

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ И ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ



Кафедра общей, неорганической  
и аналитической химии

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Количественный анализ

Методические указания и контрольные задания  
для студентов 2-го курса специальностей  
260202, 260204, 260301, 260303, 260504  
факультета заочного обучения и экстерната

Второе издание, исправленное



Санкт-Петербург 2008

**Задача.** До какого объема следует разбавить раствор, содержащий 0,6874 г гидроксида натрия, чтобы получить раствор с  $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,001547 \text{ г/см}^3$ ? Рассчитать титр раствора и его эквивалентную концентрацию.

**Решение.** Эквивалентные массы

$$M^{\ominus}(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ г/моль}; M^{\ominus}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 45,02 \text{ г/моль}.$$

Титр раствора гидроксида натрия

$$T(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \frac{M^{\ominus}(\text{NaOH})}{M^{\ominus}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 0,001547 \cdot \frac{40,00}{45,02} = 0,001374 \text{ г/см}^3.$$

Нормальность раствора гидроксида натрия

$$c_{\text{H}}(\text{NaOH}) = \frac{1000T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M^{\ominus}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{1000 \cdot 0,001547}{45,02} = 0,03437 \text{ моль/л}.$$

Объем раствора гидроксида натрия

$$V(\text{раствора}) = \frac{m(\text{NaOH})}{c_{\text{H}}(\text{NaOH}) M^{\ominus}(\text{NaOH})} = \frac{0,6874}{0,03437 \cdot 40,00} = 0,5001 \text{ л}.$$

### Задачи

1. До какого объема следует разбавить 1,0 л 0,2000 н. раствора хлороводородной кислоты, чтобы получить раствор с  $T(\text{HCl}/\text{CaO}) = 0,005000 \text{ г/мл}$ ?
2. Для приготовления 1,0 л раствора дихромата калия было взято 5,2000 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Рассчитать титр, нормальность раствора и его титр по иодиду калия.
3. Какую массу кристаллогидрата  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  следует взять для приготовления 0,5 л 0,2000 н. раствора оксалата аммония?
4. В 250,0 мл раствора гидроксида натрия содержится 5,0000 г NaOH. Чему равны титр и нормальность этого раствора?
5. Сколько миллилитров раствора хлороводородной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) следует взять для приготовления 2,0 л 0,1000 н. раствора?
6. Чему равен титр раствора хлорида калия, если при прибавлении к 20,00 мл этого раствора избытка нитрата серебра получено 0,2868 г осадка хлорида серебра?
7. До какого объема следует разбавить 1,0 л 0,5000 н. раствора серной кислоты, чтобы получить раствор с титром, равным 0,002800 г/см<sup>3</sup>?
8. Титр раствора перманганата калия равен 0,005340 г/см<sup>3</sup>. Найти титр раствора перманганата калия по оксалату аммония.

6

$$K_2(\text{H}_2\text{An}) = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^{2-}]}{[\text{HAn}^-]}.$$

Если  $\frac{K_2}{K_1} < 1 \cdot 10^{-4}$ , то концентрация ионов водорода определяется главным образом диссоциацией кислоты по первой ступени.

Пусть  $x$  – концентрация протонированной кислоты, моль/л. Тогда равновесные концентрации соответственно равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{HAn}^-] = x; [\text{H}_2\text{An}] = C_K - x$$

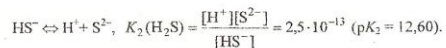
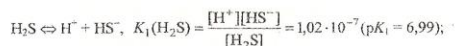
и константа диссоциации, связывающая их,  $K_1(\text{H}_2\text{An}) = \frac{x^2}{C_K - x}$ .

$$\text{Тогда } x = [\text{H}^+] = [\text{HAn}^-] = \frac{-K_1(\text{H}_2\text{An}) + \sqrt{K_1^2(\text{H}_2\text{An}) + 4K_1(\text{H}_2\text{An})C_K}}{2}.$$

Если  $\frac{C_K}{K_1(\text{H}_2\text{An})} > 100$ , то  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1(\text{H}_2\text{An})C_K}$ . Поскольку  $[\text{H}^+] \approx [\text{HAn}^-]$ , то из константы диссоциации кислоты по второй ступени после сокращения равных величин получим  $[\text{An}^{2-}] = K_2(\text{H}_2\text{An})$ .

**Задача.** Вычислить концентрации ионов водорода, гидросульфид-ионов, сульфид-ионов и pH 0,05 М раствора сероводородной кислоты.

**Решение.** Сероводородная кислота диссоциирует по двум ступеням:



Соотношение  $\frac{C(\text{H}_2\text{S})}{K_1(\text{H}_2\text{S})} > 100$ , поэтому концентрации ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{HS}^-]$ :

$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = \sqrt{K_1(\text{H}_2\text{S})C_K} = \sqrt{1,02 \cdot 10^{-7} \cdot 0,05} = 7,14 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Концентрация сульфид-ионов  $[\text{S}^{2-}] = K_2(\text{H}_2\text{S}) = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}.$

12

9. В 500,0 мл раствора перманганата калия содержится 0,3160 г  $\text{KMnO}_4$ . Чему равны титр и нормальность этого раствора?

10. Рассчитать молярность и нормальность раствора серной кислоты с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 % и плотностью  $\rho = 1,066 \text{ г/см}^3$ . Вычислить титр этого раствора.

11. Рассчитать молярность и нормальность раствора тиосульфата натрия с массовой долей растворенного вещества 1,5 %. Плотность раствора принять за единицу. Найти титр этого раствора по иоду.

12. До какого объема следует разбавить 500,0 мл 0,2000 н. раствора гидроксида натрия, чтобы получить раствор с  $T(\text{NaOH}) = 0,002500 \text{ г/см}^3$ ?

13. Вычислить молярность, нормальность и титр раствора с массовой долей хлорида натрия 20 % ( $\rho = 1,148 \text{ г/см}^3$ ).

14. Сколько миллилитров раствора хлороводородной кислоты с плотностью, равной 1,15 г/см<sup>3</sup> нужно взять для приготовления 10,0 л 0,05000 н. раствора?

15. Для приготовления 1,0 л раствора дихромата калия было взято 10,4000 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Найдите титр, нормальность раствора и его титр по иодиду калия.

16. Для приготовления 1,0 л раствора оксалата аммония было взято 2,4000 г  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Найдите титр и нормальность этого раствора.

17. Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для приготовления 250,0 мл 0,1000 н. раствора? Вычислить титр полученного раствора.

18. В 1,0 литре раствора содержится 2,8640 г гидроксида калия. Чему равны нормальность раствора и его титр по серной кислоте?

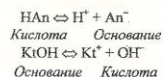
19. Какую массу  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для приготовления 2,0 л раствора с титром по иоду, равным 0,01500 г/мл?

20. В 500,0 мл раствора содержится 3,8260 г хлорида калия. Рассчитать титр раствора и его титр по нитрату серебра.

