

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

2013

## 1. 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 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.

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

## 2. Лабораторный практикум

### 2.1 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 приходиться 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.

### 2.2. Темы лабораторных работ

	Название лаб. работы	№ лаб. работы
1	Техника безопасности в лаборатории	-
2	Действие групповых реагентов	1
3	Качественные аналитические реакции катионов	2
4	Определение содержания соды в присутствии в щелочи	3
5	Перманганатометрическое определение содержания железа (II)	4
6	Иодометрическое определение содержания меди (II)	5
7	Определение содержания кальция и магния в совместном присутствии	6
8	Зачетное	
9	Зачетное	

## 3. Домашние задания

В процессе изучения дисциплины студент должен выполнить 8 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.

### 3.1. Расчеты по химической формуле вещества

#### 3.1.1 Основные уравнения

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

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

#### 3.1.2 Примеры решения задач

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

**Решение:**  $m_{BaSO_4} = m_{Al_2(SO_4)_3} \frac{3M_{BaSO_4}}{M_{Al_2(SO_4)_3}} =$

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

**Решение:**  $m_{Fe(OH)_3} = m_{Fe_2(SO_4)_3} \frac{2M_{Fe(OH)_3}}{M_{Fe_2(SO_4)_3}} =$

### 3.1.3 Задачи для решения

1. Какую массу сульфата бария можно получить из 1,0203 г сульфата железа (III)?
2. Какую массу хлорида серебра можно получить из 2,0345 г хлорида алюминия?
3. Какую массу гидроксида железа (III) можно получить из 1,0284 г сульфата железа (III)?
4. Какую массу сульфата бария можно получить из 1,0678 г. сульфида меди (I)?
5. Какую массу сульфата свинца (II) можно получить из 3,0982 г. нитрата свинца (II)?
6. Какую массу сульфида цинка можно получить из 5,0923 г его нитрата?
7. Какую массу ортофосфата кальция можно получить из 3,0291 г ортофосфата натрия?
8. Какую массу  $Mg_2P_2O_7$  можно получить из 0,1234 г нитрата магния?
9. Какую массу роданида меди (I) можно получить из 0,1293 г нитрата меди (II)?
10. Какую массу сульфата бария можно получить из 0,0528 г сульфида сурьмы (III)?
11. Какую массу фосфата магния, аммония можно получить из 3,0192 г нитрата магния?
12. Какую массу фосфата алюминия можно получить из 0,1296 г его сульфата?
13. Какую массу  $ZrP_2O_7$  можно получить из 0,9210 г нитрата циркония (IV)?
14. Какую массу  $Ti_2P_2O_9$  можно получить из 0,2310 г хлорида титана (IV)?
15. Какую массу бромиды серебра можно получить из 0,1284 г бромиды алюминия?
16. Какую массу сульфата серебра можно получить из 0,0231 г сульфата алюминия?
17. Какую массу хлорида серебра можно получить из 0,8372 г хлорида железа (III)?
18. Какую массу сульфата бария можно получить из 5,7125 г сульфата натрия?
19. Какую массу  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$  можно получить из 0,1328 г ортофосфата натрия?
20. Какую массу  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$  можно получить из 2,0740 г сульфата аммония?
21. Какую массу сульфата стронция можно получить из 0,0392 г сульфида меди (II)?
22. Какую массу фторида лантана (III) можно получить из 0,8372 г фторида натрия?
23. Какую массу фторида кальция можно получить из 0,9238 г фторида калия?
24. Какую массу карбоната кальция можно получить из 0,1293 г гидрокарбоната натрия?
25. Какую массу оксалата кальция можно получить из 1,3170 г нитрата кальция?
26. Какую массу оксалата бария можно получить из 1,3170 г нитрата бария?
27. Какую массу оксалата серебра можно получить из 1,3170 г оксалата натрия?
28. Какую массу карбоната серебра можно получить из 1,3170 г карбоната натрия?
29. Какую массу хромата серебра можно получить из 1,3170 г хромата натрия?
30. Какую массу бихромата бария можно получить из 1,3170 г бихромата натрия?

### 3.2. Расчеты с использованием понятия концентрация раствора

#### 3.2.1. Основные уравнения

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

$$\text{Массовая концентрация, выраженная в граммах на литр: } C = \frac{m_{\text{р.в.}}}{V_{\text{р-р}}}$$

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

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

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

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

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;

$m_{p-ль}$  - 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:

$$C_M = \frac{\omega\% \cdot 10 \cdot d_{p-p}}{M_{p.v.}};$$

$$C_m = \frac{\omega\% \cdot 1000}{M_{p.v.} (100 - \omega\%)};$$

$$x = \frac{\omega\%}{M_{p.v.} \left( \frac{\omega\%}{M_{p.v.}} + \frac{100 - \omega\%}{M_{p-ля}} \right)}.$$

### 3.2.2 Примеры решения задач

**Пример 3.** 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , следовательно, для реакции с 0,02 моль гидроксида калия требуется 0,01 моль серной кислоты.

4. Найти объем раствора серной кислоты

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

**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

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

### 3.2.3. Задачи для решения

31. Какова нормальная концентрация раствора соляной кислоты, если на нейтрализацию ее раствора объемом 20 мл израсходовано 10 мл 0,2 н. раствора гидроксида бария?

32. 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?

33. Какова молярная концентрация серной кислоты, если на нейтрализацию 75 мл ее раствора было израсходовано 12,5 мл 0,2 н. калиевой щелочи?

34. 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?

35. Какова нормальность серной кислоты, если на нейтрализацию 20 мл ее раствора потребовалось 31 мл 0,16 н. раствора щелочи?

36. Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора содержащего 0,32 г гидроксида натрия в 40 мл?

37. Вычислить нормальность кислоты, если на нейтрализацию 50 мл ее раствора потребовалось 14 мл 0,2 н раствора щелочи.

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

39. Какой объем 1 н. раствора едкого натра потребуется для полной нейтрализации 300 мл 0,1 М раствора серной кислоты?

40. 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?

41. Какой объем раствора, содержащего массовую долю соляной кислоты 10 %, плотностью 1,047 г/см<sup>3</sup> потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 8,5 г гидроксида бария?

42. 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?

43. Какая масса гидроксида железа выпадет в осадок, если к 500 мл 0,2 н. раствора хлорида железа (III) добавить избыток щелочи?

44. 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?

45. 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?

46. Какой объем 2 н. серной кислоты потребуется для превращения 1,56 г гидроксида алюминия в сульфат алюминия?

47. Какую массу карбоната кальция можно растворить в 100 мл раствора, содержащем массовую долю соляной кислоты 20,00 %, плотностью 1,1 г/см<sup>3</sup>?

48. Какой объем раствора, содержащего массовую долю соляной кислоты 10,2 %, плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup> требуется для полного растворения 5 г цинка?

49. Вычислить массовую долю серной кислоты в ее растворе, если на нейтрализацию 20 мл раствора, содержащего массовую долю гидроксида калия 5,66 %, плотностью 1,053 г/см<sup>3</sup> пошло 12,1 мл раствора серной кислоты плотностью 1,052 г/см<sup>3</sup>.

50. Какой объем 0,5 н. раствора сульфата натрия надо прилить к 100 мл раствора, содержащего массовую долю хлорида бария 16 %, плотностью 1,156 г/см<sup>3</sup>, чтобы полностью осадить сульфат-ион?

51. 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?

52. На нейтрализацию 31 мл 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 мл раствора серной кислоты. Чему равна нормальность раствора серной кислоты?

53. Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора содержащего 0,32 г гидроксида натрия в 40 мл?

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

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

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

57. 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?

58. Сколько миллилитров 10 % соляной кислоты плотностью 1,047 г/см<sup>3</sup> потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 8,5 г гидроксида бария?

59. 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?

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

### 3.3. Составление схем качественного анализа кислотно-основным методом

#### 3.3.1. Основные уравнения

Систематический метод качественного анализа основан на том, что сначала с помощью групповых реагентов разделяют смесь ионов на группы и подгруппы, а затем в пределах этих подгрупп обнаруживают каждый ион с использованием качественных реакций.

Кислотно-основной метод основан на различной растворимости солей металлов и их гидроксидов. В качестве групповых реагентов кислотного-основного метода анализа применяют соляную и серную кислоты, щелочи и гидроксид аммония.

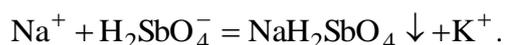
Таблица 3

Классификация катионов по кислотно-основному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Нет	Хлориды сульфаты и гидроксиды, растворяются в воде
II	Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	HCl	Хлориды не растворяются в воде
III	Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Сульфаты не растворяются в воде.
IV	Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Избыток NaOHконц.; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 3 %	Гидроксиды не растворяются в воде, но растворяются в избытке щелочи
V	Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Избыток NH <sub>4</sub> OHконц.	Гидроксиды не растворяются в воде, избытке щелочи и аммиака
VI	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	Избыток NH <sub>4</sub> OHконц.	Гидроксиды не растворяются в воде и избытке раствора едкого натра, но растворяются в избытке аммиака

#### Качественные аналитические реакции катионов

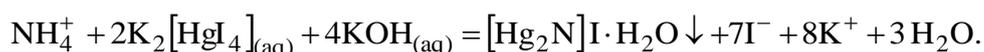
1. Катион Na<sup>+</sup> определяют по реакции с дигидроантимонатом калия KH<sub>2</sub>SbO<sub>4</sub>, образующим с водным раствором соли натрия в нейтральной среде (pH~7) белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



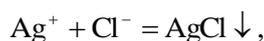
2. Катион K<sup>+</sup> определяют по реакции с гексанитрокобальтатом (III) натрия Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], образующим при pH = 4-6 желтый осадок гексанитрокобальтата (III) натрия-калия:



3. Катион NH<sub>4</sub><sup>+</sup> определяют с реактивом Несслера, который является щелочным раствором тетраиодомеркурата (II) калия K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] и образует с растворами аммонийных солей бурый осадок имеющий формулу [Hg<sub>2</sub>N]I·H<sub>2</sub>O по реакции



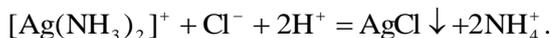
4. Катион  $\text{Ag}^+$  определяют осаждением в виде хлорида



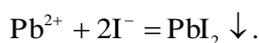
который растворяют в гидроксиде аммония с образованием катиона диамминсеребра:



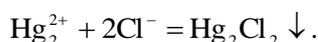
который разлагают соответствующего азотной кислотой:



5. Катион  $\text{Pb}^{2+}$  определяют по реакции с иодидом калия с образованием желтого осадка иодида свинца:



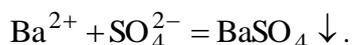
6. Катион  $\text{Hg}_2^{2+}$  (димер **Hg (I)**) определяют после предварительного осаждения  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :



При взаимодействии белого осадка каломели с гидроксидом аммония образуется темный осадок, состоящий из черной металлической ртути и хлорида амидортути (II) белого цвета. Вместе они образуют темный осадок.



