

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова

2-е издание



УМО СПО рекомендует

 **Юрайт**
издательство
biblio-online.ru

**А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко,
Т. П. Александрова, А. А. Казакова**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

2-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно–методическим отделом среднего
профессионального образования в качестве учебного
пособия для студентов образовательных учреждений среднего
профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 543(075.32)

ББК 24.4я723

A76

Авторы:

Апарнев Александр Иванович — доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета;

Лупенко Галина Константиновна — кандидат химических наук, доцент;

Александрова Татьяна Павловна — доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета;

Казакова Анна Александровна — старший преподаватель кафедры химии и химической технологии механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета.

Рецензенты:

Юхин Ю. М. — доктор химических наук, профессор;

Шевницына Л. В. — кандидат технических наук, доцент.

Апарнев, А. И.

A76 Аналитическая химия : учеб. пособие для СПО / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 107 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-07838-1

Настоящее учебное пособие охватывает основные разделы курса аналитической химии — качественный и количественный анализ. В нем даны качественные реакции катионов и анионов, основные положения теории растворов электролитов, окислительно-восстановительные процессы и направление их протекания, также рассмотрены методы кислотно-основного титрования, окислительно-восстановительного титрования, комплексонометрического титрования и осадительного титрования.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования.

УДК 543(075.32)

ББК 24.4я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

© Апарнев А. И., Лупенко Г. К., Александрова Т. П., Казакова А. А., 2011

© Апарнев А. И., Лупенко Г. К., Александрова Т. П., Казакова А. А., 2017, с изменениями

ISBN 978-5-534-07838-1

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

Оглавление

Предисловие	5
-------------------	---

I. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Качественные реакции катионов и анионов	7
<i>Примеры решения задач</i>	<i>10</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>12</i>
2. Основные положения теории растворов электролитов.	
Кислотно-основные равновесия в растворах электролитов	14
2.1. Способы выражения концентрации растворов.	
Приготовление растворов различной концентрации	15
<i>Примеры решения задач</i>	<i>18</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>20</i>
2.2. Расчет pH растворов сильных и слабых электролитов, буферных растворов.....	23
<i>Примеры решения задач</i>	<i>26</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>29</i>
2.3. Гидролиз, расчет константы и степени гидролиза, определение pH растворов гидролизующихся солей	32
<i>Пример решения задачи</i>	<i>32</i>
<i>Задание для самостоятельного решения.....</i>	<i>33</i>
3. Окислительно-восстановительные (редокс-) процессы и направление их протекания	35
<i>Пример решения задачи</i>	<i>36</i>
<i>Задание для самостоятельного решения.....</i>	<i>37</i>
4. Равновесие в растворах комплексных соединений	39
<i>Примеры решения задач</i>	<i>40</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>42</i>
Разрушение комплексных ионов	44
<i>Примеры решения задач</i>	<i>45</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>47</i>

II. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

5. Метод кислотно-основного титрования	51
<i>Примеры решения задач</i>	<i>52</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>55</i>
6. Методы окислительно-восстановительного титрования	59
6.1. Перманганатометрия	60
<i>Примеры решения задач</i>	<i>61</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>64</i>
6.2. Дихроматометрия. Иодометрия	68
<i>Примеры решения задач</i>	<i>70</i>
<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	<i>73</i>
7. Метод комплексонометрического титрования. Трилонометрия	77
<i>Примеры решения задач</i>	<i>78</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>81</i>
8. Методы осадительного титрования. Аргентометрия. Тиоцианометрия. Меркурометрия	84
<i>Примеры решения задач</i>	<i>85</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>87</i>

Расчетно-графическая работа

Примеры решения и оформления РГР	91
Список литературы.....	100
Новые издания по дисциплине «Аналитическая химия» и смежным дисциплинам	101
Приложения.....	103

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое учебное пособие является составной частью учебно-методического комплекса для студентов, обучающихся по специальностям «Технология продукции и организации общественного питания», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии». Настоящее пособие охватывает основные разделы курса аналитической химии - качественный и количественный анализ.

Каждый раздел содержит краткое теоретическое введение, примеры решения задач и задания для самостоятельного решения.