## 2. РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

### 2.1. Равновесие в водных растворах кислот и оснований

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



7

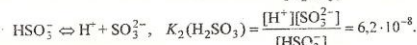
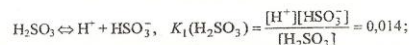
Водородный показатель

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (7,14 \cdot 10^{-5}) = 4,15 \text{ или}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_1(\text{H}_2\text{S}) - \frac{1}{2} \lg C_K = \frac{1}{2} \cdot 6,99 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,05 = 4,15.$$

**Задача.** Вычислить концентрацию ионов водорода и pH 0,02 М раствора сернистой кислоты.

**Решение.** Сернистая кислота диссоциирует по двум ступеням:



Поскольку  $\frac{C_K}{K_1(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{0,02}{0,014} < 100$ , то концентрация ионов водорода равна

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{-K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) + \sqrt{K_1^2(\text{H}_2\text{SO}_3) + 4K_1(\text{H}_2\text{SO}_3)C_K}}{2} = \\ &= \frac{-0,014 + \sqrt{(0,014)^2 + 4 \cdot 0,014 \cdot 0,02}}{2} = 0,0111 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Водородный показатель  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,0111 = 1,96.$

### Задачи

В задачах 21–30 вычислить концентрацию ионов водорода, pH и pOH раствора.

21. В 100,0 мл раствора содержится 0,0500 г азотной кислоты.
22. В 400,0 мл раствора содержится 0,4000 г гидроксида натрия.
23. Раствор гидроксида натрия с массовой долей NaOH 0,15 % и плотностью, равной 1 г/см<sup>3</sup>.
24. В одном литре раствора содержится 0,2000 г хлороводорода.
25. Раствор получен разбавлением 2,0000 г раствора хлороводородной кислоты с массовой долей растворенного вещества 5 % водой до объема, равного 2,0 литрам.
26. Раствор получен разбавлением 1 мл раствора азотной кислоты с плотностью 1,44 г/см<sup>3</sup> водой до объема, равного 3,5 литрам.
27. В одном литре раствора содержится 0,04 г гидроксида натрия.

13

28. Раствор получен разбавлением 1 мл раствора хлороводородной кислоты с плотностью 1,12 г/см<sup>3</sup> водой до объема, равного 8,0 литрам.
29. Раствор хлорной кислоты с массовой долей растворенного вещества 0,1 % и плотностью, равной 1 г/см<sup>3</sup>.
30. Раствор получен разбавлением 2 мл раствора серной кислоты с массовой долей H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 % водой до объема, равного 2,0 литрам.
31. Рассчитать концентрацию ионов водорода и pH 0,05 н. раствора уксусной кислоты.
32. Рассчитать концентрацию ионов водорода, pH и pOH 0,05 н. раствора гидроксида аммония.
33. Рассчитать pH раствора, в 300 мл которого содержится 0,3 г уксусной кислоты.
34. Вычислить концентрацию водородных ионов и pH раствора уксусной кислоты с массовой долей растворенного вещества 0,1 %. Плотность раствора принять равной 1 г/см<sup>3</sup>.
35. Вычислить концентрацию ионов водорода и ионов H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> в 0,0500 М растворе ортофосфорной кислоты, рассчитать pH раствора.
36. Вычислить концентрацию ионов водорода, гидросульфид-ионов, сульфид-ионов и pH в 0,0800 М растворе сероводородной кислоты.
37. Вычислить концентрацию ионов H<sup>+</sup>, HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в 0,0100 М растворе селенистой кислоты. Рассчитать pH этого раствора.
38. Вычислить pH раствора муравьиной кислоты с массовой долей растворенного вещества 5 % (плотность раствора 1,06 г/см<sup>3</sup>).
39. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH раствора азотистой кислоты с массовой долей растворенного вещества 1 % (плотность раствора равна 1,00 г/см<sup>3</sup>).
40. Вычислить концентрацию ионов водорода, pH и pOH раствора гидроксида аммония с массовой долей растворенного вещества 10 % (ρ = 0,958 г/см<sup>3</sup>).

## 2.2. Равновесие в буферных растворах

Пусть в растворе содержится слабая кислота HAn, частично диссоциирующая на ионы



и ее соль KtAn, полностью распадающаяся на ионы Kt<sup>+</sup> и An<sup>-</sup>. Такая система обладает буферным действием и pH буферных растворов меняется незначительно при разбавлении водой и добавлении умеренных количеств сильных кислот и щелочей.

В присутствии сильного электролита (соли KtAn), посылающего в раствор одинаковые ионы, диссоциация слабой кислоты подавляется. Поэтому концентрация

14

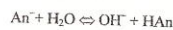
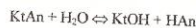
### Задачи

41. К 15,00 мл 0,03000 М раствора муравьиной кислоты прибавлено 12,00 мл 0,1500 М раствора формиата калия. Вычислить pH полученной смеси.
42. К 100,0 мл 0,1000 М раствора фтороводородной кислоты прибавлено 5,0000 г фторида натрия. Вычислить pH полученной смеси.
43. В 2,0 литрах раствора содержится 0,1700 г муравьиной кислоты и 18,0 г формиата калия. Вычислить pH раствора.
44. К 30,00 мл 0,1500 М раствора уксусной кислоты добавлено 60,00 мл 0,02800 М раствора гидроксида натрия. Вычислить pH полученного раствора.
45. Вычислить pH раствора, в 100,0 мл которого содержится 5,3600 г хлорида аммония и 1,7000 г гидроксида аммония.
46. Сколько граммов ацетата натрия следует прибавить к 0,4 л 0,1000 М раствора хлороводородной кислоты, чтобы pH раствора стал равен 4,07?
47. К 20,00 г раствора нитрата аммония с массовой долей растворенного вещества 1 % добавлен 1,00 мл 0,5000 М раствора аммиака. Раствор разбавлен в мерной колбе на 100,0 мл. Вычислить pH полученного раствора.
48. Чему равен pH раствора, если в 0,5 л воды растворить 1,0000 г муравьиной кислоты и 1,0000 г формиата калия?
49. Какую массу ацетата натрия следует добавить к 1,0 л 0,01000 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с pH равным 5,75?
50. К 15,00 мл 0,2800 М раствора гидрокарбоната натрия добавлено 20,00 мл 0,1400 М раствора гидроксида натрия. Вычислить pH полученного раствора.

## 2.3. Равновесие в растворах гидролизующихся солей

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

Пусть соль KtAn состоит из катиона сильного основания и аниона слабой кислоты. Она реагирует с водой по уравнению



Равновесие характеризуется константой гидролиза соли

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HAn}][\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K(\text{HAn})}$$

20

ция анионов практически равна концентрации раствора соли  $[\text{An}^-] = C_{\text{C}}$ , а равновесная концентрация не распавшихся на ионы молекул HAn равна концентрации раствора слабой кислоты  $[\text{HAn}] = C_{\text{K}}$ . Заменяя в выражении константы диссоциации слабой кислоты

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

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

$$[\text{H}^+] = K(\text{HAn}) \frac{C_{\text{K}}}{C_{\text{C}}}$$

$$\text{Водородный показатель } \text{pH} = \text{p}K(\text{HAn}) - \lg \frac{C_{\text{K}}}{C_{\text{C}}}$$

В щелочном буферном растворе, состоящем из слабого основания KtOH, частично диссоциирующем на ионы



и соли KtAn этого основания, целиком диссоциирующей на ионы, концентрация гидроксид-ионов связана с константой диссоциации слабого основания  $K(\text{KtOH})$ , концентрациями растворов основания  $C_{\text{O}}$  и соли  $C_{\text{C}}$  соотношением

$$[\text{OH}^-] = K(\text{KtOH}) \frac{C_{\text{O}}}{C_{\text{C}}}$$

Величина pOH такого раствора

$$\text{pOH} = \text{p}K(\text{KtOH}) - \lg \frac{C_{\text{O}}}{C_{\text{C}}}$$

а величина водородного показателя  $\text{pH} = 14 - \text{p}K(\text{KtOH}) + \lg \frac{C_{\text{O}}}{C_{\text{C}}}$ .

