}} = n_{\text{Э}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ или } C_N^{\text{KOH}} V_{\text{р-р}}^{\text{KOH}} = C_N^{\text{H}_2\text{SO}_4} V_{\text{р-р}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

4. Найти объем раствора серной кислоты

$$V_{\text{P-P}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_N^{\text{KOH}} V_{\text{P-P}}^{\text{KOH}}}{C_N^{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{1,128 \cdot 20 \text{ мл}}{0,84} = 26,9 \text{ мл.}$$

Задачи для решения

- Какова нормальная концентрация раствора соляной кислоты, если на нейтрализацию ее раствора объемом 20 мл израсходовано 10 мл 0,2 н. раствора гидроксида бария?
- Какой объем 0,5 н. раствора серной кислоты потребуется для осаждения всего бария в виде сульфата из раствора хлорида бария, содержащего 2,3 г бария?
- Какова молярная концентрация серной кислоты, если на нейтрализацию 75 мл ее раствора было израсходовано 12,5 мл 0,2 н. калиевой щелочи?
- Какова нормальность раствора нитрата серебра, если для осаждения в виде хлорида всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора, потребовалось 50 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты?
- Какова нормальность серной кислоты, если на нейтрализацию 20 мл ее раствора потребовалось 31 мл 0,16 н. раствора щелочи?
- Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора содержащего 0,32 г гидроксида натрия в 40 мл?
- Вычислить нормальность кислоты, если на нейтрализацию 50 мл ее раствора потребовалось 14 мл 0,2 н раствора щелочи.
- Какая масса азотной кислоты содержалась в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 мл 0,4 н. раствора гидроксида натрия?
- Какой объем 1 н. раствора едкого натра потребуется для полной нейтрализации 300 мл 0,1 М раствора серной кислоты?
- Какой объем 0,1 н. едкого натра (NaOH) потребуется для осаждения меди в виде гидроксида из 20 мл раствора сульфата меди, в 1 л которого содержится 10 г меди?
- Какой объем 10 % соляной кислоты плотностью 1,047 г/см³ потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 8,5 г гидроксида бария?
- Какой объем раствора соды, содержащего в 1 л 21,2 г соли, надо добавить к 30 мл 0,2 н. раствора хлорида кальция для полного осаждения кальция в виде карбоната?
- Какой объем гидроксида железа выпадет в осадок, если к 500 мл 0,2 н. раствора хлорида железа (III) добавить избыток щелочи?
- Какая масса гидроксида калия содержится в 1 л раствора, если на нейтрализацию 20 мл этого раствора потребовалось 13 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты?
- Какой объем раствора нитрата серебра, содержащего 5 г/л серебра, надо добавить к 10 мл 0,2 н. раствора хлорида натрия, чтобы полностью удалить из раствора ионы хлора?
- Какой объем 2 н. серной кислоты потребуется для превращения 1,56 г гидроксида алюминия в сульфат алюминия?
- Какую массу карбоната кальция можно растворить в 100 мл 20 % соляной кислоты плотностью 1,1 г/см³? Вычислить объем, который займет выделившийся газ при нормальных условиях.
- К 5 г цинка прибавили 100 мл 10,2 % соляной кислоты (плотность раствора 1,05 г/см³). Какое вещество, и в каком количестве осталось в избытке? Вычислить объем выделившегося водорода при 20°C и 750 мм рт. ст.
- На нейтрализацию 20 мл 5,66 % раствора гидроксида калия плотностью 1,053 г/см³ пошло 12,1 мл раствора серной кислоты плотностью 1,052 г/см³. Определить концентрацию (%) раствора серной кислоты.
- Какой объем 0,5 н. раствора сульфата натрия надо прилить к 100 мл 16 % раствора хлорида бария плотностью 1,156 г/см³, чтобы полностью осадить сульфат-ион?
- Для осаждения в виде хлорида всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора нитрата серебра, потребовалось 50 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты. Какова нормальность раствора нитрата серебра, какая масса хлорида серебра выпала в осадок?
- На нейтрализацию 31 мл 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 мл раствора серной кислоты. Чему равна нормальность раствора серной кислоты?
- Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора содержащего 0,32 г гидроксида натрия в 40 мл?

24. На нейтрализацию одного литра раствора, содержащего 1,4 г гидроксида калия, требуется 50 мл раствора кислоты. Вычислить нормальность раствора кислоты.

25. Какая масса азотной кислоты содержалась в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 мл 0,4 н. раствора гидроксида натрия?

26. Сколько миллилитров 1 н. раствора едкого натра потребуется для полной нейтрализации 300 мл 0,1 М раствора серной кислоты?

27. Сколько миллилитров 0,1 н. едкого натра (NaOH) потребуется для осаждения меди в виде гидроксида из 20 мл раствора сульфата меди, в 1 л которого содержится 10 г меди?

28. Сколько миллилитров 10 % соляной кислоты плотностью 1,047 г/см³ потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 8,5 г гидроксида бария?

29. Сколько миллилитров раствора соды, содержащего в 1 л 21,2 г соли, надо добавить к 30 мл 0,2 н. раствора хлорида кальция для полного осаждения кальция в виде карбоната?

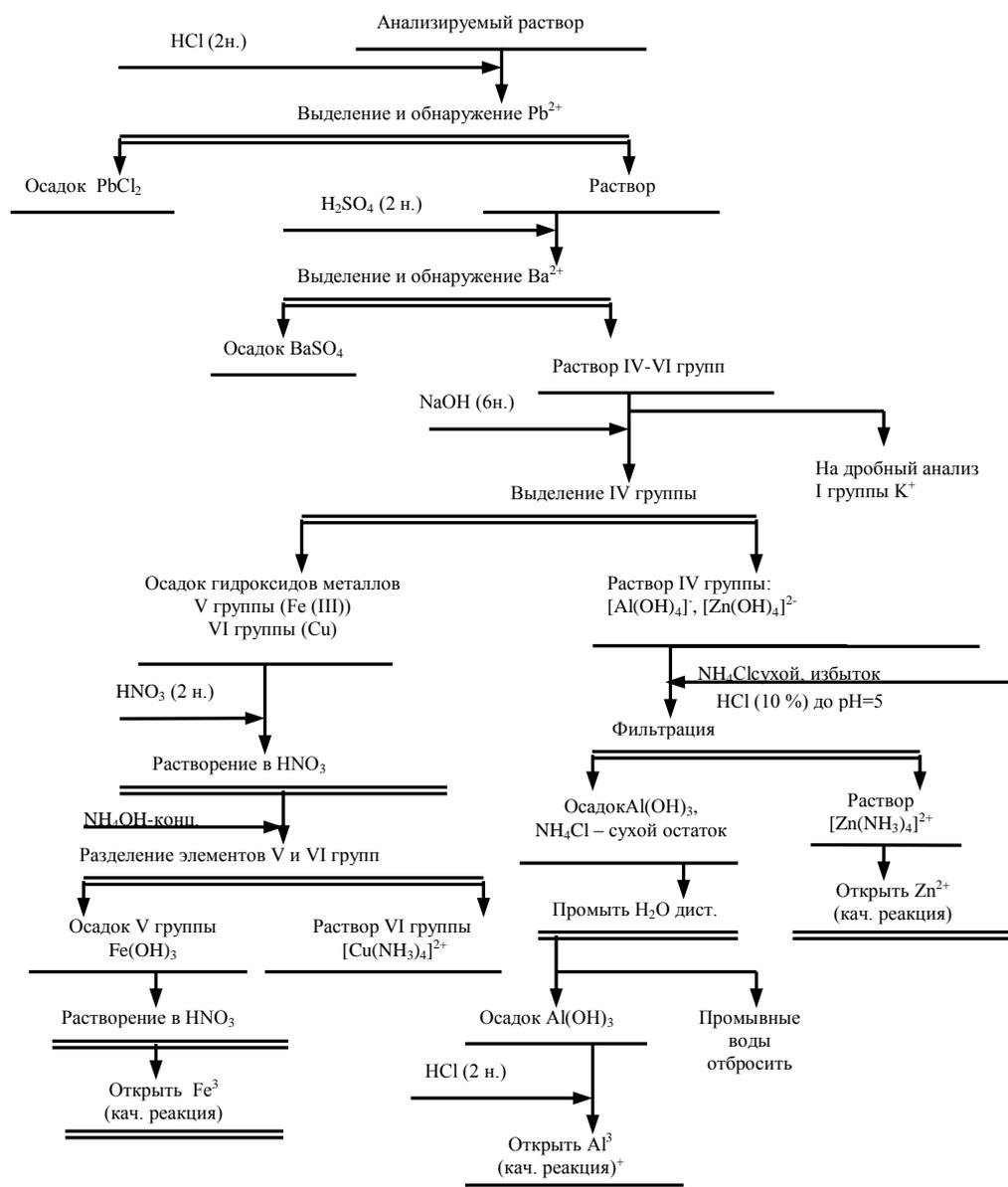
30. Сколько граммов гидроксида железа выпадет в осадок, если к 500 мл 0,2 н. раствора хлорида железа (III) добавить избыток щелочи?

3. Составление схем качественного анализа кислотно-основным методом

Примеры решения задач

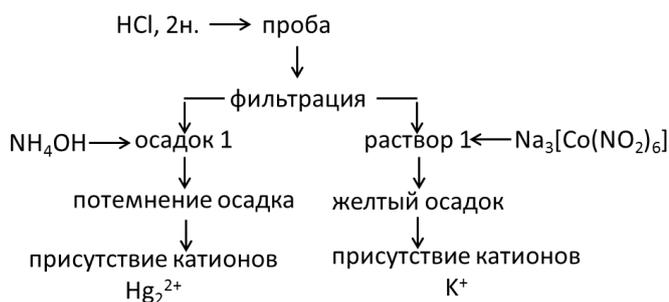
Задание. Составить схему качественного анализа катионов пробы кислых шахтных вод, образующихся при добыче сульфидных полиметаллических руд, содержащих галенит, сфалерит, халькопирит, халькозин, пирит, барит и алюмокалиевые силикаты.