Номер варианта соответствует двум последним цифрам номера (шифра) зачетной книжки. Каждый раздел «Задания для самостоятельного решения» включает 30 индивидуальных заданий, номер которых соответствует номеру варианта. В случае, если шифр больше 30, то номер варианта определяется разностью: шифр – 30.

На обложке тетради для контрольной работы указываются: фамилия, имя, отчество, номер зачетной книжки (шифр), специальность и группа.

При оформлении работы следует отводить поля для отметок преподавателя.

Номера и условия задач следует приводить обязательно, соблюдая тот порядок, в котором они указаны в пособии.

Решение заданий должно содержать уравнения реакций, формулы, числовые значения и при необходимости краткое пояснение.

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не считается принятой.

В результате изучения курса студент должен освоить:

трудовые действия

- владеть методами статической обработки экспериментальных данных;

- владеть методами кислотно-основного титрования, окислительно-восстановительного титрования, комплексонометрического титрования и осадительного титрования;

- владеть навыками выполнения основных аналитических операций при качественном и количественном анализе веществ;

необходимые умения

- выбирать оптимальный метод качественного и количественного анализа вещества;

- проводить разделение катионов и анионов химическими методами;

- проводить расчеты с использованием статической обработки результатов количественного анализа;

- проводить расчеты, связанные с приготовлением растворов заданной концентрации и с заданным значением кислотности;

необходимые знания

- цели и задачи аналитической химии;

- основные положения теории растворов электролитов;

- принципы качественного анализа неорганических соединений;

- направления протекания окислительно-восстановительных процессов.

I. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

Современная аналитическая химия состоит из трех разделов: качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные (физико-химические) методы анализа.

Качественный химический анализ – это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, групп атомов, молекул в анализируемом объекте. Он включает в себя *дробный* и *систематический* анализ.

Дробный анализ – обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью *специфического реагента (специфическая реакция)* в присутствии всех компонентов пробы. Реакции, с помощью которых можно обнаружить небольшое число ионов, называются *селективными*. Эти реакции присущи определенной группе ионов, близких по химическим свойствам. Дробный анализ не требует много времени и применяется для исследования простых объектов, содержащих ограниченное число ионов.

Для полного качественного анализа сложных объектов используют *систематический анализ*, который предусматривает разделение смеси анализируемых ионов по *аналитическим группам* с последующим обнаружением каждого иона. В систематическом анализе применяют определенную систему последовательных операций по разделению ионов на группы и подгруппы, характеризующиеся общими свойствами. Реагенты, позволяющие отделять группы близких по свойствам ионов от других ионов, называют *групповыми* реагентами. В качестве групповых реагентов используют вещества, образующие малорастворимые или комплексные соединения с целой группой ионов.

Существуют различные аналитические классификации катионов по группам – *сульфидная, аммиачно-фосфатная и кислотнo-основная*. Каждая классификация основана на химических свойствах катионов, связана с положением соответствующих элементов в периодической системе и их электронным строением.

В лабораторном практикуме чаще всего используется кислотнo-основная классификация катионов (табл. 1).

В анализе анионов также используются реактивы, действие которых основано на образовании малорастворимых соединений (табл. 2).

Таблица 1

Кислотно-щелочная классификация катионов

Аналитические группы						
	I	II	III	IV	V	VI
	K^+, Na^+, NH_4^+	Ag^+, Pb^{2+}, Ba^{2+}	$Hg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{5+}, Pb^{2+}, As^{3+}, (Sb^{3+})$		$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	$Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$
Характеристика групп	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды не растворимы в воде и в разбавленных кислотах	Сульфаты не растворимы в воде и в кислотах	Гидроксиды амфотерны: растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды не растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеют	2 н. раствор HCl	2 н. раствор H_2SO_4	Избыток 4 н. раствора NaOH	Избыток 25%-го раствора NH_4OH или 4 н. NaOH	25%-й раствор NH_4OH
Характеристика получаемых соединений	Раствор K^+, Na^+, NH_4^+	Осадок $AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$	Осадок $CaSO_4, SrSO_4, BaSO_4, PbSO_4$	Раствор $[Al(OH)_4]^-$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{4-}$, $[Pb(OH)_4]^{2-}$, AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} (SbO_3^{3-})	Осадок $Mg(OH)_2, Mn(OH)_2, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Bi(OH)_3, HSbO_2, HSbO_3$	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