**Задача.** К 250 мл раствора уксусной кислоты с массовой долей растворенного вещества 25 % и плотностью 1,035 г/см<sup>3</sup> прибавили 8,2000 г ацетата натрия и после растворения соли довели объем образовавшегося буферного раствора до 1,0 л. Рассчитать концентрацию ионов водорода и pH раствора.

**Решение.** Масса исходного раствора кислоты

$$m(\text{раствора}) = V(\text{раствора}) \rho(\text{раствора}) = 250 \cdot 1,035 = 258,75 \text{ г.}$$

Масса растворенного вещества

15

Константа гидролиза соли тем больше, чем слабее образующая ее кислота. Степень гидролиза (отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу, к общему их числу)

$$h = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{M}}}$$

Если  $\frac{C_{\text{M}}}{K_{\Gamma}} > 100$ , то  $h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{M}}}}$ . В противном случае  $h = \frac{-K_{\Gamma} + \sqrt{K_{\Gamma}^2 + 4K_{\Gamma}C_{\text{M}}}}{2C_{\text{M}}}$ .

Так как концентрация гидроксид-ионов  $[\text{OH}^-] = h C_{\text{M}}$ , а из уравнения гидролиза следует равенство концентраций продуктов гидролиза  $[\text{OH}^-] = [\text{HAn}]$ , то, заменяя концентрацию анионов соли равной ей молярной концентрацией раствора, получим

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\Gamma}[\text{An}^-]} = \sqrt{K_{\Gamma}C_{\text{M}}} = \sqrt{\frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K(\text{HAn})} C_{\text{M}}}$$

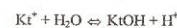
Концентрация водородных ионов

$$[\text{H}^+] = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{K(\text{H}_2\text{O}) \frac{K(\text{HAn})}{C_{\text{M}}}}$$

Водородный показатель

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K(\text{HAn}) + \frac{1}{2} \lg C_{\text{M}}$$

Пусть соль состоит из катиона слабого основания KtOH и аниона сильной кислоты HAn. Такая соль гидролизуеться в соответствии с уравнением



Константа гидролиза

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{KtOH}][\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+]} = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K(\text{KtOH})}$$

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

21

Концентрация гидроксид-ионов

$$[\text{OH}^-] = h C_M = 0,463 \cdot 0,1000 = 0,0463 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов водорода

$$[\text{H}^+] = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,0463} = 2,16 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(2,16 \cdot 10^{-13}) = 12,68.$$

### Задачи

В задачах 51–60 составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза соли, рассчитать степень гидролиза соли, концентрацию ионов водорода и pH, исходя из данных, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

№ задачи	Исходные данные	№ задачи	Исходные данные
51	0,005 н. раствор $\text{NH}_4\text{Cl}$	56	0,05 М раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
52	0,02 М раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$	57	0,03 М раствор $\text{CH}_3\text{COONa}$
53	0,2 М раствор $\text{K}_2\text{CO}_3$	58	0,02 М раствор $\text{NaF}$
54	0,05 М раствор $\text{K}_2\text{S}$	59	0,15 М раствор $\text{KNO}_2$
55	раствор с массовой долей $\text{HCOONa}$ 1 %, $\rho = 1 \text{ г/см}^3$	60	раствор с массовой долей $\text{NaClO}$ 1,5 % и плотностью $1 \text{ г/см}^3$

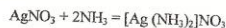
$$[I^-] = \frac{m(KI)}{M(KI)V(\text{раствора})} = \frac{16,6}{166 \cdot 1,0} = 0,1000 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов ртути (II) в таком растворе

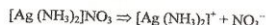
$$[Hg^{2+}] = \frac{K_H C_M}{[I^-]^4} = \frac{1,5 \cdot 10^{-20} \cdot 0,0100}{(0,1000)^4} = 1,5 \cdot 10^{-28} \text{ моль/л.}$$

**Задача.** Сколько моль аммиака следует добавить к 1,0 литру 0,0200 М раствора нитрата серебра, чтобы понизить равновесную концентрацию катионов серебра до  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л?

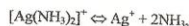
**Решение.** Нитрат серебра и аммиак взаимодействуют в соответствии с уравнением



Образующееся комплексное соединение полностью диссоциирует как сильный электролит на ионы



Константа нестойкости комплексного катиона, диссоциирующего по схеме



равна

$$K_H = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,9 \cdot 10^{-8}$$

Равновесные концентрации катионов  $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л (по условию задачи)  $[Ag(NH_3)_2]^+ = C_M(\text{комплекс}) - [Ag^+] = 0,0200 - 1 \cdot 10^{-7} \approx 0,0200$  моль/л. Равновесная концентрация лиганда

$$[NH_3] = \sqrt{\frac{K_H [Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+]}} = \sqrt{\frac{5,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,0200}{1 \cdot 10^{-7}}} = 0,1090 \text{ моль/л.}$$

Общая концентрация лиганда

$$C_M(NH_3) = [NH_3] + 2[Ag(NH_3)_2]^+ = 0,1090 + 2 \cdot 0,0200 = 0,1490 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, к литру раствора следует добавить 0,1490 моль аммиака.

28

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

$$[Ag^+] = y = \frac{IP(AgBr)}{[Br^-]} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{1 \cdot 10^{-2}} = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Отношение  $\frac{x}{y} = \frac{7,28 \cdot 10^{-7}}{5,3 \cdot 10^{-11}} = 13736$  означает, что при увеличении концентрации одноименных ионов (бромид-ионов) с  $7,28 \cdot 10^{-7}$  моль/л до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л растворимость бромида серебра уменьшается в 13736 раз.

#### Задачи

71. Вычислить и сравнить растворимость солей: а) хлорид серебра и хромат серебра; б) сульфат свинца и иодид свинца.

72. Сколько граммов ионов серебра и хромат-ионов содержится в 300,0 мл насыщенного раствора хромата серебра?

73. Образуется ли осадок оксалата кальция, если к 250,0 мл насыщенного раствора сульфата кальция добавить 250,0 мл 0,0100 М раствора оксалата натрия?

74. При каких концентрациях гидроксид-ионов и pH раствора начинается и заканчивается осаждение катионов меди (II) гидроксидом натрия из 0,1000 М раствора хлорида меди (II)?

75. Во сколько раз понизится растворимость хлорида свинца (II) при добавлении к 1,0 литру его насыщенного раствора 1,7500 г хлорида натрия?

76. Вычислить и сравнить растворимости солей: а) карбоната кальция и оксалата кальция; б) нитрида серебра и сульфида серебра.

77. Сколько граммов ионов свинца (II) и хлорид-ионов содержится в 0,5 л насыщенного раствора хлорида свинца (II)?

78. Смешали по 0,5 л насыщенных растворов сульфата свинца (II) и хлорида свинца (II). Сколько граммов сульфат-ионов останется в растворе?

79. Рассчитать, во сколько раз растворимость нитрида серебра в 0,0100 М растворе нитрида калия меньше, чем в чистой воде.