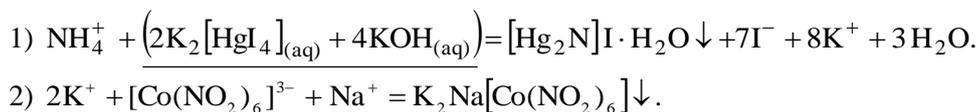
Решение: в соответствии с минералогическим составом руды, шахтные воды могут содержать следующие катионы: Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Ba²⁺, Al³⁺ и K⁺. Заданные катионы по кислотнo-основному методу систематического анализа образуют все шесть аналитических групп: K⁺ – I группа, Pb²⁺ – II группа, Ba²⁺ – III группа, Zn²⁺, Al³⁺ – IV группа, Fe³⁺ – V группа и Cu²⁺ – VI группа. В соответствии со схемой разделения катионов на аналитические группы, и схем анализа I-II, III-IV, V-VI аналитических групп рекомендуется порядок проведения анализа, приведенный на рис. 1.



Пример 2. К пробе сточной воды добавили 2 н. раствор соляной кислоты, выпавший белый осадок отфильтровали. Осадок на фильтре обработали горячей водой, он не растворился, но под действием раствора аммиака почернел. Фильтрат нейтрализовали до $\text{pH} \approx 5$ и добавили раствор гексанитрокобальтата (III) натрия. Получили желтый осадок. Какие катионы присутствовали в пробе? Составьте схему анализа.

Решение. Образование осадка под действием раствора соляной кислоты указывает на присутствие в пробе катионов второй аналитической группы: ртути, свинца или серебра. Т.к. осадок не растворился под действием горячей дистиллированной воды, то в пробе отсутствуют ионы свинца. Почернение осадка под действием аммиака указывает на присутствие катионов Hg_2^{2+} . Образование осадка при действии гексанитрокобальтата (III) натрия указывает на присутствие в растворе катионов калия.





Задачи для решения

1. Составить схему качественного анализа пробы раствора сернокислого выщелачивания огарков сульфатизирующего обжига пиритных концентратов, содержащего катионы Fe(III), Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺.
2. Составить схему качественного анализа пробы раствора, содержащего Al³⁺, Na⁺, Fe³⁺, Co²⁺.
3. Составить схему качественного анализа пробы объединенных отработанных растворов электролитов гальванического производства, содержащей катионы Cu²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Fe³⁺.
4. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением комплексной окисленной железной руды, содержащей, кроме оксидов железа и марганца, англезит PbSO₄ и смитсонит ZnCO₃.
5. Составить схему качественного анализа пробы раствора, содержащей катионы Ca²⁺, Na⁺, Al³⁺, Fe³⁺.
6. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением полиметаллической сульфидной руды, содержащей халькопирит CuFeS₂, галенит PbS, сфалерит ZnS, пирит FeS₂.
7. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением сульфидной медно-никелевой руды, содержащей халькопирит CuFeS₂, пентландит (Fe,Ni)₉S₈, пирротин FeS.
8. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением сульфидной свинцово-цинковой руды, содержащей галенит PbS, сфалерит ZnS, барит BaSO₄, кальцит CaCO₃.
9. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением апатит-нефелиновой руды, содержащей апатит Ca₃(PO₄)₂ и нефелин Na₃K(AlSiO₄)₄.
10. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением руды, содержащей апатит Ca₃(PO₄)₂ магнезит MgCO₃, хромит FeCr₂O₄.
11. В анализируемой пробе предполагается наличие ионов алюминия, кальция, железа и цинка. Как проверить их присутствие в растворе? Составьте схему анализа.
12. В анализируемой пробе предполагается наличие ионов алюминия, магния, железа и кадмия. Как проверить их присутствие в растворе? Составьте схему анализа.
13. Как проверить присутствие цинка в растворе после вскрытия полиметаллической руды, содержащей железо, свинец и кадмий? Составьте схему анализа.
14. В «легком» сплаве на основе алюминия могут находиться цинк, марганец, магний. Подтвердите наличие этих металлов в сплаве. Составьте схему анализа.
15. В анализируемой пробе предполагается наличие ионов меди, железа, марганца, никеля. Составить схему качественного анализа.
16. В анализируемой пробе предполагается наличие ионов алюминия, кальция, железа и магния. Как проверить их присутствие в растворе? Составьте схему анализа.
17. В «тяжелом» сплаве на основе свинца могут находиться медь, цинк и серебро. Подтвердите наличие этих металлов в сплаве. Составьте схему анализа.
18. Как проверить наличие никеля после вскрытия руды, содержащей медь, кобальт, кадмий? Составьте схему анализа.
19. В анализируемой пробе предполагается наличие ионов свинца, цинка, кальция и серебра. Составьте схему анализа.
20. Как проверить наличие кобальта в сточной воде, содержащей медь, железо (III), свинец. Составьте схему анализа.
21. Составить схему анализа пробы воды, содержащей катионы меди, магния, калия и марганца.
22. Составьте схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением медно-никелевой руды, содержащей кальцит.
23. Составьте схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением руды, содержащей алюмосиликаты калия, натрия и магния.

24. Составьте схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением руды, содержащей кобальт, кадмий и серебро.

25. Как проверить наличие меди и кобальта после вскрытия полиметаллической руды, содержащей галенит, сфалерит, пирит. Составьте схему анализа.

26. Как определить качественный состав пиритного концентрата, выделенного из железной руды, если он может содержать кроме основного металла – железа, также медь и никель.

27. Составьте схему анализа раствора, содержащего катионы кобальта, серебра, алюминия и кальция.

28. Составить схему качественного анализа раствора выщелачивания руды, содержащей кальцит CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , алюмосиликат калия.

29. Составить схему качественного анализа раствора выщелачивания руды, содержащей алюмосиликат калия, самородное серебро и сульфид кобальта.

30. Составить схему качественного анализа раствора, полученного при разложении минеральной пробы, содержащей барит BaSO_4 , алюмосиликат калия и кальцит CaCO_3 .

Составить схему анализа. Привести качественные реакции. Указать состав анализируемого раствора.

31. К пробе сточной воды добавили 2 н. раствор соляной кислоты, выпавший белый осадок отфильтровали. Осадок на фильтре обработали горячей водой, он не растворился, но под действием раствора аммиака почернел. Фильтрат нейтрализовали до $\text{pH} \approx 5$ и добавили раствор гексанитрокобальтата (III) натрия. Получили желтый осадок. Какие катионы присутствовали в пробе? Составьте схему анализа.

32. Дана проба сточной воды. При действии этой воды на пластину металлической меди образовалось блестящее пятно. К части сточной воды добавили соляной кислоты и выпал белый осадок. Под действием гидроксида аммония он почернел. После фильтрации белого осадка к части образовавшегося раствора добавили сульфат натрия и выпал белый осадок, другой частью раствора подействовали на медную пластину, образовалось блестящее пятно. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

33. Дана проба сточной воды. К части пробы добавили соляную кислоту, выпал белый осадок, растворимый в горячей воде. После фильтрации белого осадка к полученному раствору добавили некоторое количество щелочи, выпал белый осадок, который затем растворился в ее избытке. Часть полученного раствора подкислили до $\text{pH} \approx 5$ и добавили раствор алюминона, образовался красный осадок. К другой части подкисленного раствора добавили сульфид натрия, образовался белый осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

34. К отдельным пробам сточной воды добавили раствор соляной кислоты, осадок не выпал, добавили серной кислоты и этиловый спирт, осадок не выпал, добавили избыток щелочи, выпал белый осадок. Осадок отфильтровали. Полученный фильтрат подкислили до $\text{pH} \approx 2$ и добавили сульфид натрия, выпал белый осадок. Предыдущий осадок растворили в соляной кислоте, к полученному раствору добавили сульфид натрия, выпал желтый осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

35. Дана проба сточной воды. К части пробы добавили соляную кислоту, выпал осадок. После фильтрации осадок на фильтре промыли горячей водой. К полученному фильтрату добавили раствор иодида калия, при этом не обнаружили выпадения никакого осадка. К промытому горячей водой осадку на фильтре добавили концентрированный раствор гидроксида аммония. На фильтре осадок потемнел, а в полученном фильтрате после добавления соляной кислоты образовался белый осадок.

36. К фильтрату, полученному после добавления соляной кислоты к пробе сточной воды, добавили серной кислоты. При этом не обнаружили выпадения осадка, затем добавили этиловый спирт и перемешали при нагревании, образовался осадок белого цвета. Полученный осадок отфильтровали. Несколько капель фильтрата нанесли на медную пластину, на пластине образовалось светлое пятно. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

37. К части анализируемого раствора, имеющего $\text{pH} \approx 7$, добавили дигидроантимонат калия, образовался белый кристаллический осадок. К другой части раствора добавили 30 % пероксид водорода и гидроксид натрия до $\text{pH} = 11,5$. Полученную смесь нагрели до 80°C и тщательно перемешали до прекращения выделения пузырьков газа. После этой операции раствор

разделили на две части. К первой части добавили раствор серной кислоты и получили оранжево-красный раствор. К другой части раствора добавили сероводородную воду до $\text{pH} \approx 2$, образовался белый осадок. Какие катионы присутствовали в анализируемом растворе? Составьте схему анализа.

38. К пробе сточной воды добавили раствор соляной кислоты, выпал белый осадок. Осадок отфильтровали и обработали горячей водой, после чего он полностью растворился; при действии на полученный раствор иодидом калия образуется желтый кристаллический осадок. К фильтрату, полученному после отделения осадка, добавили избыток щелочи, выпал осадок, который отфильтровали, растворили в азотной кислоте и добавили концентрированный раствор гидроксида аммония, образовался ярко синий раствор без осадка. К фильтрату, полученному после удаления осадка, образовавшегося в щелочной среде, добавили соляной кислоты и ацетатный буфер до $\text{pH} \approx 5$, а затем - раствор алюминона. Образовался красный осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

39. К отдельной пробе раствора при $\text{pH} \approx 5$, добавили избыток раствора гексанитрокобальтата (III) натрия – выпал желтый осадок. При действии на исходный раствор гидроксидом аммония образуется осадок и ярко-синий раствор. После добавления гидроксида аммония осадок отфильтровали, а затем растворили в азотной кислоте при нагревании. К полученному раствору добавили гидроксид аммония и хлорид аммония до $\text{pH} \approx 9$, а затем добавили гидрофосфат натрия – выпал белый кристаллический осадок. Какие катионы присутствовали в растворе? Составьте схему анализа.