Таблица 2

Классификация анионов

Номер группы	Анионы, образующие группу	Групповой реагент	Характеристика группы
I	SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , F^- и другие	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде	Соли бария мало растворимы в воде, но растворимы в кислотах (HCl , H_2SO_4), за исключением BaSO_4
II	Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , S^{2-} , SCN^- , CN^- и другие	Раствор AgNO_3 в разбавленной 2 н. азотной кислоте	Соли серебра мало растворимы в воде и разбавленной HNO_3 , за исключением AgBrO_3
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- и другие	Отсутствует	Соли бария и серебра растворимы в воде

При проведении и описании результатов качественного анализа используют *аналитические признаки* веществ и *аналитические реакции*.

Аналитические признаки – такие свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов. *Характерные аналитические признаки* – цвет, запах, осадок, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность и т. д.

Аналитическая реакция – химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. В качестве аналитических реакций чаще всего используют реакции образования окрашенных соединений, газов, выделение или растворение осадков, образование кристаллов характерной формы, окрашивание пламени газовой горелки, образование соединений, люминесцирующих в растворах.

При этом на результаты проведения аналитических реакций влияют температура, концентрация растворов, рН среды, присутствие мешающих или маскирующих веществ и веществ, катализирующих процессы.

Требования к аналитическим реакциям:

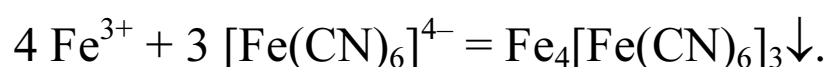
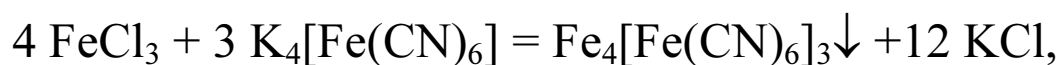
- 1) реакция должна проходить достаточно быстро и в одном направлении;
- 2) сопровождаться заметным аналитическим эффектом;
- 3) быть высокочувствительной и высокоселективной.

Примеры решения задач

Задача 1. Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения обнаружения ионов Fe^{3+} и Pb^{2+} .

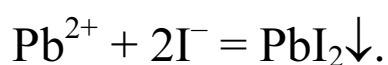
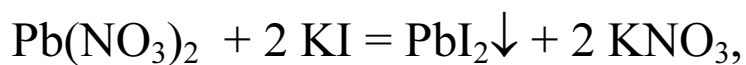
Решение

1. Ион Fe^{3+} в растворе можно обнаружить с помощью калий гексацианоферрата(II) – желтая кровавая соль.

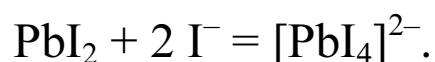


Качественный признак реакции – выпадение синего осадка берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

2. Ионы Pb^{2+} обнаруживают с помощью калий иодида



Качественный признак реакции – ярко-желтый осадок PbI_2 , который растворяется в избытке калий иодида



Задача 2. Предложите схему разделения смеси катионов Ba^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ по кислотно-щелочной классификации.

Решение

Для указания аналитических групп катионов используйте табл. 1.

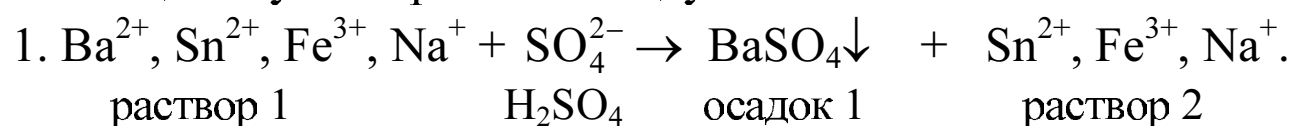
Из таблицы находим, что Ba^{2+} – ионы III аналитической группы, осаждаются групповым реагентом 2 н. раствором H_2SO_4 .