80. При каких значениях pH раствора начнется и закончится осаждение гидроксида железа (III) из 0,1000 М раствора его соли?

36

#### Задачи

61. В 250 мл раствора содержится 0,1000 г  $K_2[HgI_4]$  и 1,0000 г нитрида калия. Вычислить равновесные концентрации ионов в растворе.

62. К 100,0 мл 0,0100 М раствора нитрата ртути (II) добавили 50,00 мл 0,1000 М раствора тиоцианата аммония. Вычислить равновесные концентрации ионов, учитывая, что в растворе преобладает комплекс  $[Hg(NCS)_4]^{2-}$ .

63. К 25,00 мл 0,0200 М раствора хлорида ртути (II) прибавили 0,2000 г хлорида натрия. Вычислить равновесные концентрации ионов в растворе, если известно, что образуется комплекс  $[HgCl_4]^{2-}$ .

64. Из 4,0000 г нитрата ртути (II) и 8,0000 г хлорида калия приготовили 250,0 мл раствора. Вычислить равновесные концентрации ионов в растворе, если известно, что образуется комплекс  $[HgCl_4]^{2-}$ .

65. Вычислить равновесные концентрации ионов в 0,0500 М растворе комплексного соединения  $Na[Ag(S_2O_3)_2]$ , в 0,5 л которого содержится, кроме того, 7,9000 г тиосульфата натрия.

66. Вычислить равновесные концентрации ионов в 0,0100 М растворе комплексного соединения  $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ , концентрация гидроксида аммония в котором равна 0,0500 моль/л.

67. Вычислить концентрацию ионов кобальта (II) в растворе, содержащем 0,0100 моль/л хлорида кобальта (II) и 1,0000 моль/л гидроксида аммония.

68. Сколько граммов шпанды калия необходимо добавить к 1,0 л 0,0001 М раствора нитрата серебра, чтобы снизить концентрацию ионов серебра в растворе до  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л?

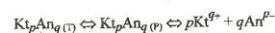
69. Сколько моль гидроксида аммония необходимо добавить к 1,0 л 0,0250 М раствора сульфата кадмия, чтобы равновесная концентрация катионов кадмия стала равной  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л? Состав комплекса  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ .

70. К 100,0 мл 0,0010 М раствора нитрата ртути (II) добавили 100,0 мл 0,6000 М раствора тиоцианата аммония. Вычислить равновесную концентрацию ионов ртути (II), учитывая, что в растворе преобладает комплекс  $[Hg(NCS)_4]^{2-}$ .

## 1. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

### 4.1. Равновесие в насыщенных растворах труднорастворимых электролитов

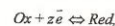
Между осадком и насыщенным раствором сильного труднорастворимого электролита  $K_l p A_l q$  устанавливается равновесие. В растворе, не содержащем других электролитов, он диссоциирует по схеме



29

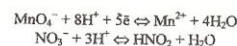
## 5. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ (ОКСИДИМЕТРИЯ)

Реакции окисления-восстановления сопровождаются переходом электронов от восстановителя к окислителю. Окисленная и восстановленная формы взаимосвязаны и образуют окислительно-восстановительную (редокси) пару. Сокращенно окисление-восстановление можно изобразить при помощи схемы



где  $Ox$  – окисленная форма, присоединяющая электроны;  $Red$  – восстановленная форма, отдающая электроны;  $z$  – число электронов, принятых окисленной или отданных восстановленной формами.

Таковы, например, пары



Склонность окисленной формы к присоединению электронов и способность восстановленной формы к их отдаче характеризуются потенциалом электрода, на котором имеет место соответствующее равновесие.

Зависимость потенциала от природы электрода, состава раствора и температуры выражается уравнением Нернста

$$\varphi_{(Ox/Red)} = \varphi_{(Ox/Red)}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где  $\varphi_{(Ox/Red)}^\circ$  – стандартный редокси-потенциал;  $a_{Ox}$  и  $a_{Red}$  – активности окисленной и восстановленной форм;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(К·моль);  $T$  – температура, К;  $F$  – число Фарадея; количество электричества, расходуемого на превращение эквивалента вещества на электроде, равно 96500 Кл/моль.

В расчетах активности ионов обычно заменяют их молярными концентрациями, от натурального логарифма переходят к десятичному, подставляют табличные значения стандартных потенциалов. При стандартной температуре (298 К) уравнение Нернста принимает вид

$$\varphi_{(Ox/Red)} = \varphi_{(Ox/Red)}^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

37

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} =$$

$$= 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,002308 \cdot 1,0^8}{0,003846} = +1,51 \text{ В.}$$

#### Задачи

При решении задач 81–90 студент должен привести уравнения соответствующих окислительно-восстановительных процессов с ионно-электронными уравнениями.

81. К 10,0 мл 0,05 н. раствора сульфата железа (II) прибавили 9,5 мл 0,05 н. раствора дихромата калия. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала раствора при pH = 0.

82. К 10,0 мл 0,10 н. раствора сульфата железа (II) прибавили 9,0 мл 0,10 н. раствора дихромата калия.

83. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала раствора, полученного при добавлении к 15,0 мл 0,10 н. раствора сульфата натрия 14,0 мл 0,10 н. раствора йода при pH = 0.

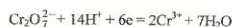
84. Вычислить величину константы равновесия реакции



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

85. К 10,0 мл 0,10 н. раствора сульфата железа (II) прибавили 10,0 мл 0,10 н. раствора дихромата калия. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала раствора при pH = 0.

86. Вычислить значения окислительно-восстановительного потенциала системы



в растворах, pH которых равен: 0, 2, 4, 6, принимая отношение концентраций окисленной и восстановленной форм редокси-пары:  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}]^2 = 1$ .

87. Рассчитать константу равновесия реакции окисления пероксида водорода перманганатом калия в растворе с pH = 0. Позволяет ли величина константы равновесия использовать эту реакцию для аналитических целей?

88. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при добавлении к 10,0 мл 0,05 н. раствора шавелевой кислоты 10,0 мл 0,05 н. раствора перманганата калия при pH = 0.

44

$$c_{\text{H}}(\text{HCl})V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M^{\ominus}(\text{CaCO}_3)} + c_{\text{H}}(\text{NaOH})V(\text{NaOH}),$$

$$c_{\text{H}}(\text{NaOH}) = 1000 \frac{T(\text{NaOH})}{M^{\ominus}(\text{NaOH})},$$

$$c_{\text{H}}(\text{HCl})V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M^{\ominus}(\text{CaCO}_3)} + 1000 \frac{T(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{M^{\ominus}(\text{NaOH})},$$

следовательно,

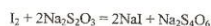
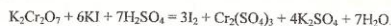
$$m(\text{CaCO}_3) = \left( c_{\text{H}}(\text{HCl})V(\text{HCl}) - 1000 \frac{T(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{M^{\ominus}(\text{NaOH})} \right) M^{\ominus}(\text{CaCO}_3),$$

$$m(\text{CaCO}_3) = \left( 0,1022 \cdot 0,040 - \frac{0,004040 \cdot 10,50}{40} \right) 50 = 0,1514 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{навески})} 100 = \frac{0,1514 \cdot 100}{0,2511} = 60,28 \text{ \%}.$$

**Задача.** К навеске дихромата калия массой 0,1275 г добавили избыток иодида калия. На титрование выделившегося йода израсходовали 22,85 мл раствора тиосульфата натрия. Найти нормальность раствора тиосульфата натрия.