40. К отдельным пробам нейтральной сточной воды добавили следующие реагенты: реактив Несслера (щелочной раствор тетраиодомеркурата калия) – образовался оранжевый осадок. Другую пробу воды обработали соляной кислотой, осадок отфильтровали, а фильтрат обработали 30 % раствором пероксида водорода и гидроксида натрия до $\text{pH} = 11$ при нагревании и перемешивании до полного выделения газа. Образовавшийся осадок коричневого цвета отфильтровали и растворили в азотной кислоте при нагревании. К полученному раствору добавили роданид аммония – образовался красный раствор. К фильтрату, имевшему желтую окраску, после удаления коричневого осадка добавили 3 % раствор пероксида водорода, амиловый спирт и избыточное количество серной кислоты. После интенсивного перемешивания полученная смесь расслоилась на два жидких слоя, из которых верхний окрашен в синий цвет. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

41. К части пробы нейтрализованной сточной воды добавили раствор дигидроантимоната калия – выпал белый кристаллический осадок. При добавлении к другой части пробы серной кислоты осадка не образуется, но при добавлении этилового спирта и нагревании смеси появляется белый осадок. После отделения осадка фильтрат обработали концентрированным раствором щелочи, что привело к осаждению некоторого вещества в виде гидроксида. а затем отфильтровали с получением осадка и раствора I. Осадок растворили в азотной кислоте и добавили сухой висмутат натрия – образовался розовый раствор. Раствор I нейтрализовали соляной кислотой до $\text{pH} = 2$ и добавили сульфид натрия – образовался белый осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

42. После добавления к пробе раствора соляной кислоты образовался белый осадок. Осадок и раствор разделили фильтрованием. Осадок был растворен в гидроксиде аммония. При действии на полученный раствор азотной кислоты образуется белый осадок. При добавлении к солянокислому раствору серной кислоты образуется белый кристаллический осадок. После отделения сульфатного осадка к раствору был добавлен избыток гидроксида натрия, что привело к образованию коричневого аморфного осадка. Осадок гидроксида отделен фильтрованием и растворен в азотной кислоте. Добавление к азотнокислому раствору роданида калия дает красное окрашивание. После нейтрализации щелочного раствора до $\text{pH} = 6-7$ и добавлении избытка гексанитрокобальтата натрия образуется желтый осадок.

43. После добавления к пробе раствора соляной кислоты образовался белый осадок. Осадок и раствор разделили фильтрованием. Осадок растворяется в горячей воде. При действии на полученный раствор иодида калия образуется желтый осадок. При действии на солянокислый раствор избытком концентрированного гидроксида аммония в присутствии небольшого количества гидроксида натрия образуется раствор и белый кристаллический осадок. Осадок был растворен в азотной кислоте, раствор нейтрализован до $\text{pH} = 9$ добавлением гидроксида натрия в присутствии хлорида аммония. При добавлении к раствору гидрофосфата натрия образуется

белый осадок. После нейтрализации аммиачного раствора до $\text{pH} = 1-2$ и добавлении тиосульфата натрия образуется темный осадок. Осадок после отделения от раствора растворен в азотной кислоте; после добавления к азотнокислому раствору избытка гидроксида аммония образуется смесь ярко-синего цвета. Нейтрализованный аммиачный раствор доведен до щелочной реакции добавлением щелочи; после добавления диметилглиоксима появляется ярко-розовый осадок.

44. После добавления к пробе раствора соляной кислоты образовался белый осадок. Осадок и раствор разделили фильтрованием. Осадок частично растворяется в горячей воде. При действии на полученный раствор иодида калия образуется желтый осадок. Действие на не растворившуюся в воде часть осадка концентрированного гидроксида аммония приводит к потемнению осадка. При действии на солянокислый раствор избытком концентрированного гидроксида аммония образуется раствор и темный осадок. Осадок был растворен в азотной кислоте; к добавление к полученному раствору кристаллического висмутата натрия дает родовое окрашивание. После нейтрализации аммиачного раствора до $\text{pH} = 2$ и добавлении сероводородной кислоты образуется желтый осадок.

45. При действии на раствор избытка концентрированного гидроксида аммония образуется окрашенный раствор и темный осадок. После растворения осадка в азотной кислоте и добавлении роданида калия образуется красный раствор. После нейтрализации аммиачного раствора до $\text{pH} = 1-2$ и добавлении тиосульфата натрия образуется темный осадок. После растворения осадка сульфида в азотной кислоте и добавления избытка гидроксида аммония образуется раствор ярко-синего цвета. Нейтрализованный аммиачный раствор разделен на 2 части. К одной части раствора добавлен гидроксид натрия до $\text{pH} = 9-10$ и диметилглиоксим, что приводит к появлению ярко-розового осадка. При добавлении к другой части раствора небольшого количества сульфата цинка и тетрароданомеркураата аммония при $\text{pH} = 5$ образуется синий кристаллический осадок.

46. После добавления к пробе раствора соляной кислоты образовался белый осадок, который растворяется в горячей воде. При действии на полученный раствор иодида калия образуется желтый осадок. При добавлении к солянокислому раствору избытка гидроксида калия образуется осадок гидроксида металла, который растворили в азотной кислоте, к раствору добавили небольшое количество сульфата цинка и тетрароданомеркураат аммония при $\text{pH} = 5$. Образовался синий кристаллический осадок. К щелочному раствору был добавлен избыток хлорида аммония и соляная кислота до $\text{pH} = 5$. Образовавшийся осадок отфильтрован. К фильтрату добавлен избыток дигидроантимоната калия, что приводит к образованию белого кристаллического осадка. Осадок промыт водой, растворен в уксусной кислоте, раствор доведен до $\text{pH} = 5$. После добавления к раствору алюминона образуется красный осадок.

47. При добавлении к солянокислому раствору избытка гидроксида калия образуется осадок смеси гидроксидов металлов. К щелочному раствору был добавлен избыток хлорида аммония и соляная кислота до $\text{pH} = 5$. Образовавшийся осадок отфильтрован, промыт водой, растворен в уксусной кислоте, раствор доведен до $\text{pH} = 5$. После добавления к раствору алюминона образуется красный осадок. Осадок гидроксидов металлов растворен в азотной кислоте. При добавлении к азотнокислому раствору избытка гидроксида аммония в присутствии небольшого количества гидроксида натрия образуется белый осадок и окрашенный раствор. При растворении осадка в азотной кислоте, нейтрализации раствора до $\text{pH} = 9$ добавлением гидроксида натрия в присутствии хлорида аммония и последующем добавлении гидроортофосфата натрия образуется белый осадок. После нейтрализации аммиачного раствора до $\text{pH} = 1-2$ и добавлении тиосульфата натрия образуется темный осадок. Осадок после отделения от раствора растворен в азотной кислоте; после добавления к азотнокислому раствору избытка гидроксида аммония образуется смесь ярко-синего цвета. Нейтрализованный аммиачный раствор доведен до щелочной реакции. После добавления диметилглиоксима появляется ярко-розовый осадок.

48. При действии на раствор избытка гидроксида калия образуется окрашенный осадок гидроксидов металлов и окрашенный раствор. После обработки щелочного раствора концентрированной перекисью водорода и добавления хлорида бария образуется желтый осадок. Осадок гидроксидов растворен в азотной кислоте. Азотнокислый раствор обработан избытком гидроксида аммония. При этом образуется окрашенный раствор и аморфный осадок гидроксида металла коричневого цвета. Осадок растворен в азотной кислоте; добавление к раствору роданида аммония дает красное окрашивание. Аммиачный раствор доведен до $\text{pH} = 5$; добавление небольшого количества сульфата цинка и тетрароданомеркураата аммония приводит к образованию синего кристаллического осадка.

49. При действии на раствор соляной кислоты образуется белый осадок. При растворении этого осадка в гидроксиде аммония и подкислении раствора азотной кислотой выпадает белый творожистый осадок. При действии на солянокислый раствор серной кислотой образуется белый кристаллический осадок. После отделения осадка сульфата и добавления к раствору избытка гидроксида натрия образуется осадок и бесцветный раствор. При растворении осадка гидроксида металла в азотной кислоте и добавлении сульфида натрия получается желтый осадок. При подкислении щелочного раствора до $\text{pH} = 2$ и действии сероводородной воды образуется белый осадок.

50. При действии на раствор соляной кислоты образуется белый кристаллический осадок, который растворим в горячей воде; добавление к раствору иодида калия дает желтый кристаллический осадок. При действии на солянокислый раствор избытка щелочи образуется осадок гидроксидов металлов и окрашенный раствор. После обработки щелочного раствора концентрированной перекисью водорода и добавления хлорида бария образуется желтый осадок. Осадок гидроксидов растворен в азотной кислоте. Азотнокислый раствор обработан избытком гидроксида аммония. При этом образуется окрашенный раствор и осадок гидроксида металла коричневого цвета. При растворении осадка в азотной кислоте и добавлении кристаллического висмутата натрия образуется розовое окрашивание. При добавлении к аммиачному раствору диметилглиоксима образуется розовый осадок.

51. К пробе сточной воды добавили 2 н. раствор соляной кислоты, выпавший белый осадок отфильтровали. Осадок на фильтре обработали горячей водой, он не растворился, но под действием раствора аммиака почернел. Фильтрат нейтрализовали до $\text{pH} \approx 5$ и добавили раствор гексанитрокобальтата (III) натрия. Получили желтый осадок. Какие катионы присутствовали в пробе? Составьте схему анализа.

52. Дана проба сточной воды. При действии этой воды на пластину металлической меди образовалось блестящее пятно. К части сточной воды добавили соляной кислоты и выпал белый осадок. Под действием гидроксида аммония он почернел. После фильтрации белого осадка к части образовавшегося раствора добавили сульфат натрия и выпал белый осадок, другой частью раствора подействовали на медную пластину, образовалось блестящее пятно. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

53. Дана проба сточной воды. К части пробы добавили соляную кислоту, выпал белый осадок, растворимый в горячей воде. После фильтрации белого осадка к полученному раствору добавили некоторое количество щелочи, выпал белый осадок, который затем растворился в ее избытке. Часть полученного раствора подкислили до $\text{pH} \approx 5$ и добавили раствор алюминона, образовался красный осадок. К другой части подкисленного раствора добавили сульфид натрия, образовался белый осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

54. К отдельным пробам сточной воды добавили раствор соляной кислоты, осадок не выпал, добавили серной кислоты и этиловый спирт, осадок не выпал, добавили избыток щелочи, выпал белый осадок. Осадок отфильтровали. Полученный фильтрат подкислили до $\text{pH} \approx 2$ и добавили сульфид натрия, выпал белый осадок. Предыдущий осадок растворили в соляной кислоте, к полученному раствору добавили сульфид натрия, выпал желтый осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

55. Дана проба сточной воды. К части пробы добавили соляную кислоту, выпал осадок. После фильтрации осадок на фильтре промыли горячей водой. К полученному фильтрату добавили раствор иодида калия, при этом не обнаружили выпадения никакого осадка. К промытому горячей водой осадку на фильтре добавили концентрированный раствор гидроксида аммония. На фильтре осадок потемнел, а в полученном фильтрате после добавления соляной кислоты образовался белый осадок.