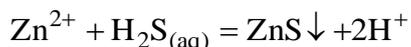
7. Катион  $\text{Ba}^{2+}$  определяют по реакции с серной кислотой или водорастворимыми сульфатами с образованием белого осадка сульфата бария:



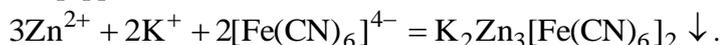
8. Катион  $\text{Ca}^{2+}$  определяют по реакции, аналогичной обнаружению бария в присутствии ацетона или спирта:



9. Катион  $\text{Zn}^{2+}$  определяют по реакции с сероводородом или сульфидом натрия при  $\text{pH} \sim 2$  с образованием белого осадка сульфида цинка:



или по реакции с гексацианоферратом (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Образуется белый осадок гексацианоферрата (II) цинка-калия:

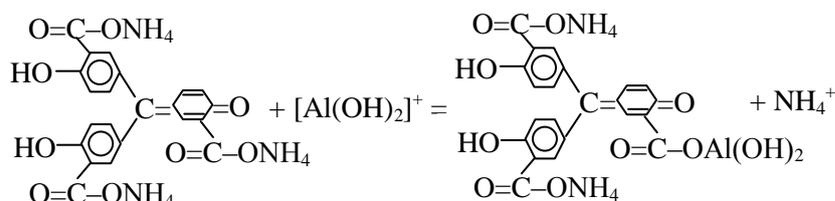


10. Катион  $\text{Cr}^{3+}$  определяют после предварительного окисления в щелочной среде до хромата по реакции с хлоридом бария (или нитратом свинца (II)), приводящей к образованию желтого осадка хромата бария (свинца):



11. Катион  $\text{Al}^{3+}$  определяют при  $\text{pH} = 5$  с алюминоном (ауринтрикарбонатом аммония), образующим с  $\text{Al}^{3+}$  труднорастворимую соль красного цвета:

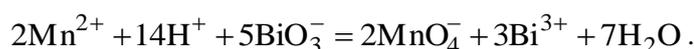




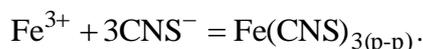
12. Катион  $\text{Mg}^{2+}$  определяют по реакции с гидроортофосфатом натрия при  $\text{pH} \approx 9$  в присутствии хлорида аммония с образованием белого кристаллического осадка ортофосфата аммония-магния:



13. Катион  $\text{Mn}^{2+}$  определяют окислением до  $\text{Mn}(\text{VII})$  висмутатом натрия в азотнокислой среде с образованием розового раствора марганцевой кислоты:



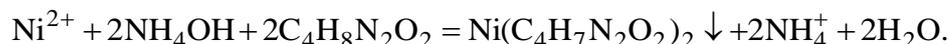
14. Катион  $\text{Fe}^{3+}$  определяют по реакции с роданидом аммония или калия с образованием кроваво-красного раствора роданида железа (III):



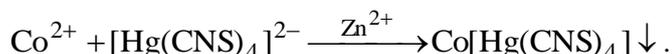
15. Катион  $\text{Cu}^{2+}$  определяют по реакции комплексобразования в избытке гидроксида аммония с образованием ярко-синего раствора, содержащего комплексный катион тетраамминмеди (II)



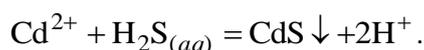
16. Катион  $\text{Ni}^{2+}$  определяют по реакции с диметилглиоксимом в аммиачной среде ( $\text{pH} \approx 8-10$ ), с которым он образует малиновый осадок диметилглиоксимата натрия:



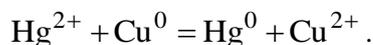
17. Катион  $\text{Co}^{2+}$  определяют по реакции с тетрароданомеркуратом аммония при  $\text{pH} = 5$  в присутствии солей цинка с образованием синего кристаллического осадка тетрароданомеркурата кобальта (III):



18. Катион  $\text{Cd}^{2+}$  определяют по реакции с сероводородом при  $\text{pH} = 0,5-0,8$  с образованием желтого осадка сульфида кадмия:



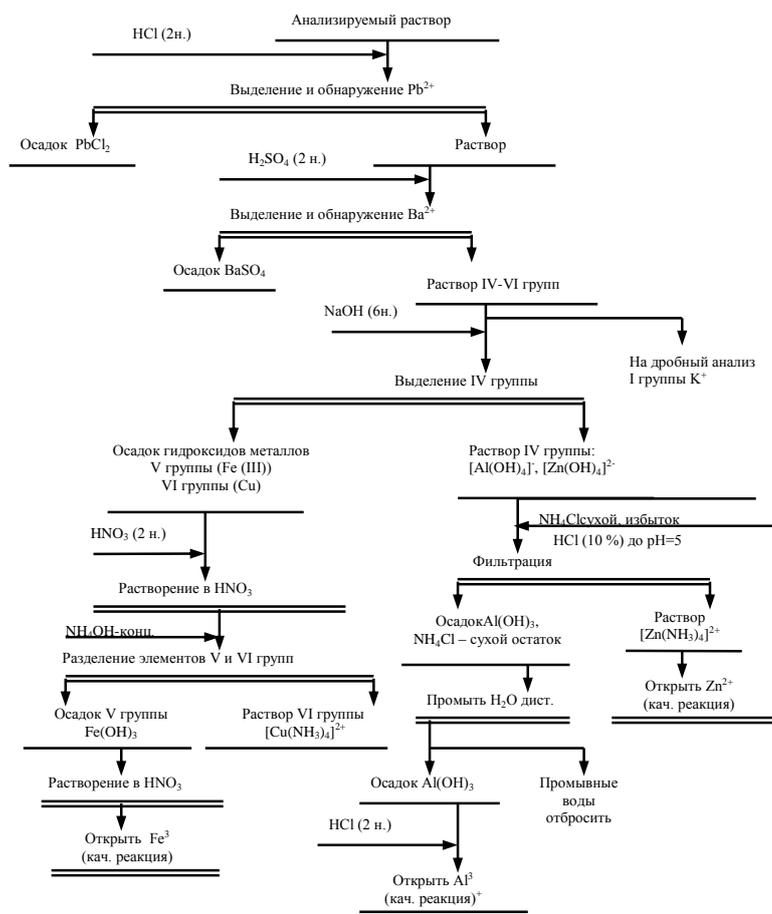
19. Катион  $\text{Hg}^{2+}$  определяют по реакции восстановления металлической медью с образованием медно-ртутной амальгамы (светлое пятно):



### 3.3.2. Примеры решения задач

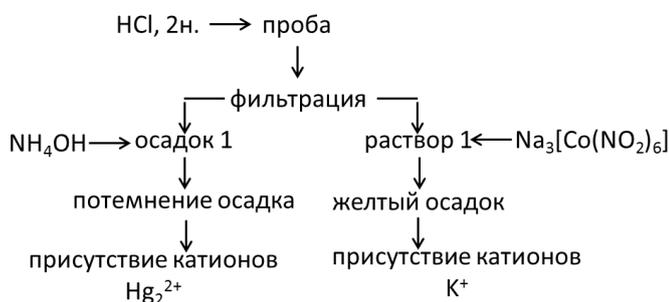
**Пример 4.** Составить схему качественного анализа катионов пробы кислых шахтных вод, образующихся при добыче сульфидных полиметаллических руд, содержащих галенит, сфалерит, халькопирит, халькозин, пирит, барит и алюмокалиевые силикаты.

**Решение:** в соответствии с минералогическим составом руды, шахтные воды могут содержать следующие катионы:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{K}^+$ . Заданные катионы по кислотно-основному методу систематического анализа образуют все шесть аналитических групп:  $\text{K}^+$  – I группа,  $\text{Pb}^{2+}$  – II группа,  $\text{Ba}^{2+}$  – III группа,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  – IV группа,  $\text{Fe}^{3+}$  – V группа и  $\text{Cu}^{2+}$  – 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 5.** 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  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Образование осадка при действии гексанитрокобальтата (III) натрия указывает на присутствие в растворе катионов калия.



### 3.3.3. Задачи для решения

Задачи 121-150. Составить схему систематического качественного анализа пробы.

№	Состав
61.	$Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$
62.	$Na^+, Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}$
63.	$Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$
64.	$Pb^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}$
65.	$Pb^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}$
66.	$Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$
67.	$Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}$
68.	$Pb^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$
69.	$K^+, Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}$
70.	$Ca^{2+}, Cr^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}$
71.	$Ca^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}$
72.	$Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}$
73.	$Pb^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}$
74.	$Al^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}$
75.	$Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$
76.	$Ca^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}$
77.	$Pb^{2+}, Ag^+, Zn^{2+}, Cu^{2+}$
78.	$Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}$
79.	$Pb^{2+}, Ag^+, Ca^{2+}, Zn^{2+}$
80.	$Pb^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}$
81.	$K^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}$
82.	$Hg_2^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$
83.	$K^+, Na^+, Al^{3+}, Mg^{2+}$
84.	$Ag^+, Hg^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}$
85.	$Pb^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}$
86.	$Pb^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$
87.	$Ag^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Co^{2+}$
88.	$K^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}$
89.	$K^+, Ag^+, Al^{3+}, Co^{2+}$
90.	$K^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}$

Задачи 91-\_\_\_\_. По приведенному описанию определить качественный состав пробы и составить схему систематического качественного анализа.

91. К пробе раствора прибавили соляную кислоту. Получили осадок белого цвета, который отфильтровали. На осадок подействовали раствором аммиака. Получили темный осадок. Воздействие на аммиачный раствор азотной кислоты ни привело к образованию осадка. К солянокислому раствору прибавили гидроксид натрия. Образовался аморфный осадок белого цвета, нерастворимый в избытке щелочи. Осадок отфильтровали, растворили в соляной кислоте, прибавили гидроксид аммония до  $pH = 9$  и гидроортофосфат натрия. Образовался кристаллический осадок белого цвета. Щелочной фильтрат нейтрализовали соляной кислотой до  $pH = (5,5 \pm 0,5)$  и прибавили гексанирокобальтат (III) натрия. Образовался осадок желтого цвета.

92. К пробе раствора прибавили соляную кислоту. Получили осадок белого цвета, который отфильтровали. На осадок подействовали раствором аммиака. Получили темный осадок. Воздействие на аммиачный раствор азотной кислоты ни привело к образованию осадка. К солянокислому раствору прибавили сульфат калия. Получили белый кристаллический осадок, который отфильтровали. Каплю фильтрата поместили на медную пластину. Получили светлое металлическое пятно.

93. К пробе раствора прибавили соляную кислоту. Получили белый осадок, который отфильтровали. На осадок подействовали горячей водой, что привело к полному растворению осадка. К раствору прибавили иодид калия. Получили желтый осадок. К солянокислому раствору прибавили гидроксид натрия. Образовался белый осадок, который растворился в избытке щелочи. К щелочному раствору прибавили избыток кристаллического хлорида аммония и соляную кислоту до  $\text{pH} = 5$ . Получили белый осадок, который отделили фильтрованием. Осадок промыли водой и растворили в уксусной кислоте. К раствору прибавили гидроксид натрия до  $\text{pH} = 5$  и алюминон. Получили осадок красного цвета. К фильтрату прибавили соляную кислоту до  $\text{pH} = 2$  и сульфид натрия. Получили белый осадок.