Ионы Sn^{2+} относятся к IV аналитической группе, групповой реагент 4 н. раствор NaOH (KOH); осаждаемый $\text{Sn}(\text{OH})_2$ амфотерен и растворим в избытке группового реагента.

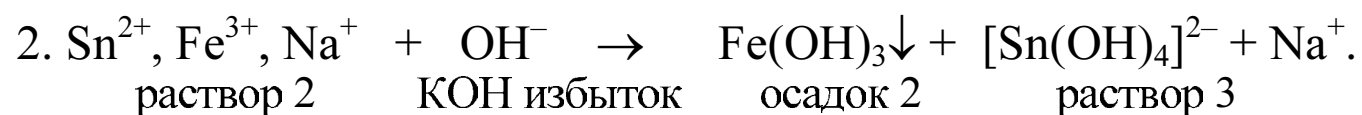
Fe^{3+} – ионы V группы, групповой реагент 4 н. раствор NaOH (KOH) или избыток NH_4OH ; осаждаемый $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нерастворим в избытке группового реагента.

Na^+ – ионы I аналитической группы, группового реагента нет.

Схема разделения данной смеси катионов кислотно-основным методом по одному из вариантов следующая.

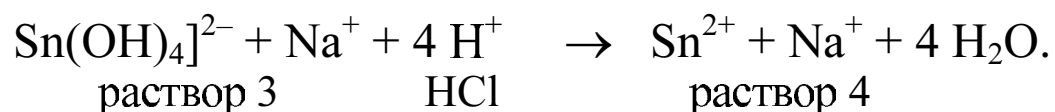


Осадок отделяют, в фильтрате будут содержаться ионы раствора 2.

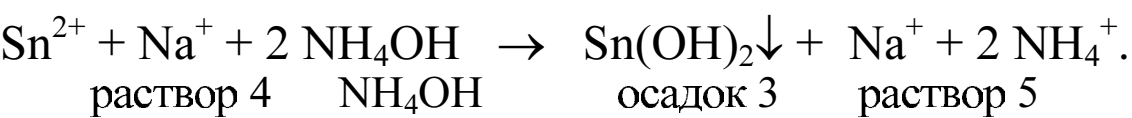


Осадок 2 отделяют, в фильтрате будут содержаться ионы раствора 3.

3. Для отделения Sn^{2+} от Na^+ разрушают ион $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, действуя кислотой



4. Из раствора 4 осаждают ионы Sn^{2+} действием избытка NH_4OH



Осадок 3 отделяют, ионы Na^+ остаются в фильтрате.

Задания для самостоятельного решения

Задание 1. Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций обнаружения указанных ионов (см. вариант в табл. 3). Укажите качественные признаки реакций.

Таблица 3

Таблица вариантов

Номер варианта	Ионы	Номер варианта	Ионы	Номер варианта	Ионы
1	$\text{NH}^+, \text{Pb}^{2+}$	8	$\text{K}^+, \text{Fe}^{3+}$	15	$\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Cu}^{2+}$
2	$\text{K}^+, \text{Ni}^{2+}$	9	$\text{Cr}^{3+}, \text{Pb}^{2+}$	16	$\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$
3	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cl}^-$	10	$\text{NO}_3^-, \text{Cu}^{2+}$	17	$\text{Fe}^{2+}, \text{NO}_3^-$
4	$\text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}$	11	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	18	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
5	$\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$	12	K^+, Cl^-	19	$\text{NH}_4^+, \text{Ni}^{2+}$
6	$\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Mn}^{2+}$	13	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	20	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Co}^{2+}$
7	$\text{Co}^{2+}, \text{NH}^+$	14	$\text{Pb}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$	Продолжение вариантов см. по тексту	

21. К раствору, содержащему смесь ионов $\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, прилили раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Запишите ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций и укажите качественный признак реакции.

22. К раствору, содержащему смесь ионов $\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, прилили раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Запишите ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций и укажите качественный признак реакции.

23. К раствору, содержащему смесь ионов $\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, прилили 25 %-й раствор NH_4OH . Запишите ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций и укажите качественный признак реакции.

24. К раствору, содержащему смесь ионов $\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, прилили раствор NH_4CNS . Запишите ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций и укажите качественный признак реакции.