56. К фильтрату, полученному после добавления соляной кислоты к пробе сточной воды, добавили серной кислоты. При этом не обнаружили выпадения осадка, затем добавили этиловый спирт и перемешали при нагревании, образовался осадок белого цвета. Полученный осадок отфильтровали. Несколько капель фильтрата нанесли на медную пластину, на пластине образовалось светлое пятно. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

57. К части анализируемого раствора, имеющего $\text{pH} \approx 7$, добавили дигидроантимонат калия, образовался белый кристаллический осадок. К другой части раствора добавили 30 % пероксид водорода и гидроксид натрия до $\text{pH} = 11,5$. Полученную смесь нагрели до 80°C и

тщательно перемешали до прекращения выделения пузырьков газа. После этой операции раствор разделили на две части. К первой части добавили раствор серной кислоты и получили оранжево-красный раствор. К другой части раствора добавили сероводородную воду до $\text{pH} \approx 2$, образовался белый осадок. Какие катионы присутствовали в анализируемом растворе? Составьте схему анализа.

58. К пробе сточной воды добавили раствор соляной кислоты, выпал белый осадок. Осадок отфильтровали и обработали горячей водой, после чего он полностью растворился; при действии на полученный раствор иодидом калия образуется желтый кристаллический осадок. К фильтрату, полученному после отделения осадка, добавили избыток щелочи, выпал осадок, который отфильтровали, растворили в азотной кислоте и добавили концентрированный раствор гидроксида аммония, образовался ярко синий раствор без осадка. К фильтрату, полученному после удаления осадка, образовавшегося в щелочной среде, добавили соляной кислоты и ацетатный буфер до $\text{pH} \approx 5$, а затем - раствор алюминона. Образовался красный осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

59. К отдельной пробе раствора при $\text{pH} \approx 5$, добавили избыток раствора гексанитрокобальтата (III) натрия – выпал желтый осадок. При действии на исходный раствор гидроксидом аммония образуется осадок и ярко-синий раствор. После добавления гидроксида аммония осадок отфильтровали, а затем растворили в азотной кислоте при нагревании. К полученному раствору добавили гидроксид аммония и хлорид аммония до $\text{pH} \approx 9$, а затем добавили гидрофосфат натрия – выпал белый кристаллический осадок. Какие катионы присутствовали в растворе? Составьте схему анализа.

60. К отдельным пробам нейтральной сточной воды добавили следующие реагенты: реактив Несслера (щелочной раствор тетраиодомеркурата калия) – образовался оранжевый осадок. Другую пробу воды обработали соляной кислотой, осадок отфильтровали, а фильтрат обработали 30 % раствором пероксида водорода и гидроксида натрия до $\text{pH} = 11$ при нагревании и перемешивании до полного выделения газа. Образовавшийся осадок коричневого цвета отфильтровали и растворили в азотной кислоте при нагревании. К полученному раствору добавили роданид аммония – образовался красный раствор. К фильтрату, имевшему желтую окраску, после удаления коричневого осадка добавили 3 % раствор пероксида водорода, амиловый спирт и избыточное количество серной кислоты. После интенсивного перемешивания полученная смесь расслоилась на два жидких слоя, из которых верхний окрашен в синий цвет. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

4. Буферные растворы

Буферными называют растворы, способные поддерживать определенное значение pH при разбавлении, а также при добавлении некоторых количеств сильной кислоты или щелочи.

Различают следующие **кислые и основные буферные растворы**.

К кислым буферным растворам относятся:

1. **Смесь слабой кислоты и ее соли**, например, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCH}_3\text{COO}$ (уксусная кислота + ацетат натрия).

2. **Смесь средней и кислой соли или двух кислых солей слабой многоосновной кислоты**, например, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaHPO}_4$ или $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$. Анионы кислой соли реагируют подобно слабой кислоте в п. 1.

pH таких раствора вычисляется по уравнению

$$\text{pH} = \text{p}K_{d_i} + \lg \frac{C_c}{C_k},$$

C_c - концентрация соли, моль/л; C_k - концентрация кислоты, моль/л. В качестве соли в п. 2 принимают среднюю (Na_2CO_3 , Na_3PO_4) или менее кислую (Na_2HPO_4) соль. В качестве кислоты принимают собственно кислоту или более кислую (NaH_2PO_4 , NaHPO_4) соль.

$\text{p}K_{d_i}$ - отрицательный логарифм константы диссоциации слабой кислоты. Номер константы диссоциации выбирается по составу буферного раствора. Например, для $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ следует использовать $\text{p}K_{d_2}$ угольной кислоты, а для $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaHPO}_4$ - $\text{p}K_{d_3}$ для фосфорной кислоты.

3. **Кислые соли слабых многоосновных кислот**, например, NaHCO_3 :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{d1} + pK_{d2})$$

Основной буферный раствор образован *слабым основанием и его солью*, например, $NH_4OH + NH_4Cl$. pH основного буферного раствора вычисляется по уравнению:

$$pH = 14 - pOH = 14 - \left[pK_d + \lg \frac{C_c}{C_{осн}} \right]$$

где pK_d - отрицательный логарифм константы диссоциации слабого основания; C_c и $C_{осн}$ - концентрации соли и основания соответственно, моль/л.

Пример решения задачи

К 0,8 л 0,5 М раствора $HCOOH$ ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$) добавили 0,2 л 0,4 М раствора $NaOH$. Вычислить pH образовавшегося формиатного буфера.

Решение. Вычислить количество вещества $HCOOH$ и $NaOH$:

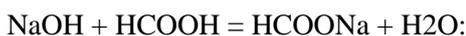
$$n_{(HCOOH)} = C_{M(HCOOH)} V_{(HCOOH)} = 0,5 \cdot 0,8 = 0,4 \text{ моль,}$$

$$n_{(NaOH)} = C_{M(NaOH)} V_{(NaOH)} = 0,4 \cdot 0,2 = 0,08 \text{ моль.}$$

Объем буферного раствора V равен:

$$V = V_{(HCOOH)} + V_{(NaOH)} = 0,8 + 0,2 = 1 \text{ л}$$

Определить количество вещества формиата натрия, образующегося по реакции:



$$n_{(HCOONa)} = n_{(NaOH)} = 0,08 \text{ моль.}$$

Найти молярную концентрацию формиата натрия в буферном растворе:

$$C_{M(HCOONa)} = \frac{n_{(HCOONa)}}{V} = \frac{0,08}{1} = 0,08 \text{ моль/л.}$$

Найти остаточное количество вещества муравьиной кислоты:

$$n_{(HCOOH)} = n_{(HCOOH)и} - n_{(HCOOH)р-ция} = 0,4 - 0,08 = 0,32 \text{ моль,}$$

$$n_{(HCOOH)р-ция} = n_{(NaOH)} = 0,08 \text{ моль}$$

и ее молярную концентрацию в буферном растворе

$$C_{M(HCOOH)} = \frac{n_{(HCOOH)}}{V} = \frac{0,32}{1} = 0,32 \text{ моль/л.}$$

Определить pH буферного раствора

$$pH = pK_{d(HCOOH)} + \lg \frac{C_{(HCOONa)}}{C_{(HCOOH)}} = -\lg 1,8 \cdot 10^{-4} + \lg \frac{0,08}{0,32} = 3,14.$$

Задачи для решения

1. К 200 мл 0,5 н. раствора уксусной кислоты добавили 10 мл 0,8 н. раствора едкого натра. Определить pH полученного раствора.
2. Рассчитать pH раствора, содержащего 1,5 моль/л ацетата натрия и 0,75 моль/л уксусной кислоты.
3. К 25 мл 2 % раствора гидроксида аммония плотностью $0,99 \text{ г/см}^3$ добавили 1,5 г хлорида аммония. Определить pH полученного раствора, если его плотность равна $1,01 \text{ г/см}^3$.
4. Как изменится pH в 0,1 н. растворе уксусной кислоты после добавления к нему кристаллического ацетата натрия до концентрации 0,1 моль/л?
5. Вычислить pH раствора, полученного смешиванием 100 мл 5 % раствора муравьиной кислоты плотностью $1,008 \text{ г/см}^3$ и 100 мл 7 % раствора формиата калия плотностью $1,01 \text{ г/см}^3$.