94. К пробе раствора прибавили серную кислоту, что не привело к видимым изменениям. Однако, после добавления ацетона получили белый кристаллический осадок, который отделили фильтрованием. К фильтрату добавили раствор гидроксида натрия концентрацией 6 экв./л. Получили белый осадок, часть которого растворилась в избытке щелочи. Осадок отделили фильтрованием, растворили в соляной кислоте и через полученный раствор пропустили сероводород. Получили желтый осадок. К щелочному раствору добавили соляную кислоту до  $\text{pH} = 1$  и сульфид натрия. Получили белый осадок.

95. К пробе раствора прибавили соляную кислоту. Получили кристаллический осадок белого цвета. Осадок отделили фильтрованием. На осадок подействовали горячей водой, что привело к его частичному растворению. Остальную часть хлоридного осадка обработали раствором аммиака. Осадок потемнел. После обработки аммиачного раствора азотной кислотой получили творожистый осадок белого цвета. К раствору, полученному после промывки хлоридного осадка горячей водой, прибавили иодид калия. Получили кристаллический осадок желтого цвета.

96. К пробе раствора добавили соляную кислоту. Получили кристаллический осадок белого цвета. Осадок отделили фильтрованием. Осадок полностью растворили в горячей воде. К раствору прибавили иодид калия. Получили кристаллический осадок желтого цвета. К солянокислому раствору добавили раствор серной кислоты концентрацией 2 экв./л. Осадка не получили. После добавления к кислому раствору этилового спирта получили кристаллический осадок белого цвета. Осадок отделили фильтрованием. К фильтрату добавили тиосульфат натрия. Получили осадок черного цвета, нерастворимый в азотной кислоте.

97. Кислотность раствора, взятого на анализ, составила около 5 единиц  $\text{pH}$ . К отдельной пробе раствора, после ее нейтрализации до  $\text{pH} = (6,5 \pm 0,5)$ , прибавили дигидроантимонат калия. Получили осадок белого цвета. К другой части раствора прибавили избыток щелочи. Получили раствор зеленого цвета. К этому раствору добавили концентрированный раствор перекиси водорода. Получили раствор желтого цвета, который разделили на две части. К одной части прибавили хлорид бария. Получили осадок желтого цвета. К другой части прибавили соляную кислоту до  $\text{pH} = 2$  и сульфид натрия. Получили осадок белого цвета.

98. К пробе раствора добавили соляную кислоту. Получили осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. При действии горячей воды осадок полностью растворился. При добавлении к полученному раствору иодида натрия получили осадок желтого цвета. При добавлении к солянокислому раствору серной кислоты и ацетона осадков не получили. При добавлении к кислому раствору гидроксида натрия получили окрашенный осадок, часть которого растворилась при добавлении избытка щелочи с образованием бесцветного раствора. При действии на оставшуюся часть осадка избытка гидроксида аммония получили раствор темно-синего цвета. Щелочной раствор подкислили уксусной кислотой до  $\text{pH} = 5$  и добавили алюминон. Получили красный осадок.

99. Кислотность раствора, взятого на анализ, составила около 5 единиц  $\text{pH}$ . К отдельной пробе раствора прибавили гесанитрокобальтат (III) натрия. Получили осадок желтого цвета. К другой пробе раствора поочередно добавили соляную кислоту, серную кислоту и ацетон. Осадков не получили. К третьей части раствора добавили гидроксид натрия. Получили окрашенный осадок. В избытке щелочи осадок не растворяется. При действии избытка концентрированного раствора гидроксида аммония осадок частично растворили. Получили белый осадок и раствор темно-синего цвета. Белый осадок отделили фильтрованием и растворили в соляной кислоте. К солянокислому раствору добавили кристаллический хлорид аммония, аммиак до  $\text{pH} = 9$  и гидроортофосфат натрия. Получили осадок белого цвета.

100. Кислотность раствора, взятого на анализ, составила около 5 единиц  $\text{pH}$ . К отдельной пробе раствора прибавили щелочной раствор тетраиодомеркарата (II) калия. Получили осадок буро-желтого цвета. К другой пробе раствора поочередно добавили соляную кислоту, серную кислоту и этиловый спирт. Осадков не получили. К третьей части раствора добавили гидроксид натрия.

Получили окрашенный осадок. При действии избытка концентрированного раствора гидроксида аммония осадок не растворяется. В избытке щелочи осадок частично растворили. Получили бурый осадок и раствор зеленого цвета. Бурый осадок отделили фильтрованием и растворили в азотной кислоте. К азотнокислomu раствору добавили роданид аммония. Получили раствор темно-красного цвета. К зеленому щелочному раствору прибавили раствор брома в воде и прокипятили. Получили раствор желтого цвета. К полученному раствору прибавили хлорид бария. Получили осадок желтого цвета.

101. К пробе раствора прибавили соляную кислоту. Осадка не получили. К другой пробе раствора прибавили серную кислоту. Осадка не получили. К сернокислому раствору прибавили ацетон. Получили осадок белого цвета. Осадок отделили фильтрованием. К сернокислому раствору прибавили гидроксид натрия. Получили осадок, который частично растворился под действием избытка щелочи с образованием бесцветного раствора. Оставшуюся часть осадка растворили в азотной кислоте. Раствор поделили на две части. К одной части раствора прибавили роданид калия. Видимых изменений не произошло. К другой части азотнокислого раствора прибавили висмутат натрия. Получили раствор розового цвета. Бесцветный щелочной раствор подкислили соляной кислотой до  $\text{pH} = 4$  и прибавили гесацианоферрат (II) калия. Получили белый осадок.

102. Кислотность раствора, взятого на анализ, составила 3 единицы  $\text{pH}$ . К отдельной порции раствора прибавили гидроксид калия до  $\text{pH} = (6,5 \pm 0,5)$  и дигидроантимонат калия. Получили осадок белого цвета. При действии на другую пробу раствора серной кислоты в присутствии этилового спирта получили осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. К сернокислому раствору прибавили сульфид натрия. Получили осадок белого цвета.

103. К пробе раствора добавили соляную кислоту. Получили творожистый осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. При действии концентрированного раствора гидроксида аммония осадок полностью растворился. К аммиачному раствору прибавили азотную кислоту. Получили творожистый осадок белого цвета. При добавлении к солянокислому раствору сульфата натрия получили кристаллический осадок белого цвета. Осадок отделили фильтрованием. К раствору прибавили роданид калия. Получили раствор красного цвета.

104. При действии на пробу раствора соляной кислоты, серной кислоты и добавлении этилового спирта осадков не получили. К другой пробе раствора прибавили гидроксид натрия. Получили окрашенный осадок, не растворимый в избытке реагента. При действии на свежеполученный осадок концентрированного раствора гидроксида аммония получили раствор синего цвета и осадок белого цвета. Нерастворимую в аммиаке часть осадка растворили в соляной кислоте, добавили кристаллический хлорид аммония, раствор гидроксида аммония до  $\text{pH} = 9$  и гидроортофосфат натрия. Получили осадок белого цвета. Аммиачный раствор подкислили серной кислотой до  $\text{pH} = 2$  и добавили тиосульфат натрия. Получили осадок черного цвета. Осадок полностью растворили в азотной кислоте. К раствору прибавили гидроксид аммония. Получили раствор темно-синего цвета. К сернокислому раствору добавили гидроксид аммония до  $\text{pH} = 9$  и диметилглиоксим. Получили осадок малинового цвета.

105. При добавлении к пробе раствора соляной кислоты получили осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. Осадок полностью растворили в горячей воде. К раствору добавили иодид калия. Получили кристаллический осадок желтого цвета. При добавлении к солянокислому раствору избытка гидроксида аммония в присутствии небольшого количества гидроксида натрия получили окрашенный раствор и осадок белого цвета. Осадок растворили в соляной кислоте, добавили кристаллический хлорид аммония, гидроксид аммония до  $\text{pH} = 9$  и гидроортофосфат натрия. Получили осадок белого цвета. К аммиачному раствору добавили кислоту до  $\text{pH} = 9$  и диметилглиоксим. Получили осадок малинового цвета.

106. При добавлении к пробе раствора серной кислоты получили осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. К сернокислому раствору добавили избыток гидроксида аммония. Получили осадок и бесцветный раствор. Осадок растворили в азотной кислоте. К раствору добавили висмутат натрия. Получили раствор розового цвета. К аммиачному раствору добавили соляную кислоту до  $\text{pH} = 1$  и сульфид натрия. Получили осадок желтого цвета.

107. К пробе раствора добавили соляную кислоту. Получили творожистый осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. При действии концентрированного раствора гидроксида аммония осадок полностью растворился. К аммиачному раствору прибавили азотную кислоту. Получили творожистый осадок белого цвета. К солянокислому раствору добавили избыток гидроксида аммония. Получили осадок и бесцветный раствор. Осадок растворили в азотной кислоте. К раствору добавили висмутат натрия. Получили раствор розового цвета. Аммиачный раствор

подкислили азотной кислотой до  $pH = 2$  и добавили тиосульфат натрия. Получили осадок черного цвета нерастворимый в азотной кислоте.

108. При действии на пробу раствора соляной и серной кислот осадков не получили. При добавлении к другой порции раствора гидроксида натрия получили окрашенный осадок, который не растворяется в избытке щелочи. Осадок растворили в азотной кислоте и к полученному раствору добавили избыток концентрированного раствора гидроксида аммония. Получили окрашенный раствор и осадок бурого цвета. Осадок растворили в азотной кислоте и к раствору добавили роданид калия. Получили раствор красного цвета. Аммиачный раствор разделили на две части. Одну часть подкислили уксусной кислотой до  $pH = 5$ , добавили сульфат цинка и тетрароданомеркурат (II) аммония. Получили осадок синего цвета. К другой части аммиачного раствора добавили уксусную кислоту до  $pH = 9$  и диметилглиоксим. Получили осадок малинового цвета.

109. К пробе раствора добавили серную кислоту. Осадка не получили. При добавлении этилового спирта образовался осадок белого цвета. Осадок отделили фильтрованием. К серноокислому раствору добавили избыток гидроксида натрия. Получили аморфный осадок бурого цвета и бесцветный раствор. Осадок растворили в азотной кислоте и добавили роданид калия. Получили раствор красного цвета. К щелочному раствору добавили уксусную кислоту до  $pH = 5$  и алюминон. Получили осадок красного цвета.

110. К пробе раствора добавили соляную кислоту. Получили осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. Осадок полностью растворили в горячей воде. К раствору прибавили иодид калия. Получили кристаллический осадок желтого цвета. К солянокислому раствору добавили избыток гидроксида калия. Получили окрашенный осадок и бесцветный раствор. Осадок отделили фильтрованием. Осадок растворили в уксусной кислоте, добавили гидроксид натрия до  $pH = 5$ , сульфат цинка и тетрароданомеркурат (II) аммония. Получили осадок синего цвета. К щелочному раствору добавили уксусную кислоту до  $pH = 5$  и алюминон. Получили осадок красного цвета.

111. Кислотность раствора, взятого на анализ, составила 3 единицы  $pH$ . К отдельной порции раствора прибавили гидроксид калия до  $pH = (6,5 \pm 0,5)$  и дигидроантимонат калия. Получили осадок белого цвета. К другой пробе раствора прибавили серную кислоту и этиловый спирт. Получили осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. К раствору добавили гидроксид натрия и уксусную кислоту до  $pH = 5$ , и алюминон. Получили осадок красного цвета.