25. К раствору, содержащему смесь ионов Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , прилили избыток раствора NH_4OH ($\omega = 25\%$). Запишите ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций и укажите качественный признак реакции.

26. К раствору, содержащему смесь ионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , прилили избыток раствора NH_4OH ($\omega = 25\%$). Запишите ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций и укажите качественный признак реакции.

27. К раствору, содержащему смесь ионов Al^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , прилили избыток раствора NH_4OH ($\omega = 25\%$). Запишите ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций и укажите качественный признак реакции.

28. К раствору, содержащему смесь ионов Al^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , прилили избыток 4 н. раствора NaOH . Запишите ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций и укажите качественный признак реакции.

29. К раствору, содержащему смесь ионов Cr^{3+} , Sn^{2+} , NH_4^+ , прилили избыток 4 н. раствора NaOH . Запишите ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций и укажите качественный признак реакции.

30. К раствору, содержащему смесь ионов Sn^{4+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , прилили избыток 4 н. раствора NaOH . Запишите ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций и укажите качественный признак реакции.

Задание 2. Кислотно-основная классификация катионов и систематический ход анализа смеси катионов

В чем заключается сущность систематического хода анализа катионов? Раствор содержит смесь катионов (см. вариант в табл. 4). Укажите аналитические группы катионов, групповой реагент и составьте схему их разделения, выделив все катионы (кроме I аналитической группы) в виде осадка.

Таблица 4

Таблица вариантов

Номер вари- анта	Ионы	Номер вари- анта	Ионы	Номер вари- анта	Ионы
1	Mn^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+}	11	Ag^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+}	21	NH_4^+ , Al^{3+} , Ni^{2+}
2	NH_4^+ , Cu^{2+} , Sn^{2+}	12	Ba^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+}	22	Cu^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+}
3	Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+	13	Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+}	23	Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}

Окончание табл. 4

Номер вари- анта	Ионы	Номер вари- анта	Ионы	Номер вари- анта	Ионы
4	NH_4^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+}	14	Ba^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}	24	Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+}
5	Fe^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}	15	NH_4^+ , Ca^{2+} , Co^{2+}	25	NH_4^+ , Cr^{3+} , Fe^{2+}
6	Mg^{2+} , Ni^{2+} , Na^+	16	Ag^+ , Cr^{3+} , Ni^{2+}	26	Pb^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+}
7	Mg^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+}	17	NH_4^+ , Cd^{2+} , Sn^{2+}	27	Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}
8	Hg_2^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}	18	Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{4+}	28	Ni^{2+} , Sn^{2+} , Hg_2^{2+}
9	Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+}	19	Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}	29	Cr^{3+} , Ag^+ , Bi^{3+}
10	Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+}	20	Fe^{3+} , Ba^{2+} , Cr^{3+}	30	Mn^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+}

**2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Проводники, прохождение через которые электрического тока вызы-
вает перемещение вещества в виде ионов, называются *электролитами*.
К ним относятся либо индивидуальные вещества, либо *растворы*.

Растворы – это гомогенные (однофазные) системы переменного
состава, состоящие из двух или более веществ (компонентов). По ха-
рактеру агрегатного состояния растворы могут быть газообразными,
жидкими и твердыми. Обычно компонент, который в данных условиях
находится в том же агрегатном состоянии, что и образующийся рас-
твор, считают растворителем, остальные составляющие раствора –
растворенными веществами. В случае одинакового агрегатного со-
стояния компонентов растворителем считают тот компонент, который
преобладает в растворе.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации С.А. Ар-
рениуса электролиты в растворах распадаются (диссоциируют) на
ионы вследствие взаимодействия с молекулами растворителя.

Количественно ионизация электролита в растворе характеризуется *степенью диссоциации* α , равной отношению числа продиссоциированных молекул к исходному числу молекул.

По способности к диссоциации электролиты разделяют на *сильные и слабые*. *Сильные* электролиты (большинство солей; кислоты – HNO_3 , HCl , HBr , HI , HSCN , H_2SO_4 , HClO_4 , HMnO_4 и др.; основания – все щелочи, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$) практически полностью ($\alpha \sim 1$) распадаются на ионы. *Слабые* электролиты (кислоты, основания, внутренняя сфера комплексных соединений) в растворах диссоциированы частично ($\alpha \ll 1$ и уменьшается с ростом концентрации раствора).