6. Рассчитать pH раствора, полученного смешиванием 10 м^3 2 % раствора едкого натра (плотность $1,021 \text{ г/см}^3$) и 15 м^3 5 % фосфорной кислоты (плотность $1,026 \text{ г/см}^3$).
7. К 5 л 5 % раствора гидроксида аммония плотностью $0,986 \text{ г/мл}$ добавили 10 л 3 % раствора серной кислоты плотностью $1,019 \text{ г/мл}$. Определить pH полученного раствора.
8. Определить pH, борно-натриевого буферного раствора, если концентрация H_3BO_3 15 %, NaH_2BO_3 10 %, а средняя плотность раствора $1,12 \text{ г/см}^3$.
9. Определить pH, фосфорно-натриевого буфера, если в 1 л раствора содержится 19,6 г фосфорной кислоты и 30 г дигидрофосфата натрия.
10. Рассчитать pH раствора, в 1 л которого содержится 12,5 г ацетата натрия и 17,5 г уксусной кислоты.
11. Каков pH аммиачно-хлоридного буфера, содержащего в 1 л 70 г гидроксида аммония и 26,7 г хлорида аммония?
12. Рассчитать pH смеси карбоната и гидрокарбоната калия с концентрацией по $0,02 \text{ моль/л}$.
13. Каково значение pH аммиачно-хлоридного буфера, содержащего в 1 л 70 г гидроксида аммония и 26,7 г хлорида аммония?
14. Как изменится pH CH_3COOH в $0,2 \text{ М}$ растворе, если к 100 мл этого раствора прибавили 30 мл $0,3 \text{ М}$ раствора ацетата натрия.
15. Вычислить pH раствора, полученного смешиванием 25 мл $0,2 \text{ М}$ CH_3COOH и 15 мл $0,1 \text{ М}$ CH_3COONa .
16. Как изменится pH 1 % раствора HCOOH , если к 230 мл этого раствора прибавить 540 мл раствора HCOOK концентрацией 0,5 %?
17. К 200 мл 0,5 н. раствора уксусной кислоты добавили 10 мл 0,8 н. раствора едкого натра. Определить pH полученного раствора.
18. К 25 мл 2 % раствора гидроксида аммония плотностью $0,99 \text{ г/см}^3$ добавили 1,5 г хлорида аммония. Определить pH полученного раствора, если его плотность равна $1,01 \text{ г/см}^3$.
19. Как изменится pH в 0,1 н. растворе уксусной кислоты после добавления к нему кристаллического ацетата натрия до концентрации $0,1 \text{ моль/л}$?
20. К 5 л 5 % раствора гидроксида аммония плотностью $0,986 \text{ г/мл}$ добавили 10 л 3 % раствора серной кислоты плотностью $1,019 \text{ г/мл}$. Определить pH полученного раствора.
21. К 25 мл 2 % раствора гидроксида аммония плотностью $0,99 \text{ г/см}^3$ добавили 1,5 г хлорида аммония. Определить pH полученного раствора, если его плотность равна $1,01 \text{ г/см}^3$.
22. Как изменится pH в 0,1 н. растворе уксусной кислоты после добавления к нему кристаллического ацетата натрия до концентрации $0,1 \text{ моль/л}$?
23. Вычислить pH раствора, полученного смешиванием 100 мл 5 % раствора муравьиной кислоты плотностью $1,008 \text{ г/см}^3$ и 100 мл 7 % раствора формиата калия плотностью $1,01 \text{ г/см}^3$.
24. Рассчитать pH раствора, полученного смешиванием 10 м^3 2 % раствора едкого натра (плотность $1,021 \text{ г/см}^3$) и 15 м^3 5 % фосфорной кислоты (плотность $1,026 \text{ г/см}^3$).
25. К 5 л 5 % раствора гидроксида аммония плотностью $0,986 \text{ г/мл}$ добавили 10 л 3 % раствора серной кислоты плотностью $1,019 \text{ г/мл}$. Определить pH полученного раствора.
26. Определить pH, борно-натриевого буферного раствора, если концентрация H_3BO_3 15 %, NaH_2BO_3 10 %, а средняя плотность раствора $1,12 \text{ г/см}^3$.
27. Определить pH, фосфорно-натриевого буфера, если в 1 л раствора содержится 19,6 г фосфорной кислоты и 30 г дигидрофосфата натрия.
28. Рассчитать pH раствора, в 1 л которого содержится 12,5 г ацетата натрия и 17,5 г уксусной кислоты.
29. Каков pH аммиачно-хлоридного буфера, содержащего в 1 л 70 г гидроксида аммония и 26,7 г хлорида аммония?
30. Рассчитать pH смеси карбоната и гидрокарбоната калия с концентрацией по $0,02 \text{ моль/л}$.

5. Равновесия в насыщенных растворах. Расчет растворимости.

Насыщенным называют раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества. Концентрацию насыщенного называют растворимостью и обозначают S . Растворимость зависит от температуры и состава раствора. Равновесие между солью, состоящей из катионов

металла Me_{aq}^{z+} и анионов кислотного остатка An_{aq}^{z-} , и ее насыщенным раствором описывается уравнением:

$$Me_xAn_{y,s} = xMe_{aq}^{y+} + yAn_{aq}^{x-}.$$

Константу данного равновесия называют произведением растворимости соли и обозначают L . Согласно закону действующих масс:

$$L = [Me_{aq}^{y+}]^x [An_{aq}^{x-}]^y$$

Значения произведений растворимости обычно берут в справочной литературе.

5.1 Растворимость в бинарной системе соль - вода

Растворимость соли соответствует ее концентрации в насыщенном растворе, т.е. $S = [Me_xAn_y]$. Согласно уравнению растворимости: $Me_xAn_{y,s} = xMe_{aq}^{y+} + yAn_{aq}^{x-}$, при растворении 1 моль соли образуется x моль катионов металла и y моль анионов кислотного остатка: $[Me_{aq}^{y+}] = x \cdot S$ и $[An_{aq}^{x-}] = yS$. Уравнение закона действующих масс можно записать в следующем виде:

$$L = (xS)^x (yS)^y = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y},$$

из которого следует уравнение расчета растворимости:

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{L}{x^x y^y}}.$$

Пример. Рассчитать растворимость Ag_2SO_4 в воде при $25^\circ C$

Решение. I. Вычисление растворимости сульфата серебра в воде

1. Составить уравнение диссоциации Ag_2SO_4 , отвечающее равновесному растворению соли: $Ag_2SO_{4(s)} = 2Ag_{(aq)}^+ + SO_{4(aq)}^{2-}$, согласно которому $[Ag^+] = 2S$; $[SO_4^{2-}] = S$.

2. Составить уравнение произведения растворимости Ag_2SO_4 :

$$L_{Ag_2SO_4} = [Ag^+]^2 \gamma_{\pm} [SO_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3.$$

3. Вычислить значение растворимости Ag_2SO_4

$$S^0 = \sqrt[3]{\frac{L}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,24 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0,0145 \text{ моль/кг.}$$

Растворимость в многокомпонентной системе с одноименными ионами

В этом случае раствор содержит, помимо трудно растворимой соли, другой сильный электролит, как правило, хорошо растворимую соль, имеющий в своем составе одноименные с составом осадка ионы, например: $BaSO_4 - Na_2SO_4$ или $AgCl - AgNO_3$.

В этом случае при составлении уравнения закона действующих масс следует учитывать, что концентрация катиона или аниона может складываться из нескольких источников.

В присутствии одноименного аниона $Me_xAn_y - M_xAn_z$ уравнение закона действующих масс

$$L = [Me_{aq}^{y+}]^x [An_{aq}^{x-}]^y = (xS)^x (yS + zC_{M_xAn_z})^y.$$

Например, уравнение закона действующих масс для системы $BaSO_4 - Al_2(SO_4)_3$:

$$L_{BaSO_4} = [Ba_{aq}^{2+}] [SO_{4,aq}^{2-}] = S(S + 3C_{Al_2(SO_4)_3}).$$

В присутствии одноименного катиона $Me_xAn_y - Me_zAn_y$

$$L = [Me_{aq}^{y+}]^x [An_{aq}^{x-}]^y = (xS + zC_{M_xAn_z})^x (yS)^y.$$

Например, уравнение закона действующих масс для системы $BaSO_4 - BaCl_2$:

$$L_{BaSO_4} = [Ba_{aq}^{2+}] [SO_{4,aq}^{2-}] = (S + C_{BaCl_2}) \cdot S.$$

В обоих случаях приходится решать степенное уравнение второго или более высокого порядка.

Пример. Вычислить растворимость сульфата серебра в растворе сульфата натрия концентрацией 0,1 моль/кг, если растворимость сульфата серебра в воде составляет 0,0228 моль/кг.

Решение. В уравнении произведения растворимости сульфата серебра концентрация сульфат-ионов будет суммой растворимости сульфата серебра в присутствии сульфата натрия (S) и концентрации Na_2SO_4

$$L_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 \gamma_{\pm} [\text{SO}_4^{2-}] = (2S)^2 (S + C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) = (4S^3 + 4S^2 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}).$$

Вычислить растворимость сульфата серебра в присутствии сульфата натрия, пренебрегая $4S^3$ как бесконечно малой величиной:

$$S = \sqrt{\frac{L_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}}{4C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}} = \sqrt{\frac{1,24 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 0,1}} = 0,0157 \text{ моль/кг}.$$

Полученное значение растворимости сульфата серебра в присутствии одноименного иона (0,0157 моль/кг) меньше найденное для бинарной системы сульфат серебра – вода (0,0228 моль/кг). В присутствии одноименного иона растворимость малорастворимого соединения должна уменьшаться, что согласуется с полученными расчетными данными.

Задачи для решения

Вычислить растворимость предложенного малорастворимого соединения в воде и в присутствии одноименного иона при 25°C.

№	Осадок	Одноименный ион		L
		вещество	концентрация	
1.	Ag_2CrO_4	AgNO_3	90 мг/л	$4,7 \cdot 10^{-12}$
2.	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	FeCl_3	9 мг/л	$6,3 \cdot 10^{-38}$
3.	$\text{Be}(\text{OH})_2$	КОН	0,1 мг/л	$6,3 \cdot 10^{-22}$
4.	AgBr	AgNO_3	0,01 мг/л	$4,8 \cdot 10^{-13}$
5.	BaCrO_4	K_2CrO_4	0,001 н.	$1,2 \cdot 10^{-10}$
6.	BaSO_4	BaCl_2	1 мг/л	$1,0 \cdot 10^{-10}$
7.	CaHPO_4	CaCl_2	0,01 г/л	$1,4 \cdot 10^{-6}$
8.	CaSO_4	K_2SO_4	0,02 г/л	$1,7 \cdot 10^{-5}$
9.	CdS	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,1 мг/л	$7,9 \cdot 10^{-27}$
10.	SrSO_4	Na_2SO_4	1 мг/л	$3,2 \cdot 10^{-7}$
11.	CuI	KI	1 мг/л	$1,1 \cdot 10^{-12}$
12.	CuS	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 мг/л	$6,3 \cdot 10^{-36}$
13.	FeS	FeSO_4	1 мг/л	$5 \cdot 10^{-18}$
14.	LaF_3	NaF	20 мг/л	$5 \cdot 10^{-14}$
15.	AgCl	NaCl	1 мг/л	$1,73 \cdot 10^{-10}$
16.	PbBr_2	KBr	0,03 н.	$4,5 \cdot 10^{-6}$
17.	PbS	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,9 мг/л	$6,2 \cdot 10^{-28}$
18.	PbSO_4	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,005 М.	$1,3 \cdot 10^{-8}$
19.	SnS	Na_2S	0,0005 н.	$1 \cdot 10^{-25}$
20.	ZnS	ZnCl_2	9 мг/л	$1,9 \cdot 10^{-22}$
21.	Ag_2CrO_4	Na_2CrO_4	90 мг/л	$4,7 \cdot 10^{-12}$
22.	AgBr	KBr	0,01 мг/л	$4,8 \cdot 10^{-13}$
23.	CaSO_4	CaCl_2	0,02 г/л	$1,7 \cdot 10^{-5}$
24.	BaCrO_4	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,001 н.	$1,2 \cdot 10^{-10}$
25.	PbBr_2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,9 мг/л	$4,5 \cdot 10^{-6}$
26.	SrSO_4	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	5 мг/л	$3,2 \cdot 10^{-7}$
27.	LaF_3	LaCl_3	50 мг/л	$5 \cdot 10^{-14}$
28.	SnS	SnCl_2	0,0005 н.	$1 \cdot 10^{-25}$
29.	ZnS	Na_2S	9 мг/л	$1,9 \cdot 10^{-22}$
30.	FeS	Na_2S	9 мг/л	$5 \cdot 10^{-18}$

5.2 Влияние кислотности среды на растворимость осадков

Растворимость осадка труднорастворимой соли слабой кислоты зависит от pH раствора из-за частичного или даже полного ее растворения в более сильной кислоте.