112. К пробе раствора прибавили гидроксид натрия. Получили аморфный окрашенный осадок. При действии на осадок избытка раствора гидроксида натрия концентрацией 6 экв./л он частично растворился с образованием бесцветного раствора. Остальную часть осадка растворили в соляной кислоте. Получили окрашенный раствор. К солянокислому раствору прибавили избыток концентрированного раствора гидроксида аммония и немного гидроксида натрия. Получили белый осадок и раствор синего цвета. Осадок растворили в соляной кислоте, прибавили хлорид аммония, гидроксид аммония до  $pH = 9$  и гидроортофосфат натрия. Получили осадок белого цвета. К щелочному раствору добавили уксусную кислоту до  $pH = 5$  и алюминон. Получили осадок красного цвета. К синему аммиачному раствору прибавили серную кислоту до  $pH = 2$  и тиосульфат натрия. Получили темный осадок. Осадок растворили в азотной кислоте. При добавлении к азотнокислому раствору избытка гидроксида аммония получили раствор синего цвета.

113. К пробе раствора прибавили гидроксид натрия. Получили аморфный окрашенный осадок. Под действием избыточного количества щелочи осадок частично растворился с образованием зеленого раствора. Остальную часть осадка растворили в соляной кислоте. К раствору добавили гидроксид аммония. Получили аморфный осадок бурого цвета и окрашенный раствор. Бурый осадок растворили в азотной кислоте и прибавили роданид калия. Получили раствор красного цвета. К щелочному раствору зеленого цвета прибавили пероксид водорода и прокипятили. Получили раствор желтого цвета. К раствору прибавили крепкую серную кислоту и амиловый спирт. После встряхивания органическая фаза окрасилась в синий цвет. К окрашенному аммиачному раствору прибавили уксусную кислоту до  $pH = 5$ , сульфат цинка и тетрароданомеркурат (II) аммония. Получили осадок синего цвета.

114. К пробе раствора добавили соляную кислоту. Получили творожистый осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. При действии концентрированного раствора гидроксида аммония осадок полностью растворился. К аммиачному раствору прибавили азотную кислоту. Получили творожистый осадок белого цвета. К солянокислому раствору добавили сульфат натрия. Получили кристаллический осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. К фильтрату добавили сульфид натрия. Получили осадок желтого цвета.

115. К пробе раствора добавили соляную кислоту. Получили осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. Осадок полностью растворили в горячей воде. К раствору прибавили иодид калия. Получили кристаллический осадок желтого цвета. К солянокислому раствору добавили избыток гидроксида калия. Получили осадок и раствор зеленого цвета. Осадок растворили в азотной кислоте и добавили висмутат натрия. Получили раствор розового цвета. К щелочному раствору добавили бром и прокипятили. Получили раствор желтого цвета. К раствору добавили нитрат свинца (II). Получили осадок желтого цвета.

116. К пробе раствора прибавили соляную кислоту. Получили осадок белого цвета. Осадок отделили фильтрованием. При действии горячей воды осадок не растворился. При действии аммиака осадок не растворился, но приобрел темный цвет. Солянокислый раствор разделили на две части. К одной части прибавили гидроксид натрия до  $pH = 5$  и гексанитрокобальтат (III) натрия. Получили осадок желтого цвета. К другой части солянокислого раствора добавили гидроксид калия до  $pH = 7$  и дигидроантимонат калия. Получили осадок белого цвета.

117. К пробе раствора добавили соляную кислоту. Получили осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. Осадок полностью растворили в горячей воде. К раствору прибавили иодид калия. Получили кристаллический осадок желтого цвета. К солянокислому раствору добавили избыток гидроксида калия. Получили осадок белого цвета и бесцветный раствор. Осадок растворили в соляной кислоте и прибавили раствор сульфида натрия. Получили осадок желтого цвета. К щелочному раствору добавили уксусную кислоту до  $pH = 5$  и алюминон. Получили осадок красного цвета.

118. К раствору добавили избыточное количество раствора гидроксида натрия. Получили окрашенный осадок, который отделили фильтрованием и бесцветный раствор. Осадок растворили в азотной кислоте и добавили избыток крепкого раствора гидроксида аммония. Получили осадок и раствор светло-синего цвета. Осадок растворили в азотной кислоте и добавили висмутат натрия. Получили раствор розового цвета. К щелочному раствору добавили соляную кислоту до  $pH = 1$  и сульфид натрия. Получили осадок белого цвета. К аммиачному раствору добавили уксусную кислоту до  $pH = 9$  и диметилглиоксим. Получили осадок малинового цвета.

119. К пробе раствора добавили соляную кислоту. Получили творожистый осадок белого цвета, который отделили фильтрованием. При действии концентрированного раствора гидроксида аммония осадок полностью растворился. К аммиачному раствору прибавили азотную кислоту. Получили творожистый осадок белого цвета. К солянокислому раствору добавили сульфат натрия. Получили кристаллический осадок белого цвета. Осадок отфильтровали. К фильтрату добавили сульфид натрия. Получили осадок белого цвета.

120. К пробе раствора добавили серную кислоту. Получили кристаллический осадок белого цвета. Осадок отделили фильтрованием. К фильтрату добавили гидроксид натрия. Получили окрашенный осадок, который полностью растворился при действии избытка щелочи с образованием раствора зеленого цвета. К щелочному раствору прибавили перекись водорода и прокипятили. Получили раствор желтого цвета. Раствор разделили на две части. К одной части раствора прибавили нитрат бария. Получили осадок желтого цвета. К другой части добавили соляную кислоту до  $pH = 2$  и сульфид натрия. Получили осадок белого цвета.

### **3.4. Расчет pH в растворах гидролизующихся солей**

#### **3.4.1. Основные уравнения**

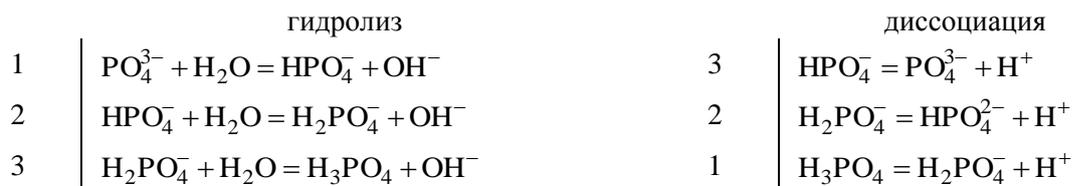
Гидролизом называют процессы разложения химических соединений в результате реакции с водой. *Гидролизуются только соли, содержащие в своем составе ионы слабых электролитов: слабой кислоты или слабого основания.*

Гидролиз является обратимым процессом и имеет ступенчатый характер. Термодинамической характеристикой гидролиза является его константа равновесия – константа гидролиза.

Константу гидролиза проще всего вычислить через значение константы диссоциации слабого электролита по уравнению:

$$K_{h_n} = \frac{K_w}{K_{d_i}}$$

Первой константе гидролиза соответствует последняя константа диссоциации, последней константе гидролиза – первая константа диссоциации, в чем нетрудно убедиться, сравнивая состав (по кислотным остаткам) реакций диссоциации и гидролиза для фосфорной кислоты:



Обычно константа гидролиза по второй ступени во много раз меньше, чем по первой. По третьей ступени константа диссоциации еще во столько же раз ниже. Поэтому **при расчетах pH учитывают только первую ступень гидролиза**, пренебрегая последующими его ступенями.

pH в растворе гидролизующейся соли определяется природой слабого электролита.

**Соль образована сильным основанием и слабой кислотой**

Гидролизуется анион слабой кислоты:  $\text{An}^{z-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HAn}^{(z-1)-} + \text{OH}^-$ .

В растворе появляются ионы  $\text{OH}^-$ , поэтому среда щелочная,  $\text{pH} > 7$ .

Концентрация ионов  $\text{OH}^-$  вычисляется по уравнению:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{h1} C_i},$$

где  $C_i$  – молярная концентрация гидролизующегося иона.

**Соль образована слабым основанием и сильной кислотой**

Гидролизуется катион слабого основания:  $\text{Me}^{z+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH}^{(z-1)+} + \text{H}^+$ .

В растворе появляются ионы  $\text{H}^+$ , поэтому среда кислая,  $\text{pH} < 7$ .

Концентрация катионов водорода вычисляется по уравнению:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{h1} C_i}.$$

где  $C_i$  – молярная концентрация гидролизующегося иона.

Если в реакции гидролиза участвует катион слабого растворимого основания, то для вычисления константы гидролиза используют константу диссоциации слабого основания. Например, для расчета константы гидролиза для  $\text{NH}_4^+$  - катиона слабого основания гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  - по реакции  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ , используют константу диссоциации гидроксида аммония.

Если в реакции гидролиза участвует катион нерастворимого гидроксида металла, то для вычисления константы гидролиза используют константу нестойкости гидроксокомплекса. Например, если в реакции гидролиза участвует катион меди (II)  $\text{Cu}^{2+}$  - катион слабого нерастворимого основания  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , то реакции гидролиза по первой ступени соответствует уравнение реакции:  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$ . Для вычисления константы гидролиза используют значение константы нестойкости гидроксокомплекса  $\text{CuOH}^+$ .

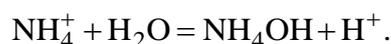
### 3.4.2. Примеры решения задач

**Пример 6.** Вычислить pH раствора сульфата аммония концентрацией 3 % при 25°C;  $K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ .

**Решение.** 1. Вычислить молярную концентрацию сульфата аммония

$$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{\omega\%}{M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} (100 - \omega\%)} \cdot 1000 = \frac{3}{132 \cdot (100 - 3)} \cdot 1000 = 0,23 \text{ моль/кг.}$$

2. Составить ионное уравнение гидролиза сульфата аммония:



3. Вычислить константу гидролиза

$$K_h = \frac{K_W}{K_d^{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-5}} = 5,65 \cdot 10^{-10}.$$

4. Вычислить концентрацию катионов водорода

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_h[\text{NH}_4^+]} = \sqrt{K_h \cdot 2C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} = \sqrt{5,65 \cdot 10^{-10} \cdot 0,46} = 1,61 \cdot 10^{-5}.$$

5. Вычислить pH раствора

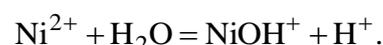
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,61 \cdot 10^{-5}) = 4,79.$$

**Пример 7.** Вычислить pH раствора, содержащего массовую долю сульфата никеля (II) 6 %, плотностью 1,063 г/см<sup>3</sup>; константа нестойкости катиона гидроксоникеля  $2,51 \cdot 10^{-5}$ .