Согласно теории электролитической диссоциации С.А. Аррениуса, принято считать, что *кислота* – это вещество, выделяющее при ионизации (диссоциации на ионы) ион водорода H^+ , а *основание* – это вещество, выделяющее при ионизации гидроксид-ион OH^- .

2.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Основной количественной характеристикой раствора является *концентрация*, которая отражает содержание растворенных веществ в единице массы, единице объема раствора или растворителя.

Массовая доля ω показывает, какая масса вещества содержится в 100 г раствора (выражается в долях либо в процентах):

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}}; \quad \omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho} \cdot 100 \%.$$

Молярная концентрация C показывает, какое количество вещества (сколько моль) содержится в 1 л раствора:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \text{ моль/л (моль/дм}^3\text{)}.$$

Молярная концентрация эквивалентов $C_{\text{эк}}$ показывает, какое количество вещества эквивалентов содержится в 1 л раствора:

$$C_{\text{эк}} = \frac{n_{\text{эк}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{эк}} \cdot V}, \text{ моль/л (моль/дм}^3\text{)}.$$

Прежнее название молярной концентрации эквивалентов – нормальная концентрация или нормальность (н.).

Например, $C_{\text{ЭК}}(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л или 0,1 н.

Молярная масса эквивалентов вещества $M_{\text{ЭК}}$ – это отношение массы вещества ($m_{\text{В}}$) к количеству вещества эквивалентов ($n_{\text{ЭК}}$):

$$M_{\text{ЭК}} = \frac{m_{\text{В}}}{n_{\text{ЭК}}}, \text{ г/моль (кг/моль)}.$$

Так как $n_{\text{ЭК}} = z \cdot n$, то $M_{\text{ЭК}} = \frac{M_{\text{В}}}{z}$, где z – число эквивалентности.

Титр раствора T – это масса вещества, содержащегося в 1 мл раствора

$$T = \frac{m_{\text{В}}}{V_{\text{Р}}}, \text{ г/мл}.$$

Титр рабочего раствора по определяемому веществу $T_{\text{РВ/ОВ}}$ – масса определяемого вещества (ОВ), реагирующего (т. е. эквивалентная) с 1 мл раствора рабочего вещества (РВ)

$$T_{\text{РВ/ОВ}} = \frac{m(\text{РВ}) \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{ОВ})}{M_{\text{ЭК}}(\text{РВ}) \cdot V} = \frac{T \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{ОВ})}{M_{\text{ЭК}}(\text{РВ})}, \text{ г/мл}.$$

Связь между молярной концентрацией и массовой долей:

$$C = \frac{\omega\% \cdot 10 \cdot \rho}{M}.$$

Вывод данной формулы: выражаем массу вещества из формулы для массовой доли и подставляем ее в формулу для нахождения молярной концентрации вещества. При этом учитываем, что масса раствора определяется как

$$m_{\text{Р-ра}} = V \cdot \rho, \text{ поскольку } m_{\text{В}} = \frac{m_{\text{Р-ра}} \cdot \omega\%}{100\%}, \text{ то}$$

$$C = \frac{m_{\text{В}}}{M_{\text{В}} \cdot V_{\text{Р-ра}}} = \frac{m_{\text{Р-ра}} \cdot \omega\%}{100\% \cdot M_{\text{В}} \cdot V(\text{л})} = \frac{V(\text{мл}) \cdot \rho \cdot \omega\% \cdot 1000}{100\% \cdot M_{\text{В}} \cdot V(\text{мл})} = \frac{\omega\% \cdot 10 \cdot \rho}{M_{\text{В}}}.$$

Связь между молярной концентрацией эквивалентов и массовой долей:

$$C_{\text{эк}} = \frac{\omega\% \cdot 10 \cdot \rho}{M_{\text{эк}}}.$$

Вывод этой формулы аналогичен выводу предыдущей формулы.