Для соли слабой одноосновной кислоты взаимодействие с сильной кислотой протекает по уравнению:



Растворимости соли Me_xR_y соответствует уравнение $\text{Me}_x\text{R}_y = x\text{Me}_{aq}^{y+} + y\text{R}_{aq}^{x-}$, для которого произведение растворимости

$$L_{\text{MeR}_y} = [\text{Me}_{aq}^{y+}]^x [\text{R}_{aq}^{x-}]^y.$$

Если за растворимость принять концентрацию катионов металла, то

$$S = [\text{Me}_{aq}^{y+}] = \sqrt[x]{\frac{L}{[\text{R}_{aq}^{x-}]^y}}.$$

$$[\text{R}_{aq}^-] = \alpha C_{\text{HR}}$$

Для слабой одноосновной кислоты $[\text{R}_{aq}^-]$ вычисляется по уравнениям:

$$[\text{R}_{aq}^-] = C_{\text{HR}} \frac{K_d}{[\text{H}_{aq}^+] + K_d} \text{ при } [\text{H}_{aq}^+] \approx K_d;$$

$$[\text{R}_{aq}^-] = C_{\text{HR}} \frac{K_d}{[\text{H}_{aq}^+]} \text{ при } [\text{H}_{aq}^+] \gg K_d.$$

Для слабой двухосновной кислоты типа H_2R

$$[\text{R}_{aq}^{2-}] = C_{\text{HR}} \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}_{aq}^+]^2 + K_{d1} [\text{H}_{aq}^+] + K_{d1} K_{d2}} \text{ при } [\text{H}_{aq}^+] \approx K_{d1};$$

$$[\text{R}_{aq}^{2-}] = C_{\text{HR}} \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}_{aq}^+]^2} \text{ при } [\text{H}_{aq}^+] \gg K_{d1}.$$

Примеры решения задач

Пример 1. Во сколько раз растворимость фторида бария в 0,01 М растворе соляной кислоты больше растворимости в чистой воде? $L_{\text{BaF}_2} = 1,73 \cdot 10^{-6}$, $K_d^{\text{HF}} = 7,4 \cdot 10^{-4}$.

Решение. 1. Составить уравнение растворимости фторида бария: $\text{BaF}_2 = \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}_{aq}^-$, из которого следует, что $[\text{Ba}^{2+}] = S$; $[\text{F}^-] = 2S \approx C_{\text{HF}}$.

2. Выразить концентрацию фторидных ионов с учетом кислотности раствора:

$$[\text{F}_{aq}^-] = C_{\text{HF}} \alpha = C_{\text{HF}} \frac{K_d^{\text{HF}}}{[\text{H}_{aq}^+] + K_d^{\text{HF}}} = 2S \frac{7,4 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 0,069 \cdot 2S = 0,138S$$

3. Составить уравнение произведения растворимости:

$$L_{\text{BaF}_2} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2.$$

4. Вычислить растворимость соли в воде

$$L_{\text{BaF}_2} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3;$$

$$S_{\text{BaF}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt[3]{\frac{L}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,73 \cdot 10^{-6}}{4}} = 7,56 \cdot 10^{-3}.$$

5. Вычислить растворимость соли в присутствии соляной кислоты

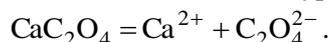
$$L_{\text{BaF}_2} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = S \cdot (0,138S)^2 = 0,019S^3$$

$$S_{\text{BaF}_2}^{\text{HCl}} = \sqrt[3]{\frac{L}{0,019}} = \sqrt[3]{\frac{1,73 \cdot 10^{-6}}{0,019}} = 0,045.$$

$$6. \frac{S_{\text{BaF}_2}^{\text{HCl}}}{S_{\text{BaF}_2}^{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,045}{7,56 \cdot 10^{-3}} = 6.$$

Пример 2. Во сколько раз растворимость оксалата кальция в растворе с $\text{pH} = 3,3$ больше его растворимости в воде? $L_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$; $K_{d_1}^{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{d_2}^{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5,1 \cdot 10^{-5}$.

Решение. 1. Составить уравнение растворимости оксалата кальция:



2. Из уравнения растворимости следует, что $[\text{Ca}^{2+}] = S$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S \approx C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$.

3. Вычислить концентрацию катионов водорода в растворе

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,3} = 5 \cdot 10^{-4}.$$

4. Выразить концентрацию оксалат-ионов с учетом кислотности раствора

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \frac{K_{d_1}^{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} K_{d_2}^{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{[\text{H}^+]^2 + K_{d_1}^{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} [\text{H}^+] + K_{d_1}^{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} K_{d_2}^{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} =$$

$$= S \frac{5,6 \cdot 10^2 \cdot 5,1 \cdot 10^{-5}}{(5 \cdot 10^{-4})^2 + 5,6 \cdot 10^2 \cdot 5 \cdot 10^{-4} + 5,6 \cdot 10^2 \cdot 5,1 \cdot 10^{-5}} = 0,091S.$$

5. Составить уравнение произведения растворимости оксалата кальция

$$L = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

6. Вычислить растворимость оксалата кальция в воде

$$S = \sqrt{L} = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг}.$$

7. Вычислить растворимость оксалата кальция в растворе с $\text{pH} = 3,3$

$$L = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S \cdot 0,091S = 0,091S^2;$$

$$S = \sqrt{\frac{L}{0,091}} = \sqrt{\frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,091}} = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}.$$

8. Растворимость в кислом растворе в 3.3 раза больше, чем в воде.

Задачи для решения

Вычислить растворимость осадка в воде и в кислом растворе при 25°C

№	Осадок	L	Константа диссоциации		Кислотность раствора	
			1	2	вещество	концентрация
31.	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	HNO_3	$\text{pH} = 4,4$
32.	Ag_2CO_3	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	HNO_3	$\text{pH} = 5,2$
33.	AgCNS	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	-	HNO_3	0,03 моль/л
34.	BaSO_3	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	HNO_3	0,01 моль/л
35.	CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	HCl	0,03 моль/л
36.	CaCO_3	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	HCl	$\text{pH} = 5,3$
37.	CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	-	HCl	0,01 моль/л
38.	MnCO_3	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	HNO_3	$\text{pH} = 5,2$
39.	CdCO_3	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	HNO_3	$\text{pH} = 3$
40.	LaF_3	$5,0 \cdot 10^{-14}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	-	HNO_3	0,02 моль/л
41.	PbCO_3	$7,5 \cdot 10^{-14}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	HNO_3	$\text{pH} = 2$
42.	AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	-	HNO_3	0,01 моль/л
43.	BaCO_3	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	HCl	$\text{pH} = 4,5$
44.	BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	HCl	0,01 моль/л
45.	CaSO_3	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	HCl	0,015 моль/л
46.	CdC_2O_4	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	HNO_3	$\text{pH} = 5,6$
47.	CoCO_3	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	HNO_3	$\text{pH} = 4,1$
48.	CuCNS	$4,8 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	-	HCl	$\text{pH} = 3,1$
49.	CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	HCl	$\text{pH} = 4,7$

50.	FeCO ₃	1,9·10 ⁻²²	4,45·10 ⁻⁷	4,69·10 ⁻¹¹	HCl	pH = 3,6
-----	-------------------	-----------------------	-----------------------	------------------------	-----	----------

6. Весовой (гравиметрический) анализ

Краткие теоретические сведения

Гравиметрический метод количественного анализа (весовой анализ) основан на точном измерении массы анализируемого вещества или компонента смеси, выделенных в химически чистом виде, или в виде химических соединений точно известного состава.

В методе осаждения определяемый компонент количественно осаждают химическими способами в виде малорастворимого химического соединения постоянного состава.

Расчет массы навески ведут по уравнению

$$m_{\text{н}} = m_{\text{в.ф.}} \frac{100F}{\omega}$$

Масса полученной весовой формы $m_{\text{в.ф.}}$ при взвешивании на аналитических весах не должна превышать относительную ошибку метода $\pm 0,2\%$. Для кристаллических осадков масса весовой формы не менее 0,5 г, для аморфных осадков – не менее 0,1 г.

Объем раствора осадителя вычисляется по уравнению:

$$V_{\text{ос}} = 1,5 \frac{m_{\text{н}} F}{dC} 100,$$

где $V_{\text{ос}}$ – объем осадителя, мл; 1,5 – эмпирический коэффициент избытка осадителя относительно теоретически рассчитанного, например, по уравнению реакции осаждения; C – концентрация раствора осадителя, %; d – плотность раствора осадителя, г/см³; $m_{\text{н}}$ – масса навески анализируемого вещества, г.

Расчет результатов весового анализа выполняют при помощи уравнения:

$$\omega = \frac{m_{\text{в.ф.}} F}{m_{\text{н}}} 100\%$$

ω – содержание анализируемого вещества, %; $m_{\text{в.ф.}}$ – масса весовой формы, г; F – гравиметрический (аналитический) фактор; $m_{\text{н}}$ – масса навески анализируемого вещества, г.

F – гравиметрический (аналитический) фактор:

$$F = \frac{zM_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в.ф.}}}$$

где $M_{\text{в-ва}}$ – молярная масса определяемого элемента; z – индекс при определяемом элементе в химической формуле весовой формы; $M_{\text{в.ф.}}$ – молярная масса весовой формы.

Пример решения задач

Задача. При анализе технических алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ навеску 2,6710 г растворили в 200 мл воды и осадили сульфат бария из 20 мл полученного раствора. Сколько процентов алюминия содержится в препарате, если масса полученного осадка BaSO_4 0,2680 г?