**Решение.** 1. Вычислить моляльную концентрацию сульфата никеля (II)

$$C_{\text{NiSO}_4} = \frac{\omega\%}{M_{\text{NiSO}_4}(100 - \omega\%)} \cdot 1000 = \frac{6}{155 \cdot (100 - 6)} \cdot 1000 = 0,41 \text{ моль/кг.}$$

2. Составить ионное уравнение гидролиза сульфата никеля (II):



3. Вычислить константу гидролиза

$$K_h = \frac{K_W}{K_n^{\text{NiOH}^+}} = \frac{10^{-14}}{2,51 \cdot 10^{-5}} = 3,98 \cdot 10^{-10}.$$

4. Вычислить концентрацию катионов водорода

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_h[\text{Ni}^{2+}]} = \sqrt{K_h C_{\text{NiSO}_4}} = \sqrt{3,98 \cdot 10^{-10} \cdot 0,41} = 1,28 \cdot 10^{-5}.$$

5. Вычислить pH раствора

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,28 \cdot 10^{-5}) = 4,89.$$

**Пример 8.** Вычислить pH раствора гидрокарбоната калия концентрацией 63,2 г/л плотностью 1,0529 г/см<sup>3</sup>; для угольной кислоты  $K_{d1} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{d2} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ .

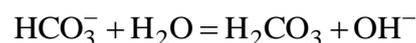
**Решение.** 1. Вычислить моляльную концентрацию гидрокарбоната калия. Для этого рассчитать массовую долю гидрокарбоната калия в растворе:

$$\omega\% = \frac{C}{10 \cdot d_{\text{р-р}}} = \frac{63,2}{10 \cdot 1,0529} = 6,0 \%$$

и вычислить моляльную концентрацию раствора:

$$C_{\text{KHCO}_3} = \frac{n_{\text{KHCO}_3}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{г}}} \cdot 1000 = \frac{\omega\%}{M_{\text{KHCO}_3}(100 - \omega\%)} \cdot 1000 = \frac{6}{100 \cdot (100 - 6)} \cdot 1000 = 0,64 \text{ моль/кг}$$

2. Составить ионное уравнение гидролиза:



3. Вычислить константу гидролиза

$$K_h = \frac{K_W}{K_{d1}^{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{10^{-14}}{4,45 \cdot 10^{-7}} = 2,25 \cdot 10^{-8}$$

4. Вычислить концентрацию гидроксил-ионов

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \cdot [\text{HCO}_3^-]} = \sqrt{K_h \cdot C_{\text{KHCO}_3}} = \sqrt{2,25 \cdot 10^{-8} \cdot 0,64} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

5. Вычислить pH раствора

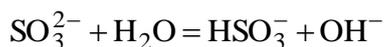
$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(1,2 \cdot 10^{-4}) = 10,08.$$

**Пример 9.** Вычислить pH раствора сульфита натрия концентрацией 6 %; для сернистой кислоты  $K_{d1} = 1,4 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{d2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ .

**Решение.** 1. Вычислить молярную концентрацию сульфита натрия:

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{г}}} \cdot 1000 = \frac{\omega\%}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_3} (100 - \omega\%)} \cdot 1000 = \frac{6}{126 \cdot (100 - 6)} \cdot 1000 = 0,51 \text{ моль/кг}$$

2. Составить ионное уравнение гидролиза:



3. Вычислить константу гидролиза

$$K_h = \frac{K_W}{K_{d2}^{\text{H}_2\text{SO}_3}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,61 \cdot 10^{-7}$$

4. Вычислить концентрацию гидроксил-ионов

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \cdot [\text{SO}_3^{2-}]} = \sqrt{K_h \cdot C_{\text{K}_2\text{SO}_3}} = \sqrt{1,61 \cdot 10^{-7} \cdot 0,51} = 2,865 \cdot 10^{-4}$$

5. Вычислить pH раствора

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(2,865 \cdot 10^{-4}) = 10,46.$$

### 3.4.3. Задачи для решения

Вычислить рН раствора гидролизующейся соли

№	Вещество	$d_{p-ра}$ , г/см <sup>3</sup>	Концентрация раствора	$K_d$
121.	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ba	1,013	20,26 г/л	$1,75 \cdot 10^{-5}$
122.	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ca	1,010	0,128 моль/л	$1,75 \cdot 10^{-5}$
123.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OK	1,010	0,153 экв./л	$1,01 \cdot 10^{-10}$
124.	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,016	0,257 экв./л	$6,20 \cdot 10^{-8}$
125.	CdSO <sub>4</sub>	1,018	0,098 моль/л	$4,00 \cdot 10^{-3}$
126.	CoCl <sub>2</sub>	1,017	0,313 экв./л	$4,00 \cdot 10^{-5}$
127.	CrCl <sub>3</sub>	1,017	0,385 экв./л	$1,58 \cdot 10^{-8}$
128.	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,015	0,217 экв./л	$1,00 \cdot 10^{-6}$
129.	CuCl <sub>2</sub>	1,017	0,302 экв./л	$1,00 \cdot 10^{-6}$
130.	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,006	0,252 моль/л	$1,77 \cdot 10^{-5}$
131.	HCOOK	1,004	20,08 г/л	$1,77 \cdot 10^{-4}$
132.	HCOONa	1,008	0,296 моль/л	$1,77 \cdot 10^{-4}$
133.	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,019	0,124 моль/л	$1,26 \cdot 10^{-12}$
134.	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,014	20,28 г/л	$1,26 \cdot 10^{-12}$
135.	K <sub>2</sub> S	1,017	0,370 экв./л	$3,60 \cdot 10^{-12}$
136.	Na <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>	1,010	0,243 экв./л	$1,90 \cdot 10^{-13}$
137.	KCN	1,009	0,310 моль/л	$5,00 \cdot 10^{-10}$
138.	KNO <sub>2</sub>	1,011	0,238 моль/л	$6,90 \cdot 10^{-4}$
139.	NH <sub>4</sub> Cl	1,005	0,251 моль/л	$1,77 \cdot 10^{-5}$
140.	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,015	20,30 г/л	$5,18 \cdot 10^{-5}$
141.	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,014	0,244 экв./л	$5,18 \cdot 10^{-5}$
142.	K <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>	1,01	0,204 экв./л	$1,90 \cdot 10^{-13}$
143.	Na <sub>2</sub> S	1,017	0,261 моль/л	$3,60 \cdot 10^{-12}$
144.	NaCN	1,009	0,412 моль/л	$5,00 \cdot 10^{-10}$
145.	NaNO <sub>2</sub>	1,011	0,293 моль/л	$6,90 \cdot 10^{-4}$
146.	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,015	0,107 моль/л	$2,00 \cdot 10^{-6}$
147.	ZnCl <sub>2</sub>	1,017	0,300 экв./л	$2,00 \cdot 10^{-6}$
148.	ZnSO <sub>4</sub>	1,019	0,253 экв./л	$2,00 \cdot 10^{-6}$
149.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,008	20,16 г/л	$6,20 \cdot 10^{-8}$
150.	Na <sub>2</sub> Se	1,01	0,162 моль/л	$1,00 \cdot 10^{-11}$
151.	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1,01	20,20 г/л	$1,00 \cdot 10^{-13}$
152.	Na <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1,004	20,08 г/л	$1,60 \cdot 10^{-14}$
153.	NaBO <sub>2</sub>	1,004	20,08 г/л	$7,50 \cdot 10^{-10}$
154.	NaNO <sub>2</sub>	1,011	0,293 моль/л	$6,90 \cdot 10^{-4}$
155.	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,02	20,40 г/л	$6,02 \cdot 10^{-7}$

### 3.5. Буферные растворы

#### 3.5.1. Основные уравнения

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,  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ .

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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

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 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) или менее кислую ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) соль. В качестве кислоты принимают собственно кислоту или более кислую ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHPO}_4$ ) 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,  $\text{NaHCO}_3$ :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{d_1} + \text{p}K_{d_2})$$

Основной буферный раствор образован *слабым основанием и его солью*, например,  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ . pH основного буферного раствора вычисляется по уравнению:

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

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

#### 3.5.2. Примеры решения задач

**Пример 10.** К 0,8 л 0,5 М раствора  $\text{HCOOH}$  ( $K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ) добавили 0,2 л 0,4 М раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислить pH образовавшегося формиатного буфера.

**Решение.** 1. Вычислить количество вещества  $\text{HCOOH}$  и  $\text{NaOH}$ :

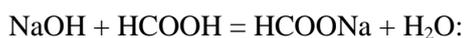
$$n_{(\text{HCOOH})} = C_{M(\text{HCOOH})} V_{(\text{HCOOH})} = 0,5 \cdot 0,8 = 0,4 \text{ моль},$$

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

Объем буферного раствора  $V$  равен:

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

Определить количество вещества формиата натрия, образующегося по реакции:



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

Найти молярную концентрацию формиата натрия в буферном растворе:

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

Найти остаточное количество вещества муравьиной кислоты:

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

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

и ее молярную концентрацию в буферном растворе

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

Определить pH буферного раствора

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

**Пример 11.** Вычислить pH ацетатного буферного раствора, полученного при смешивании 400 мл раствора с массовой долей уксусной кислоты ( $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ) 4 % (плотность 1,004 г/см<sup>3</sup>) и 300 мл раствора гидроксида бария концентрацией 43 г/л.

**Решение.** 1. Рассчитать массу раствора уксусной кислоты

$$m_{\text{р-р}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = V_{\text{р-р}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot d_{\text{р-р}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 400 \cdot 1,004 = 401,6 \text{ г.}$$

2. Рассчитать массу уксусной кислоты

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\omega\%}{100} \cdot m_{\text{р-р}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{4}{100} \cdot 401,6 = 16,064 \text{ г.}$$

3. Рассчитать количество вещества уксусной кислоты

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{16,064}{60} = 0,2677 \text{ моль.}$$

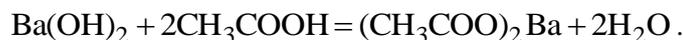
4. Рассчитать массу гидроксида бария

$$m_{\text{Ba(OH)}_2} = C_{\text{р-р}}^{\text{Ba(OH)}_2} \cdot V_{\text{р-р}}^{\text{Ba(OH)}_2} = 43 \text{ г/л} \cdot 0,3 \text{ л} = 12,9 \text{ г.}$$

5. Рассчитать количество вещества гидроксида бария

$$n_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{m_{\text{Ba(OH)}_2}}{M_{\text{Ba(OH)}_2}} = \frac{12,9}{171} = 0,0754 \text{ моль}$$

6. Составить уравнение реакции:



7. Из уравнения реакции следует, что  $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2n_{\text{Ba(OH)}_2}$  и  $n_{\text{Ba(OH)}_2} = n_{(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}}$ .

8. Составить баланс реакции (образование воды можно не учитывать):

Количество вещества	Ba(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ba
до реакции ( $n_i$ )	0,0754	0,2677	0
реакция ( $n_r$ )	0,0754	2 · 0,0754 = 0,1508	0,0754
после реакции ( $n_k$ )	0	0,2677 - 0,1508 = 0,1169	0,0754

Образуется буферная смесь, состоящая из уксусной кислоты и ацетата бария.