**Решение.** В процессе титрования протекают реакции



Количество израсходованного тиосульфата натрия равно числу моль прореагировавшего дихромата калия

$$\frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M^{\ominus}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = c_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$c_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M^{\ominus}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)},$$

48

89. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при добавлении к 20,0 мл 0,10 н. раствора хлорида олова (II) 18,0 мл 0,10 н. раствора хлорида железа (III).

90. Вычислить константу равновесия реакции окисления нитрита калия раствором дихромата калия в кислой среде с pH = 0.

## 6. РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Все расчеты в титриметрическом анализе основаны на законе эквивалентов.

### 1. Метод прямого титрования

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

$$c_{\text{H}}(\text{X})V(\text{X}) = c_{\text{H}}(\text{A})V(\text{A}),$$

где  $V(\text{X})$ ;  $V(\text{A})$  – объемы, л;  $c_{\text{H}}(\text{X})$ ,  $c_{\text{H}}(\text{A})$  – нормальности, моль/л, соответственно растворов определяемого вещества и титранта А.

Масса определяемого вещества рассчитывается из соотношения

$$\frac{m(\text{X})}{M^{\ominus}(\text{X})} = c_{\text{H}}(\text{A})V(\text{A}), \quad m(\text{X}) = c_{\text{H}}(\text{A})V(\text{A})M^{\ominus}(\text{X}),$$

где  $m(\text{X})$  – масса, г;  $M^{\ominus}(\text{X})$  – эквивалентная масса, г/моль, определяемого вещества.

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

$$m(\text{X}) = c_{\text{H}}(\text{A})V(\text{A})M^{\ominus}(\text{X}) \frac{V}{V(\text{X})}.$$

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

$$m(\text{X}) = \frac{1000T(\text{A})V(\text{A})M^{\ominus}(\text{X})}{V(\text{X})M^{\ominus}(\text{A})}, \quad m(\text{X}) = T(\text{A}/\text{X})V(\text{A})$$

45

$$c_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0,1275}{49,1 \cdot 0,02285} = 0,1136 \text{ моль/л.}$$

### Задачи

91–100. Рассчитать и построить кривую титрования раствора слабой кислоты (91–95) или слабого основания (96–100) раствором гидроксида натрия (91–95) или раствором хлороводородной кислоты (96–100) той же концентрации. Выполнить расчет концентрации ионов водорода и pH раствора, к которому добавили титрант в количестве 0; 10; 50; 99,9; 100,0; 100,1 % от эквивалентного.

Указать пределы скачка кривой титрования, подобрать два индикатора, обосновав их выбор. Какие окраски приобретает раствор с каждым из выбранных индикаторов при добавлении к нему титранта в количестве 99,9 и 100,1 % от эквивалентного?

Числовые данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ задачи	Константа диссоциации $K$ (кислоты)	Концентрация раствора $C_{\text{м}}$ , моль/л	№ задачи	Константа диссоциации $K$ (кислоты)	Концентрация раствора $C_{\text{м}}$ , моль/л
91	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,10	96	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,10
92	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,05	97	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,05
93	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,10	98	$7,0 \cdot 10^{-6}$	0,10
94	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,20	99	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,20
95	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,10	100	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,05

В задачах 101–110 рассчитать значения потенциалов окислительно-восстановительных систем в растворах восстановителей (окислителей) при добавлении к ним окислителей (восстановителей) в количестве 99,9, 100,0 и 100,1 % от эквивалентного (область скачка кривой и положение точки эквивалентности).

101. При титровании 0,1000 н. раствора соли железа (II) 0,1000 н. раствором соли церия (IV).

102. При титровании 0,0800 н. раствора сульфата железа (II) 0,0800 н. раствором перманганата калия при pH = 0.

103. При титровании 0,1000 н. раствора сульфата железа (II) 0,1000 н. раствором перманганата калия при pH = 0.

49

104. При титровании 0,0600 н. раствора иода 0,0600 н. раствором тиосульфата натрия.
105. При титровании 0,05000 н. раствора сернистой кислоты 0,05000 н. раствором иода в сернистой среде с  $\text{pH} = 0$ .
106. При титровании 0,0500 н. раствора арсенита натрия 0,0500 н. раствором иода в слабощелочной среде при  $\text{pH} = 10$ .
107. При титровании 0,1000 н. раствора иодида калия 0,1000 н. раствором дихромата калия при  $\text{pH} = 0$ .
108. При титровании 0,0500 н. раствора перманганата калия 0,0500 н. раствором нитрита калия при  $\text{pH} = 0$ .
109. При титровании 0,0600 н. раствора шавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,0600 н. раствором перманганата калия при  $\text{pH} = 0$ .
110. При титровании 0,0500 н. раствора пероксида водорода 0,0500 н. раствором перманганата калия при  $\text{pH} = 0$ .
111. Найти массу карбоната кальция в навеске, если после ее растворения в 50,00 мл 0,2000 н. раствора хлороводородной кислоты на титрование остатка израсходовали 10,00 мл раствора гидроксида натрия с нормальностью, равной 0,09781 моль/л.
112. Навеску технического оксида цинка массой 0,4477 г, содержащего индифферентные примеси, растворили в 15,00 мл раствора хлороводородной кислоты с титром, равным 0,03646 г/мл. На титрование остатка хлороводородной кислоты израсходовали 25,00 мл 0,2000 н. раствора гидроксида натрия. Найти массовую долю оксида цинка в образце.
113. На титрование раствора, содержащего 0,2120 г химически чистого карбоната натрия, израсходовали 17,00 мл раствора хлороводородной кислоты (индикатор – метиловый оранжевый). Рассчитать титр и нормальность раствора хлороводородной кислоты, его титр по оксиду кальция.
114. Определить нормальность и титр раствора гидроксида калия, если на титрование раствора, содержащего 0,1495 г янтарной кислоты  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ , израсходовали 15,50 мл раствора гидроксида калия.
115. Через 20,00 мл раствора хлороводородной кислоты, титр которого равен 0,007860 г/мл, пропустили некоторое количество газообразного аммиака. На титрование остатка непрореагировавшей хлороводородной кислоты израсходовали 6,30 мл 0,1000 н. раствора гидроксида натрия. Определить массу аммиака, поглощенного раствором.
116. В прибор для количественного определения аммонийных солей методом отгонки поместили 25,00 мл раствора хлорида аммония. После добавления щелочи и кипячения образующийся аммиак отгонялся в 50,00 мл раствора хлороводородной кислоты с титром по гидроксиду аммония, равным 0,003369 г/мл. На титрование остатка хлороводородной кислоты израсходовали 22,00 мл 0,09782 н. раствора гидроксида натрия. Сколько граммов хлорида аммония содержится в 200,00 мл исходного раствора?

117. К раствору, содержащему 0,7500 г шавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , добавили 25,00 мл раствора гидроксида калия. На титрование остатка щелочи израсходовали 4,00 мл 0,1250 н. раствора хлороводородной кислоты. Рассчитать нормальность раствора щелочи.

118. К 1,5000 г известняка прибавили 20,00 мл 0,2060 н. раствора хлороводородной кислоты. На титрование остатка кислоты израсходовали 5,60 мл 0,2000 н. раствора гидроксида натрия. Определить массовую долю карбоната кальция в известняке.