Решение. 1. Найдем число моль серы в 0,2680 г BaSO_4 , учитывая, что 1 моль BaSO_4 содержит 1 моль S:

$$n_{\text{S}} = \frac{m_{\text{BaSO}_4}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{0,2680}{233} = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

2. Число молей S в 200 мл раствора $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ равно

$$\frac{1,15 \cdot 10^{-3} \cdot 200}{20} = 0,0115 \text{ моль.}$$

3. В одном моле $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ на 1 моль Al приходится 2 моль S, следовательно:

$$n_{\text{Al}} = 0,5n_{\text{S}} = 0,5 \cdot 0,0115 = 0,0058 \text{ моль;}$$

$$m_{\text{Al}} = n_{\text{Al}} M_{\text{Al}} = 0,0058 \cdot 27 = 0,156 \text{ г.}$$

$$4. \omega_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}}}{m_{\text{KAl(SO}_4)_2}} \cdot 100\% = \frac{0,156}{2,671} \cdot 100 = 5,8\% .$$

Задачи для решения

1. Из аликвотной части объемом 50 мл раствора сульфата алюминия осадил сульфат-ион в виде сульфата бария; масса которого составила 0,2640 г. Вычислить концентрацию сульфата алюминия в г/л и в моль/л.

2. Из навески чугуновых стружек массой 2,851 г после соответствующей обработки получено 0,0824 г оксида кремния. Вычислить массовую долю кремния в чугуне.

3. При анализе навески апатита массой 0,1112 г получено 0,9926 г сухого осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Вычислить массовую долю P_2O_5 в апатите.

4. Из навески известняка массой 0,5210 г, после растворения её, соответствующих осадков и прокаливания, получено 0,2218 г CaO и 0,0146 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовую долю карбонатов кальция и магния в известняке.

5. Из навески 0,8325 г латуни, состоящей из меди, олова и цинка, при анализе было получено 0,6728 г CuCNS и 0,0423 г SnO_2 . Вычислить процентный состав латуни.

6. В навеске 0,1341 г сильвинита определяли содержание калия осаднением его в форме KClO_4 , масса которого составила 0,2206 г. Вычислить массовую долю хлорида калия в сильвините.

7. При анализе сурьмяного блеска Sb_2S_3 была взята навеска массой 0,1872 г. Вся сера была переведена в сульфат-ион, который осадил в виде BaSO_4 , масса которого оказалась равной 0,3243 г. Вычислить массовую долю Sb_2S_3 в руде.

8. При анализе навески 0,4620 г пирита получено 1,774 г сульфата бария. При параллельном анализе второй навески 0,4224 г получено 1,6170 г сульфата бария. Каково среднее содержание серы в пирите?

9. Навеску цемента массой 1,8610 г растворили и осадил кальций. Из 250 мл полученного фильтрата отобрали аликвоту объемом 100 мл и осадил MgNH_4PO_4 . После прокаливания получили весовую форму $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, масса которой была равна 0,2516 г. Вычислить массовую долю оксида магния в цементе.

10. При определении содержания оксида алюминия в железной руде осаднением AlPO_4 вместе с алюминием осаждаются фосфаты титана $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_9$ и циркония ZrP_2O_7 . Вычислить процентное содержание оксида алюминия в руде, если из навески руды массой 0,2430 г получили осадок фосфатов алюминия, титана и циркония общей массой 0,2512 г, а при дальнейшем анализе руды в ней было найдено 2,40 % титана и 0,050 % циркония.

11. При анализе навески фосфорита массой 0,2140 г получено 0,1536 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовую долю P_2O_5 в фосфорите.

12. Навеску стали массой 1,0860 г растворили и осадил диметилглиоксимат никеля $(\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4)$, масса которого составила 0,2136 г. Вычислить массовую долю никеля в стали.

13. Для анализа содержания сульфата алюминия взяли 50 мл раствора и осадил сульфат-ион в виде BaSO_4 , масса которого равна 0,2640 г. Вычислить концентрацию, выраженную в г/л а) сульфат-иона и б) сульфата алюминия, считая на водную соль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

14. Из 100 мл раствора бромид натрия осадил бром в виде AgBr . После высушивания вес осадка был равен 0,2510 г. Вычислить концентрацию NaBr, выраженную в г/л.

15. В растворе, приготовленном из железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ двухвалентное железо окислили азотной кислотой до трехвалентного и затем осадил в виде гидроксида и прокалели. Вес прокаленного осадка Fe_2O_3 оказался равным 0,2662 г. Написать уравнения реакций и вычислить массу в первоначальном растворе: а) Fe^{2+} и б) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

16. Вычислить массовую долю Na_2O в силикате, если при анализе навески силиката массой 0,6805 г было получено 0,1455 г цинкуранилацетата натрия $(\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$.

17. Для анализа чугуна на содержание в нем серы взяли навеску в 5,904 г и обработали ее следующим образом: растворили в соляной кислоте, выделившийся из сульфида железа H_2S отогнали и поглотили раствором соли кадмия, затем CdS обработали избытком раствора CuSO_4 и полученный осадок CuS прокалели. При этом было получено 0,0732 г прокаленного осадка CuO . Вычислить массовую долю серы в чугуне.

18. Из навески цемента 1,5000 г получили прокаленный осадок $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ массой 0,2105 г. Сколько процентов MgO содержится в цементе?

19. Осадок, содержащий SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , обработали смесью плавиковой и серной кислот для удаления SiO_2 ; при этом осадок потерял в весе 0,2607 г. Написать уравнение реакции и вычислить количество кремния в первоначальном осадке.

20. В навеске 0,1341 г хлорида калия, загрязненного хлоридом натрия, определяли содержание калия осаждением в виде KClO_4 , масса которого оказалась равной 0,2206 г. Вычислить массовую долю KCl в исследуемом образце.

21. Из 100,0 мл раствора, содержащего хлориды калия и натрия, весь хлор осадил в форме хлорида серебра, масса которого после высушивания составила 0,1562 г. Вычислить массовую концентрацию (г/л) и массовую долю хлорид-иона в растворе, если его плотность равна 1 г/см^3 .

22. Из 50,0 мл раствора, содержащего бромид калия, весь бром осадил в форме бромида серебра, масса которого после высушивания составила 0,2510 г. Вычислить массовую концентрацию (г/л) и массовую долю бромида калия в растворе, если его плотность равна 1 г/см^3 .

23. Пробу раствора содержащего сульфат железа (II) объемом 10,0 мл, обработали при нагревании азотной кислотой, после чего осадил железо в виде гидроксида, прокалили и получили массу оксида железа (III) равную 0,3288 г. Вычислить массовую долю и молярную концентрацию сульфата железа в пробе раствора, считая его плотность равной 1 г/см^3 .

24. В растворе, приготовленном из железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, двухвалентное железо окислили до трехвалентного и затем осадил в виде гидроксида и прокалили. Масса прокаленного остатка составила 0,2622 г. Вычислить массу медного купороса в пробе раствора.

25. Для анализа раствора сульфата алюминия взяли 50 мл этого раствора и осадил сульфат-ион в виде сульфата бария, масса которого составила 0,2640 г. Вычислить массовую концентрацию (г/л) сульфат-иона и соли состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

26. Раствор иодида калия обработали для осаждения иода хлоридом палладия. Осадок PdI_2 прокалили в токе водорода, и он восстановился до металлического палладия. Вычислить массу иодида калия в растворе, если масса палладия составила 0,2345 г.

27. Вычислить массовую долю оксида натрия в силикате, если при анализе навески силиката массой 0,6805 г было получено 0,1455 г цинкуранилацетата натрия $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

28. Вычислить массовую долю фосфора и оксида фосфора в апатите, если при анализе навески апатита массой 0,1112 г было получено 0,9926 г осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

29. Вычислить массовую долю меди, цинка и олова в образце латуни, если при анализе навески этого сплава массой 0,8325 г было получено 0,6728 г CuSCN и 0,0423 г SnO_2 .

30. Вычислить массовую долю карбоната кальция и карбоната магния в пробе известняка, если из навески массой 0,5210 г было получено 0,2218 г CaO и 0,0146 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

7. Объемный (титриметрический) анализ

Краткие теоретические сведения

Объемным анализом называют группу методов, основанных на измерении объема раствора с известной концентрацией, который необходимо добавить к пробе для протекания аналитической реакции в соответствии со стехиометрическим уравнением. Добавляемый реагент называют титрантом, а его раствор с заданной концентрацией – титрованным раствором. Для анализа с помощью мерной пипетки отбирают от растворенной пробы точный объем, называемый аликвотным. Задача состоит в определении эквивалентной точки – состояния системы, в котором полностью, в эквивалентных соотношениях, прореагировали определяемый элемент и титрант. Эту задачу решают путем титрования – добавления по каплям к аликвоте пробы раствора титранта. Первая избыточная капля титранта вызывает изменение окраски индикатора или физико-химических свойств раствора (электропроводности, электродного потенциала и т.п.), по которому определяют эквивалентную точку. Соответствующий ей объем титранта называют эквивалентным.

В точке эквивалентности выполняется соотношение, называемое законом эквивалентности для растворов:

$$\frac{C_N}{V_a} = \frac{C_T}{V_E}$$

где C_N – нормальная концентрация раствора пробы, экв/л; V_a – объем пробы, взятый для титрования (аликвота), мл; C_T – нормальная концентрация раствора титранта, экв/л; V_E – эквивалентный объем титранта, мл.

Пользуясь законом эквивалентов рассчитывают концентрацию вещества в пробе раствора по данным о концентрации титранта, его эквивалентного объема и объема аликвоты.

При использовании метода комплексонометрии при расчете результатов по формуле используют не нормальные, а молярные концентрации

Примеры решения задач

Задача 1. Навеску 0,5251 г технического гидроксида калия растворили в мерной колбе емкостью 100 мл. На титрование 20 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 18,0 мл 0,1000 н. HCl. Вычислить процентное содержание KOH в образце

Решение. 1. По формуле (2) рассчитаем концентрацию 100 мл раствора гидроксида калия:

$$C_{\text{KOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_a} = \frac{0,1 \cdot 18}{20} = 0,09 \text{ экв/л.}$$

2. Для гидроксида калия число обменных эквивалентов равно 1, следовательно $C_N = C_M = 0,09$ моль/л.

3. Определим количество вещества гидроксида калия в 100 мл раствора:

$$n_{\text{KOH}} = C_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} = 0,09 \cdot 0,1 = 0,009 \text{ моль.}$$

4. найдем массу гидроксида калия:

$$m_{\text{KOH}} = n_{\text{KOH}} M_{\text{KOH}} = 0,009 \cdot 56 = 0,504 \text{ г.}$$

5. Рассчитаем массовую долю чистого KOH в техническом продукте:

$$\omega_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}^{\text{чист}}}{m_{\text{KOH}}^{\text{тех}}} 100\% = \frac{0,504}{0,5251} 100 = 96\%$$

Задача 2. Вычислить молярность раствора серной кислоты, если на титрование 20,00 мл его израсходовано 19,20 мл 0,1 н. гидроксида натрия.