10. Вычислить  $pK_d$  уксусной кислоты:

$$pK_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} = -\lg K_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} = -\lg(1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,757.$$

11. Вычислить pH буферного раствора по формуле:

$$pH = pK_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} + \lg \frac{n_k^{(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}}}{n_k^{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 4,757 + \lg \frac{0,0754}{0,1169} = 4,757 + \lg(0,645) = 4,757 - 0,19 = 4,567$$

### 3.5.3. Задачи для решения

156. Вычислить pH ацетатного буферного раствора, полученного при смешивании 200 мл раствора уксусной кислоты концентрацией 0,5 экв./л и 10 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,8 экв./л;  $K_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$

157. Вычислить pH ацетатного буферного раствора, полученного при смешивании 10 л раствора уксусной кислоты концентрацией 13,5 г/л и 1,5 л раствора с массовой долей гидроксида натрия 4 % плотностью 1,043 г/см<sup>3</sup>;  $K_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

158. Вычислить pH аммиачно-хлоридного буферного раствора, полученного при смешивании 75 мл раствора с массовой долей гидроксида аммония 2 % плотностью 0,989 г/см<sup>3</sup> и 25 мл раствора с массовой долей соляной кислоты 4 % плотностью 1,018 г/см<sup>3</sup>;  $K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ .

159. Вычислить pH ацетатного буферного раствора, полученного при смешивании 300 мл раствора с массовой долей уксусной кислоты 4 % плотностью 1,004 г/см<sup>3</sup> и 88 мл раствора с массовой долей гидроксида калия 6 % плотностью 1,053 г/см<sup>3</sup>;  $K_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

160. Вычислить pH формиатного буферного раствора, полученного при смешивании 100 мл раствора с массовой долей муравьиной кислоты 10 % плотностью 1,025 г/см<sup>3</sup> и 100 мл раствора с массовой долей гидроксида калия 5 % плотностью 1,040 г/см<sup>3</sup>;  $K_d^{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$ .

161. Вычислить pH фосфатного буферного раствора, полученного при смешивании 15 м<sup>3</sup> раствора с массовой долей ортофосфорной кислоты 5 % плотностью 1,026 г/см<sup>3</sup> и раствора с массовой долей гидроксида натрия 2 % плотностью 1,020 г/см<sup>3</sup>;  $K_{d_1}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,11 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 6,34 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{d_3}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .

162. Вычислить pH аммиачно-сульфатного буферного раствора, полученного при смешивании 5 л раствора с массовой долей гидроксида аммония 5 % плотностью 0,977 г/см<sup>3</sup> и 10 л раствора с массовой долей серной кислоты 3 % плотностью 1,019 г/см<sup>3</sup>;  $K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ .

163. Вычислить pH борно-натриевого буферного раствора, состоящего из ортоборной кислоты и дигидроортобората натрия, полученного при смешивании 55 мл раствора с массовой долей борной кислоты 4 % плотностью 1,014 г/см<sup>3</sup> и 7,5 мл раствора с массовой долей гидроксида натрия 6 % плотностью 1,065 г/см<sup>3</sup>;  $K_{d_1}^{\text{H}_3\text{BO}_3} = 5,83 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_3\text{BO}_3} = 1,80 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_{d_3}^{\text{H}_3\text{BO}_3} = 1,60 \cdot 10^{-14}$ .

164. Вычислить pH фосфатного буферного раствора, состоящего из ортофосфорной кислоты и дигидроортофосфата натрия, полученного при смешивании 713 мл раствора с массовой долей ортофосфорной кислоты 6 % плотностью 1,031 г/см<sup>3</sup> и 240 мл раствора с массовой долей гидроксида натрия 4 % плотностью 1,043 г/см<sup>3</sup>;  $K_{d_1}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,11 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 6,34 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{d_3}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .

165. Вычислить pH ацетатного буферного раствора, полученного при смешивании 450 мл раствора уксусной кислоты концентрацией 60 г/л и 1,55 л раствора гидроксида натрия концентрацией 4 г/л;  $K_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

166. Вычислить pH аммиачно-хлоридного буферного раствора, полученного при смешивании 10 л раствора гидроксида натрия концентрацией 8 г/л и 12,5 л раствора гидроксида аммония концентрацией 10,7 г/л;  $K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ .

167. Вычислить pH карбонатного буферного раствора, полученного при смешивании 400 мл раствора гидрокарбоната калия концентрацией 10 г/л и 600 мл раствора гидроксида калия концентрацией 2 г/л;  $K_{d_1}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ .

168. Вычислить pH аммиачно-хлоридного буферного раствора, полученного при смешивании 1 л раствора, содержащего массовую долю гидроксида аммония 10 % плотностью  $0,957 \text{ г/см}^3$  и 350 мл раствора, содержащего массовую долю соляной кислоты 10 % плотностью  $1,048 \text{ г/см}^3$ ;  $K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$

169. Вычислить pH ацетатного буферного раствора, полученного при смешивании 78 мл раствора ацетата натрия концентрацией 30 г/л и 12 мл раствора, содержащего массовую долю соляной кислоты 6 % плотностью  $1,028 \text{ г/см}^3$ ;  $K_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

170. Вычислить pH карбонатного буферного раствора, полученного при смешивании 500 мл раствора гидрокарбоната натрия концентрацией 10 г/л и 200 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 2 г/л;  $K_{d_1}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ .

171. Вычислить pH гидрокарбонатного буферного раствора, полученного при смешивании 50 мл раствора гидрокарбоната натрия концентрацией 8,4 г/л и 35 мл раствора соляной кислоты концентрацией 4 г/л;  $K_{d_1}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ .

172. Вычислить pH аммиачно-сульфатного буферного раствора, полученного при смешивании 500 мл раствора сульфата аммония концентрацией 26 г/л и 500 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 8 г/л;  $K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ .

173. Вычислить pH формиатного буферного раствора, полученного при смешивании 200 мл раствора формиата калия концентрацией 42 г/л и 97 мл раствора с массовой долей серной кислоты 2 % плотностью  $1,012 \text{ г/см}^3$ ;  $K_d^{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$ .

174. Вычислить pH фосфатного буферного раствора, полученного при смешивании 500 мл раствора с массовой долей ортофосфорной кислоты 4 % плотностью  $1,020 \text{ г/см}^3$  и 100 мл раствора с массовой долей гидроксида калия 5 % плотностью  $1,040 \text{ г/см}^3$ ;  $K_{d_1}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,11 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 6,34 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{d_3}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .

175. Вычислить pH карбонатного буферного раствора, полученного при смешивании 170 мл раствора гидрокарбоната натрия концентрацией 40 г/л и 30 мл раствора, содержащего массовую долю серной кислоты 6 % плотностью  $1,038 \text{ г/см}^3$ ;  $K_{d_1}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ .

176. Вычислить pH аммиачно-сульфатного буферного раствора, полученного при смешивании 50 мл раствора, содержащего массовую долю гидроксида аммония 16 % плотностью  $0,936 \text{ г/см}^3$  и 70 мл раствора, содержащего массовую долю серной кислоты 10 % плотностью  $1,066 \text{ г/см}^3$ ;  $K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ .

177. Вычислить pH карбонатного буферного раствора, полученного при смешивании 10 л гидрокарбоната калия концентрацией 2,15 г/л и 1,1 л раствора, содержащего массовую долю гидроксида калия 1 % плотностью  $1,007 \text{ г/см}^3$ ;  $K_{d_1}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ .

178. Вычислить pH формиатного буферного раствора, полученного при смешивании 2 л раствора формиата натрия концентрацией 7,31 г/л и 167 мл раствора, содержащего массовую долю серной кислоты 4 % плотностью  $1,025 \text{ г/см}^3$ ;  $K_d^{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$ .

179. Вычислить pH карбонатного буферного раствора, полученного при смешивании 5 л раствора гидрокарбоната натрия концентрацией 3,36 г/л и 97 мл раствора, содержащего массовую долю серной кислоты 2 % плотностью  $1,012 \text{ г/см}^3$ ;  $K_{d_1}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ .

180. Вычислить pH боратного буферного раствора, полученного при смешивании 76 мл раствора, содержащего массовую долю ортоборной кислоты 4 % плотностью  $1,014 \text{ г/см}^3$  и 43 мл раствора, содержащего массовую долю гидроксида натрия 4 % плотностью  $1,043 \text{ г/см}^3$ ;  $K_{d_1}^{\text{H}_3\text{BO}_3} = 5,83 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_3\text{BO}_3} = 1,80 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_{d_3}^{\text{H}_3\text{BO}_3} = 1,60 \cdot 10^{-14}$ .

181. Вычислить pH фосфатного буферного раствора, полученного при смешивании 4 л раствора гидроортофосфата калия концентрацией 2,175 г/л и 1 л раствора гидроксида калия концентрацией 2,24 г/л;  $K_{d_1}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,11 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{d_2}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 6,34 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{d_3}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .

182. Вычислить рН фосфатного буферного раствора, полученного при смешивании 2 л раствора дигидроортофосфата калия концентрацией 3,4 г/л и 0,5 л раствора гидроксида калия концентрацией 4,48 г/л;  $K_{d_1}^{H_3PO_4} = 7,11 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{d_2}^{H_3PO_4} = 6,34 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{d_3}^{H_3PO_4} = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .

183. Вычислить рН сульфитного буферного раствора, полученного при смешивании 2 л раствора сульфита натрия концентрацией 7,56 г/л и 36 мл раствора, содержащего массовую долю соляной кислоты 2 % плотностью 1,008 г/см<sup>3</sup>;  $K_{d_1}^{H_2SO_3} = 1,40 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{d_2}^{H_2SO_3} = 6,20 \cdot 10^{-8}$ .

184. Вычислить рН сульфитного буферного раствора, полученного при смешивании 5 л раствора гидросульфита натрия концентрацией 4,16 г/л и 350 мл раствора, содержащего массовую долю гидроксида натрия 2 % плотностью 1,020 г/см<sup>3</sup>;  $K_{d_1}^{H_2SO_3} = 1,40 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{d_2}^{H_2SO_3} = 6,20 \cdot 10^{-8}$ .

185. Вычислить рН сульфитного буферного раствора, полученного при смешивании 4 л раствора сернистой кислоты концентрацией 4,1 г/л и 700 мл раствора, содержащего массовую долю гидроксида натрия 1 % плотностью 1,009 г/см<sup>3</sup>;  $K_{d_1}^{H_2SO_3} = 1,40 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{d_2}^{H_2SO_3} = 6,20 \cdot 10^{-8}$ .

### 3.6. Равновесия в насыщенных растворах. Расчет растворимости

#### 3.6.1. Основные уравнения

Насыщенным называют раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества. Концентрацию насыщенного раствора называют растворимостью и обозначают  $S$ . Растворимость зависит от температуры и состава раствора.

Растворимость соли в бинарной системе соль - вода соответствует ее концентрации в насыщенном растворе, т.е.  $S = [Me_xAn_y]$ . Согласно уравнению растворимости:



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:

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

Если раствор содержит, помимо трудно растворимой соли, хорошо растворимую соль, имеющий в своем составе одноименные с составом осадка ионы, например:  $BaSO_4 - Na_2SO_4$  или  $AgCl - AgNO_3$ , то 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  $Me_xAn_y - Me_zA_y$

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

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.

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  $\text{Me}_x\text{R}_y$  соответствует уравнение



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

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

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

Для слабой одноосновной кислоты  $\alpha$  вычисляют по уравнениям:

$$\alpha = \frac{K_d}{[\text{H}_{aq}^+] + K_d} \text{ при } [\text{H}_{aq}^+] \approx K_d;$$

$$\alpha = \frac{K_d}{[\text{H}_{aq}^+]} \text{ при } [\text{H}_{aq}^+] \gg K_d.$$

Для слабой двухосновной кислоты типа  $\text{H}_2\text{R}$   $\alpha$  вычисляют по уравнениям:

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

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

### 3.6.2. Примеры решения задач

**Пример 12.** Рассчитать растворимость  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  в воде при  $25^\circ\text{C}$ ;  $L_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 1,24 \cdot 10^{-5}$ .