119. Навеску образца технического гидроксида натрия массой 0,0980 г растворили в воде. На титрование раствора израсходовали 20,00 мл раствора хлороводородной кислоты с титром по гидроксиду натрия, равным 0,004820 г/мл. Найти массовую долю гидроксида натрия в образце.

120. Навеску известняка массой 1,6950 г поместили в мерную колбу объемом 250 мл, прибавили к ней 150,00 мл 0,2054 н. раствора хлороводородной кислоты и долили водой до метки. На титрование 25,00 мл этого раствора израсходовали 11,90 мл раствора гидроксида натрия с титром, равным 0,001871 г/мл. Найти массовую долю карбоната кальция в известняке.

121. На титрование 20,00 мл раствора сульфата железа (II) расходуется 25,00 мл раствора дихромата калия, титр которого по железу равен 0,002795 г/мл. Рассчитать нормальность раствора сульфата железа (II).

122. Из навески руды, равной 0,5100 г, медь была переведена в раствор в виде катионов меди (II). При добавлении к этому раствору иодида калия выделился иод, на титрование которого было израсходовано 14,10 мл раствора тиосульфата натрия с титром по меди, равным 0,006500 г/мл. Найти массовую долю меди в руде.

123. Навеску карбоната кальция, равную 0,2000 г, растворили в хлороводородной кислоте. К раствору прибавили 50,00 мл 0,1000 н. раствора шавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и нейтрализовали аммиаком. Полученный осадок отделили от раствора фильтрованием. На титрование фильтрата израсходовали 23,80 мл 0,05000 н. раствора перманганата калия. Найти массовую долю кальция в образце.

124. К навеске пиролюзита массой 0,4000 г прибавили 0,6000 г шавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и избыток серной кислоты. На титрование остатка шавелевой кислоты израсходовали 23,26 мл 0,1129 н. раствора перманганата калия. Рассчитать массовую долю оксида марганца (IV) в пиролюзите.

125. К навеске дихромата калия массой 0,1200 г добавили серную кислоту и избыточное количество иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовали 16,50 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитать нормальность раствора тиосульфата натрия и титр его раствора по иоду.

126. Раствор пероксида водорода приготовили разбавлением 20,00 мл его раствора с массовой долей  $\text{H}_2\text{O}_2$  3 % и плотностью, равной 1 г/мл, до 200,00 мл. Сколько миллилитров полученного раствора следует взять, чтобы после подкисления хлороводородной кислотой и добавления иодида калия на титрование выделившегося иода расходовалось 25,00 мл 0,1500 н. раствора тиосульфата натрия?

127. На титрование 25,00 мл раствора, приготовленного растворением 0,0902 г стандартного образца сплава железа в 250,00 мл раствора кислоты, израсходовали 23,80 мл раствора перманганата калия. Рассчитать эквивалентную и молярную концентрации раствора перманганата калия, если известно, что образец содержал 9 % железа.

128. К 10,00 мл 0,05000 н. раствора дихромата калия добавили избыточное количество серной кислоты и иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовали 12,50 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитать нормальность и титр раствора тиосульфата натрия

129. Навеску образца, содержащего нитрит натрия, равную 1,6900 г, растворили в мерной колбе вместимостью 200,00 мл. К 20,00 мл этого раствора прилили 30,00 мл подкисленного 0,1000 н. раствора перманганата калия. На титрование остатка перманганата калия израсходовали 10,00 мл 0,2000 н. раствора щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ . Найти массовую долю нитрита натрия в образце.

130. Серу в сульфиде марганца определяли следующим образом: 0,0762 г сульфида марганца разлагали хлороводородной кислотой. Выделившийся при этом сероводород пропускали через склянку с 50,00 мл 0,0500 н. раствора иода. Найти массовую долю сульфид-иона в образце, если на титрование остатка иода израсходовали 21,50 мл 0,0500 н. раствора тиосульфата натрия.

131. На титрование раствора хлорида кадмия при  $pH = 9,3$  в присутствии индикатора хромогена темно-синего израсходовали 18,80 мл 0,0500 М раствора комплексона III. Рассчитать массу кадмия (II) в анализируемом растворе.

132. Навеску хлорида магния, равную 0,5671 г, растворили в мерной колбе емкостью 100,00 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора израсходовали 11,70 мл 0,05000 М раствора комплексона III. Рассчитать массовую долю хлорида магния в образце соли.

133. На титрование раствора хлорида кальция,  $pH$  которого равен 12, израсходовали 18,80 мл 0,05000 М раствора комплексона III в присутствии индикатора мурексида. Найти массу кальция в растворе.

134. Из навески соли алюминия массой 1,8020 г приготовили 250,00 мл раствора. К 25,00 мл этого раствора прибавили 25,00 мл 0,1000 М раствора комплексона III. На обратное титрование израсходовали 15,00 мл 0,1000 М раствора сульфата цинка. Найти массовую долю алюминия в образце.

135. Титр раствора комплексона III по карбонату кальция равен 0,001000 г/мл. Рассчитать общую жесткость воды (ммоль/л), принимая молярную массу эквивалента равной половине молярной массы катиона кальция, если на титрование 100,00 мл пробы в присутствии индикатора хромогена темно-синего расходуется 15,00 мл этого раствора.

136. На титрование 100,00 мл воды в присутствии индикатора хромогена темно-синего израсходовали 12,10 мл 0,01000 М раствора комплексона III. Выразить жесткость воды (ммоль/л), принимая молярную массу эквивалента равной половине молярной массы катиона металла (II).



137. Из навески сульфата, равной 1,4000 г, приготовили 250,00 мл раствора. К пробе этого раствора объемом 25,00 мл прибавили 25,00 мл 0,1000 М раствора хлорида бария, осадок отфильтровали. На титрование фильтрата израсходовали 10,00 мл 0,05000 М раствора комплексона III. Найти массовую долю сульфат-иона в образце.

138. Из 1,1800 г кристаллогидрата  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  приготовили раствор в мерной колбе вместимостью 250,00 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора расходуются 16,50 мл раствора комплексона III. Вычислить молярную концентрацию раствора комплексона III.

139. К раствору, содержащему катионы кобальта (II), прибавили аммиачную буферную смесь и 30,00 мл 0,01000 М раствора комплексона III. На титрование остатка комплексона III израсходовали 19,00 мл 0,01000 М раствора соли цинка. Определить массу катиона кобальта (II) в растворе.

140. Навеску соли магния массой 0,6213 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,00 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора израсходовали 20,20 мл 0,05000 М раствора комплексона III. Определить массовую долю магния в соли.

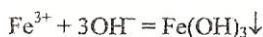
## 7. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

### 7.1. Расчет объема раствора осадителя

Основная задача операции осаждения – количественно перевести в осадок определяемый компонент. Полноту осаждения можно регулировать, выбирая количество осадителя и условия осаждения. Количество осадителя, требующееся для практически полного осаждения, вычисляется по уравнению реакции образования труднорастворимого соединения. При этом, для более полного осаждения определяемого компонента к анализируемому раствору добавляют обычно не эквивалентное количество, а избыток осадителя. В практике гравиметрических определений употребляется не более, чем 50 % избыток осадителя.