Решение. 1. По формуле (2) рассчитаем нормальную концентрацию раствора серной кислоты:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_a} = \frac{0,1 \cdot 19,2}{20} = 0,096 \text{ экв/л.}$$

2. Для серной кислоты число обменных эквивалентов равно 2, следовательно $C_M = 0,5 C_N = 0,048$ моль/л.

Задачи для решения

1. Какова молярная концентрация серной кислоты, если на титрование 0,4519 г буры $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ израсходовали 16,43 мл этого раствора?

2. Из 6,2270 г буры $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ приготовили 250 мл раствора. На титрование аликвоты 25 мл этого раствора израсходовали 24,17 мл соляной кислоты. Определить нормальную концентрацию растворов буры и соляной кислоты.

3. Для нейтрализации 20 мл 0,2215 н. раствора соляной кислоты требуется 21,4 мл раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. На нейтрализацию 25 мл уксусной кислоты требуется 22,55 мл раствора гидроксида бария. Вычислить нормальную концентрацию уксусной кислоты.

4. Рассчитать процентное содержание карбоната натрия в растворе с плотностью 1,05 г/см³, если на титрование аликвоты 20 мл по метиловому оранжевому израсходовали 33,45 мл 0,57 н. раствора соляной кислоты.

5. Рассчитать концентрацию серной кислоты в г/л, если на титрование аликвоты 10 мл израсходовали 20,60 мл 1,01 н. раствора едкого натра.

6. Навеску массой 0,5 г смеси карбонатов натрия и калия растворили в мерной колбе на 100 мл. На нейтрализацию аликвоты объемом 10 мл по метиловому оранжевому израсходовали 3,95 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты. Вычислить процентное содержание карбоната натрия в смеси.

7. Навеску массой 4,0 г нитрата аммония растворили в мерной колбе на 500 мл. К аликвоте 25 мл добавили 10 мл раствора формалина. На титрование азотной кислоты, выделившейся при взаимодействии нитрата аммония с формалином, израсходовали 24,25 мл 0,1 н.

- раствора едкого натра. Влажность нитрата аммония 2,2 %. Вычислить процентное содержание NH_4NO_3 и азота в нитрате аммония в пересчёте на сухое вещество.
8. На титрование аликвоты ортофосфорной кислоты объёмом 10 мл израсходовали 8,2 мл 0,1 н. раствора щёлочи. Вычислить молярную концентрацию кислоты в пробе, если титрование вели до перехода окраски фенолфталеина из бесцветной в малиновую.
9. На титрование аликвоты серной кислоты объёмом 10 мл израсходовали 13,4 мл 0,1 н. раствора щёлочи. Вычислить молярную концентрацию кислоты.
10. На титрование аликвоты гидроксида бария объёмом 10 мл израсходовали 24,6 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. Вычислить молярную концентрацию $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
11. На титрование аликвоты раствора карбоната натрия объёмом 10 мл израсходовали 14,2 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. Вычислить нормальную и молярную концентрации карбоната натрия, если титрование вели до обесцвечивания розовой окраски фенолфталеина.
12. На титрование аликвоты раствора сульфата никеля (II) объёмом 10 мл израсходовали 12,4 мл 0,05 М раствора трилона Б. Вычислить нормальную концентрацию сульфата никеля.
13. Сколько миллилитров раствора трилона Б с концентрацией 0,05 М будет израсходовано на титрование аликвоты объёмом 10 мл раствора с концентрацией по сульфату цинка 0,14 н. и по хлориду меди (II) 0,08 М?
14. Какая масса карбоната натрия (мг) содержится в растворе, если на его нейтрализацию до угольной кислоты расходуется 23,0 мл раствора соляной кислоты концентрацией 0,1020 экв./л?
15. Вычислить массовую долю оксида азота (V) в азотной кислоте, если на титрование пробы HNO_3 массой 2,0500 г затрачено 22,7 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1 экв./л
16. На титрование навески концентрированной соляной кислоты массой 3,2040 г расходуется 33,05 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 1,010 экв./л. Вычислить массовую долю соляной кислоты в растворе. Удовлетворяет ли полученное значение ГОСТ, согласно которому содержание HCl в товарной соляной кислоте должно быть 35-38 %?
17. Для определения свободного P_2O_5 в суперфосфате его навеску массой 10,00 г взболтали с водой, отфильтровали и довели дистиллированной водой до 500 мл. От полученного раствора была отобрана аликвота 50 мл. На титрование аликвоты с метиловым оранжевым пошло 16,2 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1002 экв./л. Вычислить массовую долю свободного оксида фосфора (V) в суперфосфате.
18. Вычислить массовую долю серной кислоты в растворе, если на титрование аликвоты 10 мл расходуется 20,60 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 1,010 экв./л. При расчете плотность раствора кислоты принять равной 1 г/см^3 .
19. Исследуемое вещество может быть либо гидроксид калия либо гидроксид натрия. Для нейтрализации 1,10 г этого вещества потребовалось 31,4 мл раствора соляной кислоты концентрацией 0,860 экв./л. Определить эквивалентную массу щелочи и установить, гидроксид какого металла содержался в пробе. Вычислить массовую долю примесей в реактиве, считая, что они с соляной кислотой не взаимодействуют.
20. На нейтрализацию 0,2000 г одноосновной органической кислоты потребовалось 31,7 мл раствора гидроксида калия концентрацией 0,1000 экв./л. Вычислить эквивалентную массу кислоты и предложить ее формулу.
21. Вычислить нормальную концентрацию раствора кислоты, если на титрование 0,1946 г химически чистого карбоната натрия требуется 20,45 мл этого раствора.
22. Вычислить молярную концентрацию раствора серной кислоты, если для титрования 0,4519 г буры ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) требуется 16,43 мл этого раствора.
23. Вычислить массовую концентрацию (г/л) соляной кислоты, если на титрование 0,2147 г карбоната натрия расходуется 22,26 мл этого раствора.
24. Какая масса гидроксида натрия содержится в растворе, если на его нейтрализацию расходуется 20,00 мл 0,2210 М раствора серной кислоты?
25. Какая масса соляной кислоты содержится в растворе, если на его нейтрализацию расходуется 22,00 мл 0,1140 М раствора карбоната натрия?
26. Какая масса гидроксида бария содержится в растворе, если на его нейтрализацию расходуется 20,00 мл 0,1245 н. раствора соляной кислоты?
27. Вычислить массовую долю соды в растворе плотностью $1,050 \text{ г/см}^3$, если на титрование его аликвоты объёмом 20 мл расходуется 33,45 мл 0,5700 н. раствора соляной кислоты.

28. Вычислить массовую долю серной кислоты в растворе плотностью 1 г/см^3 , если на титрование аликвоты этого раствора объемом 10 мл идет 20,60 мл 1,010 н. раствора гидроксида натрия.

29. Вычислить массовую долю соляной кислоты в растворе, если для титрования его навески массой 3,2040 г потребовалось 33,05 мл 1,010 н. раствора гидроксида натрия.

30. Исследуемое вещество может быть гидроксидом натрия либо гидроксидом калия. Для нейтрализации навески этого вещества массой 1,100 г потребовалось 32,40 мл 0,860 н. раствора соляной кислоты. Что это за вещество и сколько оно содержит примесей?

Контрольные работы

За время изучения курса аналитической химии запланировано написание двух контрольных работ по теме качественного и количественного химического анализа. Контрольные работы выполняются в часы аудиторных занятий. Вариант контрольной работы состоит из двух заданий. На выполнение контрольной работы отводится два академических часа. Контрольная работа должна быть датирована, подписана студентом и представлена преподавателю для проверки. Если работа не зачтена, то нужно исправить решение в соответствии с указаниями преподавателя, и подать работу на повторную проверку. Исправления следует выполнять в конце работы под заголовком «Работа над ошибками», указывая номер исправляемого задания. Неправильно выполненное задание контрольной работы подлежит переписке в часы консультаций преподавателя после сдачи работы над ошибками.

Примеры заданий контрольной работы

Контрольная работа 1

1. Составить схему качественного анализа раствора, содержащего катионы свинца, калия, натрия, привести качественные реакции катионов в ионно-молекулярной форме.

2. К пробе раствора при $\text{pH} \approx 5$, добавили избыток раствора гексанитрокобальтата (III) натрия – выпал желтый осадок. При действии на исходный раствор гидроксидом аммония образуется осадок и ярко-синий раствор. После добавления гидроксида аммония осадок отфильтровали, а затем растворили в азотной кислоте при нагревании. К полученному раствору добавили гидроксид аммония и хлорид аммония до $\text{pH} \approx 9$, а затем добавили гидрофосфат натрия – выпал белый кристаллический осадок. Какие катионы присутствовали в растворе?

Контрольная работа 2

1. Из навески цемента 1,5000 г получили прокаленный осадок $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ массой 0,2105 г. Сколько процентов MgO содержится в цементе?

2. Аликвоту раствора сульфата железа (II) объемом 5 мл титровали растворами перманганата калия и дихромата калия в сернокислой среде. На титрование расходовали 6,4 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 или 7,2 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Рассчитайте нормальную и молярную концентрации раствора дихромата калия.

Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература

1. Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии в 2-х книгах. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения. 351 с. Книга 2. Методы химического анализа. 494 с. М.: Высшая Школа. 2004 г.

2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. М.: Высшая школа. 2005.

3. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: Дрофа. 2004.

4. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. М.: Дрофа. 2004.

5. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов И.И., Кужаева А.А., Чистяков А.А., Сулимова М.А., Литвинова Т.Е. Аналитическая химия. Качественный анализ. Методические указания к лабораторным работам. СПб. СПГГИ. 2010 г.

6. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов И.И., Чистяков А.А., Лобачева О.Л., Литвинова Т.Е. Аналитическая химия. Количественный анализ. Методические указания к лабораторным работам. СПб. СПГГИ. 2010.

б) дополнительная литература

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Ред. Петрухин О.М. М.: Химия, 1993.

2. Практикум по физико-химическим методам анализа. Ред. Петрухин О.М. М.: Химия, 1987.
3. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. М.: Химия, 1990.
4. Неорганическая химия. Растворы. Сборник задач. Ред. Дибров И.А. СПб: Изд-во СПГГИ, 2000.
5. Краткий справочник физико-химических величин. Издание 9. ред. Равдель А.А., Пономарева А.М. 10-е издание. СПб.: Иван Федоров. 2003.
в) базы данных, информационно-справочные и поисковые системы
<http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
<http://www.twirpx.com>
<http://www.sciteclibrary.ru/>