**Решение.** 1. Составить уравнение растворимости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ :



из которого следует, что  $[\text{Ag}^+] = 2S$ ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = S$ .

2. Составить формулу произведения растворимости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ :

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

3. Вычислить значение растворимости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

$$S^0 = \sqrt[3]{\frac{L}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,24 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,46 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг.}$$

**Пример 13.** Вычислить растворимость сульфата серебра в растворе сульфата натрия концентрацией 31 г/л (плотность  $1,025 \text{ г/см}^3$ );  $L_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 1,24 \cdot 10^{-5}$ .

**Решение.** 1. Рассчитать моляльную концентрацию раствора сульфата натрия. Для этого перейти к массовой концентрации по формуле

$$\omega = \frac{C}{10 \cdot d_{\text{p-p}}} = \frac{31}{10 \cdot 1,025} = 3,02 \%$$

и вычислить моляльную концентрацию:

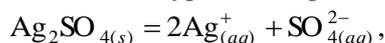
$$C_m = \frac{\omega\%}{M(100 - \omega\%)} \cdot 10^3 = \frac{3,02}{142 \cdot (100 - 3,02)} \cdot 1000 = 0,22 \text{ моль/кг}$$

2. Составить уравнение диссоциации сульфата натрия:



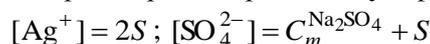
из которого следует, что концентрация сульфат-иона  $[\text{SO}_4^{2-}] = C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4}$

3. Составить уравнение растворимости сульфата серебра:

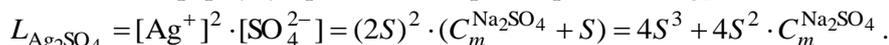


из которого следует, что  $[\text{Ag}^+] = 2S$ ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = S$ .

4. В растворе, содержащем сульфат натрия и сульфат серебра:



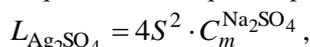
5. Составить формулу произведения растворимости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ :



6. Сопоставить значения растворимости сульфата серебра в воде  $S_0$  и концентрацию одноименного иона  $[\text{SO}_4^{2-}]$ :

$$C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,22 \gg S_0 = 0,0146,$$

следовательно, величиной  $4S^3$  в формуле произведения растворимости можно пренебречь. Тогда формула произведения растворимости:



откуда

$$S = \sqrt{\frac{L_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}}{4C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}} = \sqrt{\frac{1,24 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 0,22}} = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг.}$$

Полученное значение растворимости сульфата серебра в присутствии одноименного иона меньше найденного для бинарной системы сульфат серебра – вода. В присутствии одноименного иона растворимость малорастворимого соединения должна уменьшаться, что согласуется с полученными расчетными данными.

**Пример 14.** Вычислить растворимость сульфата серебра в растворе, содержащем массовую долю нитрата серебра 3 %;  $L_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 1,24 \cdot 10^{-5}$ .

**Решение.** 1. Рассчитать моляльную концентрацию нитрата серебра в растворе по формуле

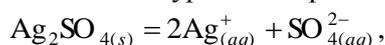
$$C_m = \frac{\omega\%}{M(100 - \omega\%)} \cdot 10^3 = \frac{3,00}{170 \cdot (100 - 3,00)} \cdot 1000 = 0,18 \text{ моль/кг}$$

2. Составить уравнение диссоциации нитрата серебра:



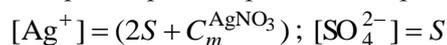
из которого следует, что концентрация иона серебра  $[\text{Ag}^+] = C_m^{\text{AgNO}_3}$

3. Составить уравнение растворимости сульфата серебра:

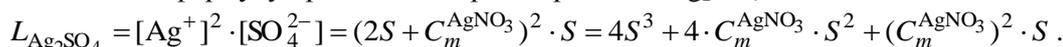


из которого следует, что  $[\text{Ag}^+] = 2S$ ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = S$ .

4. В растворе, содержащем нитрат серебра и сульфат серебра:



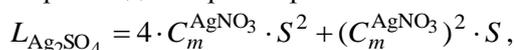
5. Составить формулу произведения растворимости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ :



6. Сопоставить значения растворимости сульфата серебра в воде  $S_0$  и концентрацию одноименного иона  $[\text{Ag}^+]$ :

$$C_m^{\text{AgNO}_3} = 0,18 \gg S_0 = 0,0146,$$

следовательно, величиной  $4S^3$  в формуле произведения растворимости можно пренебречь. Тогда формула произведения растворимости:



7. Вычислить растворимость сульфата серебра, решив квадратное уравнение:

$$4 \cdot C_m^{\text{AgNO}_3} \cdot S^2 + (C_m^{\text{AgNO}_3})^2 \cdot S - L_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 0,$$

где  $a = 4C_m^{\text{AgNO}_3}$ ;  $b = (C_m^{\text{AgNO}_3})^2$ ;  $c = -L_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$

$$D = b^2 - 4 \cdot a \cdot c = (C_m^{\text{AgNO}_3})^4 + 4 \cdot 4C_m^{\text{AgNO}_3} \cdot L_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = (0,18)^4 + 16 \cdot 0,18 \cdot (1,24 \cdot 10^{-5}) = 1,085 \cdot 10^{-3};$$

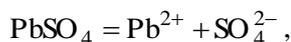
$$\sqrt{D} = \sqrt{1,085 \cdot 10^{-3}} = 0,033;$$

$$S = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} = \frac{-(C_m^{\text{AgNO}_3})^2 \pm \sqrt{D}}{2 \cdot 4C_m^{\text{AgNO}_3}} = \frac{-(0,18)^2 + 0,033}{8 \cdot 0,18} = \frac{0,033 - 0,032}{1,44} = 6,94 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг.}$$

Полученное значение растворимости сульфата серебра в присутствии одноименного иона меньше найденного для бинарной системы сульфат серебра – вода. В присутствии одноименного иона растворимость малорастворимого соединения должна уменьшаться, что согласуется с полученными расчетными данными.

**Пример 15.** Вычислить растворимость сульфата свинца в воде;  $L_{\text{PbSO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ .

**Решение.** 1. Составить уравнение растворимости сульфата свинца:



из которого следует, что  $[\text{Pb}^{2+}] = S$ ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = 2S$ .

2. Составить формулу произведения растворимости:

$$L_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2.$$

3. Рассчитать растворимость сульфата свинца в воде:

$$S = \sqrt{L_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-8}} = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг.}$$

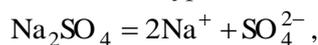
**Пример 16.** Вычислить растворимость сульфата свинца в растворе сульфата натрия концентрацией 0,03 г/л;  $L_{\text{PbSO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ .

**Решение.** 1. Рассчитать молярную концентрацию сульфата натрия. В данном случае можно воспользоваться формулой:

$$C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4} = C_M = \frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,03}{142} = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг, т.к. величина молярной концентрации}$$

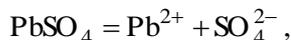
не превышает 0,01 моль/л.

2. Составить уравнение диссоциации сульфата натрия:



из которого следует, что концентрация сульфат-иона  $[\text{SO}_4^{2-}] = C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ .

3. Составить уравнение растворимости сульфата свинца:



из которого следует, что  $[\text{Pb}^{2+}] = S$ ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = 2S$ .

4. В растворе, содержащем сульфат натрия и сульфат свинца:

$$[\text{Pb}^{2+}] = S; [\text{SO}_4^{2-}] = C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4} + S$$

5. Составить формулу произведения растворимости  $\text{PbSO}_4$ :

$$L_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot (C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4} + S) = S \cdot C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4} + S^2.$$

6. Сопоставить значения растворимости сульфата свинца в воде  $S_0$  и концентрацию одноименного иона  $[\text{SO}_4^{2-}]$ :

$$C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 2,11 \cdot 10^{-4} \approx S_0 = 1,14 \cdot 10^{-4},$$

7. Вычислить растворимость сульфата серебра, решив квадратное уравнение:

$$S^2 + C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot S - L_{\text{PbSO}_4} = 0,$$

где  $a = 1$ ;  $b = C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ ;  $c = -L_{\text{PbSO}_4}$

$$D = b^2 - 4 \cdot a \cdot c = (C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4})^2 + 4 \cdot L_{\text{PbSO}_4} = (2,11 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot (1,3 \cdot 10^{-8}) = 9,652 \cdot 10^{-8};$$

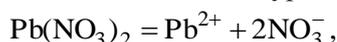
$$\sqrt{D} = \sqrt{9,652 \cdot 10^{-8}} = 3,11 \cdot 10^{-4};$$

$$S = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} = \frac{-C_m^{\text{Na}_2\text{SO}_4} \pm \sqrt{D}}{2} = \frac{-2,11 \cdot 10^{-4} + 3,11 \cdot 10^{-4}}{2} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг.}$$

Полученное значение растворимости сульфата серебра в присутствии одноименного иона меньше найденного для бинарной системы сульфат серебра – вода. В присутствии одноименного иона растворимость малорастворимого соединения должна уменьшаться, что согласуется с полученными расчетными данными.

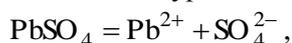
**Пример 17.** Рассчитать растворимость сульфата свинца в растворе нитрата свинца концентрацией 0,062 моль/кг.

**Решение.** Составить уравнение диссоциации нитрата свинца:



из которого следует, что концентрация ионов свинца  $[\text{Pb}^{2+}] = C_m^{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ .

3. Составить уравнение растворимости сульфата свинца:



из которого следует, что  $[\text{Pb}^{2+}] = S$ ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = 2S$ .