Связь между молярной концентрацией и молярной концентрацией эквивалентов:

$$C_{\text{эк}} = C \cdot z.$$

Вывод формулы следующий:

$$C_{\text{эк}} = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{эк}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{m \cdot z}{M \cdot V} = C \cdot z, \text{ моль/л.}$$

Связь между молярной концентрацией и титром:

$$T = \frac{C \cdot M_{\text{в}}}{1000}, \text{ г/мл.}$$

Вывод данной формулы: выражаем массу вещества из молярной концентрации и подставляем в формулу для нахождения титра раствора:

$$T = \frac{m_{\text{в}}}{V(\text{мл})} = \frac{C \cdot M_{\text{в}} \cdot V(\text{мл})}{1000 \cdot V(\text{мл})} = \frac{C \cdot M_{\text{в}}}{1000}, \text{ г/мл.}$$

Связь между молярной концентрацией эквивалентов и титром:

$$T = \frac{C_{\text{эк}} \cdot M_{\text{эк}}}{1000}, \text{ г/мл.}$$

Вывод формулы аналогичен выводу предыдущей формулы.

Связь между молярной концентрацией эквивалента и титром рабочего раствора по определяемому веществу:

$$T_{\text{РВ/ОВ}} = \frac{C_{\text{эк}}(\text{РВ}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{ОВ})}{1000}, \text{ г/мл.}$$

Примеры решения задач

Задача 1. Каковы молярная концентрация и молярная концентрация эквивалентов раствора аммиака с массовой долей 2,35 % ($\rho = 0,988 \text{ г/см}^3$) и сколько миллилитров (см^3) этого раствора необходимо взять для приготовления 1 дм³ 0,1 н. раствора? Вычислите массу азотной кислоты, которую необходимо добавить для полного взаимодействия реагирующих веществ. Определите $T_{\text{NH}_4\text{OH}}$ и $T_{\text{NH}_4\text{OH}/\text{HNO}_3}$.

Решение

1. По формуле взаимосвязи массовой доли и молярной концентрации рассчитаем молярную концентрацию для 2,35 % раствора аммиака:

$$C = \frac{\omega\% \cdot 10 \cdot \rho}{M} = \frac{2,35 \cdot 10 \cdot 0,988}{35} = 0,663 \text{ моль/дм}^3,$$

$M(\text{NH}_4\text{OH}) = 35 \text{ г/моль}$.

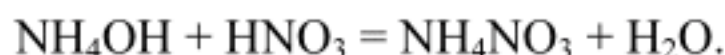
2. Молярную концентрацию эквивалентов раствора аммиака рассчитаем по формуле $C_{\text{эк}} = C \cdot z$.

Для NH_4OH $z = 1$, следовательно, $C_{\text{эк}} = C = 0,663 \text{ моль/дм}^3$.

3. Найдем объем 0,663 н. раствора NH_4OH , необходимый для приготовления 1 дм³ 0,1 н. раствора из соотношения $C_{\text{эк}(1)} \cdot V_1 = C_{\text{эк}(2)} \cdot V_2$:

$$V = \frac{0,1 \cdot 1}{0,663} = 0,1508 \text{ л} = 150,8 \text{ мл}.$$

4. Взаимодействие азотной кислоты и раствора аммиака протекает по уравнению



При полном взаимодействии реагирующих веществ

$$\begin{aligned} n_{\text{эк}}(\text{HNO}_3) &= n_{\text{эк}}(\text{NH}_4\text{OH}) = C_{\text{эк}}(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot V(\text{NH}_4\text{OH}) = \\ &= 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ моль}. \end{aligned}$$

Найдем массу азотной кислоты, необходимую для полного взаимодействия реагирующих веществ:

$$m(\text{HNO}_3) = n_{\text{эк}} \cdot M_{\text{эк}} = 0,1 \cdot 63 = 6,3 \text{ г},$$

$M_{\text{эк}}(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль}$.