**Задача.** Рассчитать объем 0,5000 М раствора гидроксида натрия, необходимый для осаждения гидроксида железа (III) из навески 0,1140 г, содержащей 89 % оксида железа (III).

**Решение.** После растворения навески в кислоте катионы железа (III) осаждают действием гидроксид-ионов (то есть действием щелочи)



Масса оксида железа (III) в навеске

$$m(Fe_2O_3) = \frac{m(\text{навески}) \omega(Fe_2O_3)}{100} = \frac{0,1140 \cdot 89}{100} = 0,1015 \text{ г.}$$

Массовая доля серебра

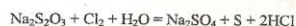
$$\omega(\text{Ag}) = 100 \frac{m(\text{Ag})}{m(\text{навески})} = 100 \frac{0,3172}{0,5000} = 63,2\%$$

#### Задачи

141. Какой объем раствора хлороводородной кислоты с массовой долей растворенного вещества 34 % ( $\rho = 1,17 \text{ г/мл}$ ) потребуется для осаждения серебра в виде хлорида серебра из 2,0000 г сплава, содержащего 22 % серебра, при использовании полуторного объема раствора осадителя?
142. Какой объем раствора гидроксида натрия с массовой долей растворенного вещества 20 % ( $\rho = 1,219 \text{ г/мл}$ ) нужно взять для осаждения гидроксида железа (III) из навески сульфата железа (III), равной 0,4384 г, растворенной в воде?
143. Какой объем раствора карбоната натрия с массовой долей растворенного вещества 17,7 % ( $\rho = 1,190 \text{ г/мл}$ ) требуется для полного осаждения 0,1000 г иона кальция?
144. Навеску кристаллогидрата состава  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,4162 г растворили в воде. Какой объем 2,00 н. раствора серной кислоты нужно взять для полного осаждения ионов бария из раствора?
145. Вычислить, сколько граммов катионов бария было потеряно при промывании осадка хромата бария 120,0 мл воды, если промывная вода насыщалась хроматом бария на 50 %?
146. Осадок сульфида кадмия промыли 250,0 мл воды. Определить потери иона кадмия при промывании, если промывная вода насыщалась сульфидом кадмия на 20 %.
147. Сколько граммов катионов серебра перейдет в раствор, если осадок хлорида серебра промыть: а) 100,0 мл воды; б) 100,0 мл 0,01000 М раствора хлорида натрия?
148. Осадок хромата стронция промыли 200,0 мл воды. Определить потери стронция (в граммах) при промывании.
149. Сколько граммов оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  растворится при промывании осадка: а) 100,0 мл воды; б) 100,0 мл раствора оксалата аммония с массовой долей растворенного вещества 2 % ( $\rho = 1,000 \text{ г/мл}$ )?
150. Вычислить потери свинца (в граммах) при промывании осадка хлорида свинца (II) 300,0 мл воды. При промывании вода насыщалась хлоридом свинца (II) на 30 %.
151. Сколько граммов оксалата магния  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  растворяется при промывании осадка: а) 100,0 мл воды; б) 100,0 мл раствора, в котором содержится 0,0100 г оксалата натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ?
152. Сколько граммов гидроксида железа (III) растворяется при промывании осадка: а) 150,0 мл воды; б) 100,0 мл 0,0500 М раствора гидроксида аммония?

56

166. Из навески цемента массой 1,5162 г получили 0,2105 г дифосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Рассчитать массовую долю оксида магния в цементе.
167. Образец сплава, содержащего серебро, массой 0,2216 г растворили в азотной кислоте. Катионы серебра осадили в виде хлорида серебра. Масса осадка составила 0,2042 г. Рассчитать массовую долю серебра в сплаве.
168. Растворенный в воде тиосульфат натрия окислили хлором. Уравнение окислительно-восстановительной реакции имеет вид



- Серу отделили, к раствору, содержащему сульфат натрия, добавили избыток хлорида бария. Осадок отмыли от примесей, высушили, прокаляли. Масса прокаленного осадка сульфата бария равна 0,3062 г. Рассчитать массу тиосульфата натрия.
169. Из раствора хлорида магния получили осадок оксихинолината магния  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  массой 0,3412 г. Рассчитать массу растворенного хлорида магния.
170. Навеску известняка массой 0,5188 г растворили в хлороводородной кислоте. Нерастворившийся осадок промыли водой и отделили фильтрованием. К фильтрату добавили оксалат аммония. Кислоту нейтрализовали аммиаком. Осадок оксалата кальция отмыли от примесей, высушили и прокаляли. Масса гравиметрической формы, оксида кальция  $\text{CaO}$  0,2449 г. Рассчитать массовую долю карбоната кальция в известняке.
171. Какую навеску кристаллогидрата  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  следует взять, чтобы посредством ряда последовательных операций: растворения в воде, подкисления серной кислотой, окисления пероксидом водорода, осаждением аммиаком, отделения осадка от раствора, его отмытки от примесей, высушивания и прокаливания получить осадок оксида железа (III) массой 0,4100 ... 0,4200 г?

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический анализ. – М.: Высш. шк., 1989.
- Сборник задач по аналитической химии. / Под ред. В.Ф. Тороповой. – Казань: Изд-во Казанского университета, 1987.
- Добрышин К.Д., Окунев А.С., Покровская М.В. Основные свойства элементов и их соединений. Таблицы 1–17: Метод. указания по общей, неорганической и аналитической химии для студентов всех спец. – СПб.: СПбТИХП, 1994.

58

153. Осадок, содержащий 0,3000 г карбоната кальция, промыли 300,0 мл 0,2000 н. раствора карбоната натрия. Рассчитать потери иона кальция (в процентах) при промывании осадка.
154. Сколько граммов сульфата бария растворится при промывании осадка: а) 250,0 мл воды; б) 250,0 мл раствора, содержащего 0,8300 г сульфата аммония?
155. Сколько граммов гидроксида алюминия перейдет в раствор, если осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  промыть: а) 125 мл воды; б) 126 г раствора гидроксида аммония с массовой долей  $\text{NH}_4\text{OH}$  5 %?

При решении задач 156–171 использовать расчетное значение гравиметрического фактора F.

156. Органический инсектицид окислили кислородом и получили растворимый в воде хлорид. После этого хлорид-ион осадили в виде хлорида серебра. При этом из 0,5000 г инсектицида получили 0,0772 г хлорида серебра. Рассчитать массовую долю хлора в инсектициде.
157. Вычислить массовую долю кобальта в сплаве, если из образца массой 0,2100 г после осаждения кобальта  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом получили осадок  $\text{Co}_2\text{O}_3$  массой 0,1012 г.
158. Какую навеску железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  следует взять для определения в нем железа в виде оксида железа (III), чтобы масса гравиметрической формы составляла 0,7000 ... 0,8000 г?
159. Навеску смеси хлорида калия и нитрата аммония массой 0,3636 г, растворили в воде. Вычислить массовую долю хлорида калия в смеси, если после соответствующей обработки получили 0,2675 г хлорида серебра.
160. Вычислить навеску сульфата натрия, взятую для анализа, если степень чистоты анализируемого вещества 90 %, а масса гравиметрической формы сульфата бария 0,3871 г.
161. Навеску органического соединения массой 0,4004 г озолили, и золь растворили в колбе вместимостью 200,00 мл. Из 20,00 мл раствора получили 0,1982 г осадка состава  $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{MoO}_3$ . Найти массовую долю фосфора в анализируемом веществе.
162. Из навески криолита массой 0,4525 г получили 0,2004 г оксида алюминия. Вычислить массовую долю гексафтороалюмината натрия  $\text{Na}_2[\text{AlF}_6]$  в криолите.
163. Из навески суперфосфата массой 0,5302 г получили 0,3244 г дифосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Рассчитать массовую долю фосфора в суперфосфате.
164. Из навески куприта массой 0,1546 г, содержащей оксид меди (I), получили осадок оксихинолината меди (II)  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ . Масса осадка равна 0,1008 г. Рассчитать массовую долю оксида меди (I) в руде.
165. Навеску алюмокалиевых квасцов состава  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  массой 2,6712 г поместили в мерную колбу вместимостью 200,0 мл, растворили в воде и довели объем до метки. Из пробы раствора объемом 20,00 мл получили 0,2680 г сульфата бария. Рассчитать массовую долю алюминия в образце.