4. В растворе, содержащем сульфат свинца и нитрат свинца:

$$[\text{Pb}^{2+}] = S + C_m^{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}; [\text{SO}_4^{2-}] = S$$

5. Составить формулу произведения растворимости  $\text{PbSO}_4$ :

$$L_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (C_m^{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} + S) \cdot S = S \cdot C_m^{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} + S^2 .$$

6. Сопоставить значения растворимости сульфата свинца в воде  $S_0$  и концентрацию одноименного иона  $[\text{Pb}^{2+}]$ :

$C_m^{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 6,20 \cdot 10^{-2} \gg S_0 = 1,14 \cdot 10^{-4}$ , следовательно, величиной  $S^2$  в формуле произведения растворимости нитрата свинца можно пренебречь:

$$L_{\text{PbSO}_4} = S \cdot C_m^{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$$

7. Вычислить растворимость сульфата свинца в растворе нитрата свинца по формуле

$$S = \frac{L_{\text{PbSO}_4}}{C_m^{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-8}}{6,2 \cdot 10^{-2}} = 2,1 \cdot 10^{-7} .$$

### 3.6.3. Задачи для решения

Вычислить растворимость предложенного малорастворимого соединения в воде и в растворе соли, содержащей одноименных ион при 25°C

№	Осадок	L	Параметры раствора соли, содержащей одноименный ион		
			соль	концентрация раствора	плотность раствора, г/см <sup>3</sup>
186	AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	KBr	0,1 мг/л	1,0
187	AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	AgNO <sub>3</sub>	4 мг/л	1,0
188	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	AgNO <sub>3</sub>	0,15 г/л	1,0
189	Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$1,0 \cdot 10^{-10}$	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	массовая доля 0,1 %	1,0
190	AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	KI	0,002 мг/л	1,0
191	AuBr	$5,0 \cdot 10^{-17}$	KBr	0,0012 мг/л	1,0
192	BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	BaCl <sub>2</sub>	3 мг/л	1,0
193	Ba <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$3,0 \cdot 10^{-8}$	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	массовая доля 1,0 %	1,001
194	BaMnO <sub>4</sub>				
195	CaSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	массовая доля 0,1 %	1,0
196	CuCrO <sub>4</sub>	$3,6 \cdot 10^{-6}$	CuSO <sub>4</sub>	массовая доля 0,1 %	1,0
197	Cu <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$1,3 \cdot 10^{-16}$	CuSO <sub>4</sub>	0,01 г/л	1,0
198	Hg <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$5,0 \cdot 10^{-9}$	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,15 г/л	1,0
199	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$6,8 \cdot 10^{-7}$	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0 г/л	1,0
200	MgF <sub>2</sub>	$6,5 \cdot 10^{-9}$	MgCl <sub>2</sub>	1,2 г/л	1,0

201	Mg(OH) <sub>2</sub>	6,0 · 10 <sup>-10</sup>	NaOH	0,32 г/л	1,0
202	Mn(OH) <sub>2</sub>	1,9 · 10 <sup>-13</sup>	KOH	0,05 г/л	1,0
203	Ni(OH) <sub>2</sub>	2,0 · 10 <sup>-15</sup>	NiSO <sub>4</sub>	0,02 г/л	1,0
204	PbBr <sub>2</sub>	9,1 · 10 <sup>-6</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	массовая доля 4,0 %	1,04
205	PbF <sub>2</sub>	2,7 · 10 <sup>-8</sup>	NaF	массовая доля 0,25 %	1,0
206	PbI <sub>2</sub>	1,1 · 10 <sup>-9</sup>	KI	массовая доля 0,1 %	1,0
207	SrCrO <sub>4</sub>	3,6 · 10 <sup>-5</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	массовая доля 0,2 %	1,0
208	SrF <sub>2</sub>	2,5 · 10 <sup>-9</sup>	NaF	массовая доля 0,05 %	1,0
209	SrSO <sub>4</sub>	3,2 · 10 <sup>-7</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	массовая доля 0,02 %	1,0
210	Tl <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	9,8 · 10 <sup>-13</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	массовая доля 0,02 %	1,0
211	Zn <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	2,1 · 10 <sup>16</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	0,007 г/л	1,0
212	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,6 · 10 <sup>-5</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	массовая доля 3,0 %	
213	BaSO <sub>4</sub>	1,1 · 10 <sup>-10</sup>	BaCl <sub>2</sub>	3 мг/л	1,0
214	CaF <sub>2</sub>	4,0 · 10 <sup>-11</sup>	NaF	0,09 г/л	1,0
215	Cd <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	4,2 · 10 <sup>-18</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3 мг/л	1,0

### 3.7. Весовой (гравиметрический) анализ

#### 3.7.1. Основные уравнения

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

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

Масса полученной весовой формы  $m_{в.ф.}$  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:

$$V_{ос} = 1,5 \frac{m_n F}{dC} 100,$$

где  $V_{ос}$  – 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/см<sup>3</sup>;  $m_n$  – масса навески анализируемого вещества, г.

Расчет результатов весового анализа выполняют при помощи уравнения:

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

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

$F$  – гравиметрический (аналитический) фактор:

$$F = \frac{zM_{в-ва}}{M_{в.ф.}}$$

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

#### 3.7.2. Пример решения задач

**Пример 18.** При анализе технических алюмокалиевых квасцов  $KAl(SO_4)_2$  навеску 2,6710 г растворили в 200 мл воды и осадил 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  $\text{BaSO}_4$ , учитывая, что 1 моль  $\text{BaSO}_4$  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:

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

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

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

### 3.7.3. Задачи для решения

216. 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.

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

218. 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  $\text{P}_2\text{O}_5$  в апатите.

219. 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.

220. Из навески 0,8325 г латуни, состоящей из меди, олова и цинка, при анализе было получено 0,6728 г  $\text{CuCNS}$  и 0,0423 г  $\text{SnO}_2$ . Вычислить процентный состав латуни.

221. В навеске 0,1341 г сильвинита определяли содержание калия осаднением его в форме  $\text{KClO}_4$ , масса которого составила 0,2206 г. Вычислить массовую долю хлорида калия в сильвините.

222. При анализе сурьмяного блеска  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  была взята навеска массой 0,1872 г. Вся сера была переведена в сульфат-ион, который осадил в виде  $\text{BaSO}_4$ , масса которого оказалась равной 0,3243 г. Вычислить массовую долю  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  в руде.

223. 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?

224. Навеску цемента массой 1,8610 г растворили и осадил кальций. Из 250 мл полученного фильтрата отобрали аликвоту объемом 100 мл и осадил  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . 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.

225. При определении содержания оксида алюминия в железной руде осаднением  $\text{AlPO}_4$  вместе с алюминием осаждаются фосфаты титана  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_9$  и циркония  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ . 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.

226. При анализе навески фосфорита массой 0,2140 г получено 0,1536 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Вычислить массовую долю  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфорите.

227. 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.

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

229. Из 100 мл раствора бромида натрия осадил бром в виде  $\text{AgBr}$ . После высушивания вес осадка был равен 0,2510 г. Вычислить концентрацию  $\text{NaBr}$ , выраженную в г/л.

230. 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  оказался равным 0,2662 г. Написать уравнения реакций и вычислить массу в первоначальном растворе: а)  $\text{Fe}^{2+}$  и б)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

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

232. 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  $\text{H}_2\text{S}$  отогнали и поглотили раствором соли кадмия, затем  $\text{CdS}$  обработали избытком раствора  $\text{CuSO}_4$  и полученный осадок  $\text{CuS}$  прокалели. При этом было получено 0,0732 г прокаленного осадка  $\text{CuO}$ . Вычислить массовую долю серы в чугуне.

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

234. Осадок, содержащий  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , обработали смесью плавиковой и серной кислот для удаления  $\text{SiO}_2$ ; при этом осадок потерял в весе 0,2607 г. Написать уравнение реакции и вычислить количество кремния в первоначальном осадке.

235. В навеске 0,1341 г хлорида калия, загрязненного хлоридом натрия, определяли содержание калия осаждением в виде  $\text{KClO}_4$ , масса которого оказалась равной 0,2206 г. Вычислить массовую долю  $\text{KCl}$  в исследуемом образце.

236. 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  $1 \text{ г/см}^3$ .

237. 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  $1 \text{ г/см}^3$ .

238. Пробу раствора содержащего сульфат железа (II) объемом 10,0 мл, обработали при нагревании азотной кислотой, после чего осадил железо в виде гидроксида, прокалели 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  $1 \text{ г/см}^3$ .

239. 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 прокалели. Масса прокаленного остатка составила 0,2622 г. Вычислить массу медного купороса в пробе раствора.

240. 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  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

241. Раствор иодида калия обработали для осаждения иода хлоридом палладия. Осадок  $\text{PdI}_2$  прокалели в токе водорода, и он восстановился до металлического палладия. Вычислить массу иодида калия в растворе, если масса палладия составила 0,2345 г.

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

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

244. 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  $\text{CuSCN}$  и 0,0423 г  $\text{SnO}_2$ .

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

### **3.8. Объемный (титриметрический) анализ**

#### **3.8.1. 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

### 3.8.2. Примеры решения задач

**Пример 19.** 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 массовую долю 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:

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

**Пример 20.** 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.

### 3.8.3. Задачи для решения

246. 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?

247. 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.

248. 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.

249. Рассчитать процентное содержание карбоната натрия в растворе с плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>, если на титрование аликвоты 20 мл по метиловому оранжевому израсходовали 33,45 мл 0,57 н. раствора соляной кислоты.

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

251. 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.

252. 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<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и азота в нитрате аммония в пересчете на сухое вещество.

253. На титрование аликвоты ортофосфорной кислоты объемом 10 мл израсходовали 8,2 мл 0,1 н. раствора щелочи. Вычислить молярную концентрацию кислоты в пробе, если титрование вели до перехода окраски фенолфталеина из бесцветной в малиновую.

254. На титрование аликвоты серной кислоты объемом 10 мл израсходовали 13,4 мл 0,1 н. раствора щелочи. Вычислить молярную концентрацию кислоты.

255. На титрование аликвоты гидроксида бария объемом 10 мл израсходовали 24,6 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. Вычислить молярную концентрацию Ba(OH)<sub>2</sub>.

256. На титрование аликвоты раствора карбоната натрия объемом 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.

257. На титрование аликвоты раствора сульфата никеля (II) объемом 10 мл израсходовали 12,4 мл 0,05 М раствора трилона Б. Вычислить нормальную концентрацию сульфата никеля.

258. Сколько миллилитров раствора трилона Б с концентрацией 0,05 М будет израсходовано на титрование аликвоты объемом 10 мл раствора с концентрацией по сульфату цинка 0,14 н. и по хлориду меди (II) 0,08 М?

259. 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?

260. Вычислить массовую долю оксида азота (V) в азотной кислоте, если на титрование пробы HNO<sub>3</sub> массой 2,0500 г затрачено 22,7 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1 экв./л

261. 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 %?

262. Для определения свободного P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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.

263. 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<sup>3</sup>.

264. 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.

265. 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.

266. Вычислить нормальную концентрацию раствора кислоты, если на титрование 0,1946 г химически чистого карбоната натрия требуется 20,45 мл этого раствора.

267. Вычислить молярную концентрацию раствора серной кислоты, если для титрования 0,4519 г буры (Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) требуется 16,43 мл этого раствора.

268. Вычислить массовую концентрацию (г/л) соляной кислоты, если на титрование 0,2147 г карбоната натрия расходуется 22,26 мл этого раствора.

269. Какая масса гидроксида натрия содержится в растворе, если на его нейтрализацию расходуется 20,00 мл 0,2210 М раствора серной кислоты?

270. Какая масса соляной кислоты содержится в растворе, если на его нейтрализацию расходуется 22,00 мл 0,1140 М раствора карбоната натрия?

271. Какая масса гидроксида бария содержится в растворе, если на его нейтрализацию расходуется 20,00 мл 0,1245 н. раствора соляной кислоты?

272. Вычислить массовую долю соды в растворе плотностью 1,050 г/см<sup>3</sup>, если на титрование его аликвоты объемом 20 мл расходуется 33,45 мл 0,5700 н. раствора соляной кислоты.

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

274. 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.

275. 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?

#### 4. Контрольная работа

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.

##### *Пример задания контрольной работы*

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

2. Из навески цемента 1,5000 г получили прокаленный осадок  $Mg_2P_2O_7$  массой 0,2105 г. Сколько процентов  $MgO$  содержится в цементе?

3. 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  $K_2Cr_2O_7$ . Рассчитайте нормальную и молярную концентрации раствора дихромата калия.