57

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

##### Варианты контрольных заданий

Номер варианта	Номера задач																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
	1	40	47	51	61	99	139	141	156	2	39	42	53	62	100	136	143	157	3	38	44	55	63	91	133	145	158	4	37	43	57	64	92	130	147	159	5	36	41	59	65	98	127	149	160	6	35	45	52	71	97	124	151	161	7	34	46	54	72	93	121	153	162	8	33	49	56	73	95	118	155	163	9	32	48	58	74	96	115	142	164	10	31	50	60	75	94	112	144	165	11	30	49	52	81	108	138	146	166	12	29	48	54	82	104	135	148	167	13	28	47	57	83	106	132	150	168	14	27	46	60	84	102	129	152	169	15	26	45	58	85	110	126	154	170	16	25	50	53	66	93	123	141	171	17	24	48	59	67	91	120	144	156	18	23	46	51	68	92	117	147	158	19	22	44	52	69	99	114	150	160	20	21	42	56	70	98	111	153	162	21	22	41	57	76	94	140	155	164	22	3	24	43	54	77	100	135	152	166	23	5	26	45	53	78	95	130	149	168	24	7	28	47	55	79	97	125	146	170	25	9	30	49	60	80	96	120	143	157	26	11	32	42	51	86	109	115	141	159	27	13	34	44	52	87	107	139	142	161	28	15	36	46	59	88	105	134	143	163	29	17	38	48	57	89	103	129	145	165	30	19	40	50	54	90	101	124	146	167	31	2	21	41	51	61	92	119	147	169	32	4	23	42	52	63	94	114	144	171	33	6	25	43	59	79	96	138	148	156	34	8	27	44	58	80	98	133	150	159	35	10	29	45	53	85	108	128	152	162	36	12	31	46	54	64	100	123	155	165	37	14	33	47	60	62	91	118	149	168	38	16	35	48	51	77	99	113	154	171	39	18	37	49	57	78	93	137	151	156	40	20	39	50	52	89	106	132	141	160	41	20	40	49	60	69	97	127	155	164	42	19	38	47	59	65	95	122	142

59

## Продолжение приложен

Номер варианта	Номера задач								
	18	36	45	58	71	100	117	154	1
43	18	36	45	58	71	100	117	154	1
44	17	34	43	57	74	92	112	143	1
45	16	32	41	56	81	104	136	153	1
46	15	30	42	55	66	98	131	142	1
47	14	28	44	54	70	94	126	152	1
48	13	26	46	53	76	91	121	144	1
49	12	24	48	52	73	96	116	151	1
50	11	22	50	51	90	103	111	145	1
51	10	39	45	59	68	99	138	150	1
52	9	37	46	57	67	93	139	146	1
53	8	35	44	53	75	97	137	148	1
54	7	33	43	54	72	95	135	147	1
55	6	31	47	60	83	110	133	149	1
56	5	29	48	52	86	107	131	141	1
57	4	27	42	56	61	91	129	142	1
58	3	25	41	51	69	92	127	145	1
59	2	23	49	59	74	93	125	146	1
60	1	21	50	57	84	109	123	150	1
61	5	21	41	60	78	94	121	151	1
62	10	26	48	58	88	101	119	148	1
63	15	31	42	56	62	95	117	152	1
64	20	36	43	54	82	105	115	144	1
65	4	22	44	52	67	96	113	147	1
66	9	27	45	59	73	97	111	153	1
67	14	32	46	57	80	98	140	149	1
68	19	37	43	55	87	102	136	143	1
69	1	23	47	53	64	99	134	154	1
70	6	28	45	51	70	100	132	155	1
71	11	33	49	59	81	110	130	141	1
72	16	38	44	60	65	91	128	143	1
73	3	24	48	53	63	99	126	145	1
74	8	29	41	54	88	109	124	147	1
75	13	34	43	58	77	92	122	149	1
76	18	39	46	51	71	100	120	151	1
77	2	25	49	52	84	108	118	153	1
78	7	30	41	60	75	93	116	155	1
79	12	35	44	58	72	98	114	142	1
80	17	40	47	56	90	107	112	144	1
81	11	40	50	59	66	94	130	146	1

Номер варианта	Номера задач								
43	18	36	45	58	71	100	117	154	171
44	17	34	43	57	74	92	112	143	170
45	16	32	41	56	81	104	136	153	162
46	15	30	42	55	66	98	131	142	159
47	14	28	44	54	70	94	126	152	171
48	13	26	46	53	76	91	121	144	156
49	12	24	48	52	73	96	116	151	158
50	11	22	50	51	90	103	111	145	161
51	10	39	45	59	68	99	138	150	157
52	9	37	46	57	67	93	139	146	170
53	8	35	44	53	75	97	137	148	166
54	7	33	43	54	72	95	135	147	171
55	6	31	47	60	83	110	133	149	169
56	5	29	48	52	86	107	131	141	168
57	4	27	42	56	61	91	129	142	167
58	3	25	41	51	69	92	127	145	166
59	2	23	49	59	74	93	125	146	165
60	1	21	50	57	84	109	123	150	164
61	5	21	41	60	78	94	121	151	163
62	10	26	48	58	88	101	119	148	162
63	15	31	42	56	62	95	117	152	161
64	20	36	43	54	82	105	115	144	160
65	4	22	44	52	67	96	113	147	159
66	9	27	45	59	73	97	111	153	158
67	14	32	46	57	80	98	140	149	157
68	19	37	43	55	87	102	136	143	156
69	1	23	47	53	64	99	134	154	171
70	6	28	45	51	70	100	132	155	159
71	11	33	49	59	81	110	130	141	170
72	16	38	44	60	65	91	128	143	156
73	3	24	48	53	63	99	126	145	169
74	8	29	41	54	88	109	124	147	157
75	13	34	43	58	77	92	122	149	168
76	18	39	46	51	71	100	120	151	158
77	2	25	49	52	84	108	118	153	167
78	7	30	41	60	75	93	116	155	159
79	12	35	44	58	72	98	114	142	165
80	17	40	47	56	90	107	112	144	156
81	11	40	50	59	66	94	130	146	161
82	12	39	48	57	68	96	129	148	166
83	13	38	46	52	76	95	128	150	171
84	14	37	44	54	79	91	127	152	170
85	15	36	42	60	71	93	126	154	165