5. Найдем $T_{\text{NH}_4\text{OH}}$ и $T_{\text{NH}_4\text{OH}/\text{HNO}_3}$:

$$T_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{C_{\text{ЭК}} \cdot M_{\text{ЭК}}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 35}{1000} = 0,0035 \text{ г/мл},$$

$$T_{\text{NH}_4\text{OH}/\text{HNO}_3} = \frac{C_{\text{ЭК}}(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{HNO}_3)}{1000} = \frac{0,1 \cdot 63}{1000} = 0,0063 \text{ г/мл}.$$

Задача 2. Сколько воды (см^3) необходимо добавить к 250 см^3 раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с массовой долей 13 % и плотностью $1,140 \text{ г/см}^3$, чтобы получить раствор с молярной концентрацией эквивалентов $0,65 \text{ моль/дм}^3$?

Решение

1. Вычислим массу 13 %-го раствора сульфата алюминия и массу $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащуюся в 250 см^3

$$m_{\text{р-ра}} = V \cdot \rho = 250 \cdot 1,140 = 285 \text{ г},$$

$$m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{\omega \cdot m_{\text{р-ра}}}{100 \%} = \frac{13 \cdot 285}{100} = 37,05 \text{ г}.$$

2. Рассчитаем объем $0,65 \text{ н.}$ раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$V = \frac{m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{C_{\text{ЭК}} \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)} = \frac{37,05}{0,65 \cdot 57} = 1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3,$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/моль}.$$

3. Рассчитаем объем воды, который необходимо добавить к 250 см^3 13 %-го раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, чтобы получить 1 дм^3 $0,65 \text{ н.}$ раствора

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 1000 - 250 = 750 \text{ см}^3.$$

Задания для самостоятельного решения

Задание 3

1. Какой объем 39 %-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,30 \text{ г/см}^3$) надо взять для приготовления 1,5 дм³ 0,15 н. раствора? Вычислите массу гидроксида натрия, которую необходимо добавить для полной нейтрализации полученного раствора. Определите $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3}$.

2. Какой объем 8 %-го раствора аммиака ($\rho = 0,97 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 2 дм³ 0,15 н. раствора? Вычислите массу серной кислоты, которую необходимо добавить для полного взаимодействия реагирующих веществ. Определите $T_{\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4}$.

3. Сколько миллилитров 60 %-й серной кислоты ($\rho = 1,535 \text{ г/см}^3$) надо взять для приготовления 5 дм³ 0,5 н. раствора? Вычислите массу гидроксида бария, которую необходимо добавить для полной нейтрализации полученного раствора. Определите $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ba}(\text{OH})_2}$.

4. Какой объем азотной кислоты (см³) с массовой долей 65,84 % ($\rho = 1,395 \text{ г/см}^3$) нужно взять для приготовления 4 дм³ 0,15 н. раствора? Вычислите массу гидроксида калия, которую необходимо добавить для полной нейтрализации полученного раствора. Определите $T_{\text{HNO}_3/\text{KOH}}$.

5. Для приготовления 8 дм³ раствора взято 40 см³ серной кислоты с массовой долей 57,36 % ($\rho = 1,47 \text{ г/см}^3$). Рассчитать титр и молярную концентрацию эквивалента этого раствора. Вычислите массу карбоната калия, которую необходимо добавить для полной нейтрализации полученного раствора. Определите $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3}$.

6. Какова молярная концентрация раствора гидроксида калия с массовой долей 11,03 % ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) и сколько миллилитров этого раствора необходимо взять для приготовления 2 дм³ 0,2 н. раствора? Вычислите массу соляной кислоты, которую необходимо добавить для полного взаимодействия реагирующих веществ. Определите $T_{\text{KOH}/\text{HCl}}$.

7. Сколько воды надо прибавить к 3900 см³ раствора гидроксида натрия с титром 0,020340 г/см³, чтобы получить точно 0,5 н. раствора? Вычислите массу уксусной кислоты, которую необходимо добавить для полного взаимодействия реагирующих веществ. Определите $T_{\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{COOH}}$.

8. Какой молярной концентрации получится раствор азотной кислоты, если к 300 см³ ее 32 %-го раствора ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) прибавить 500 см³

воды? Вычислите массу гидроксида натрия, которую необходимо добавить для полной нейтрализации полученного раствора. Определите $T_{\text{HNO}_3/\text{NaOH}}$.

9. Рассчитайте массу карбоната калия, необходимую для приготовления 500 см^3 его раствора с титром $0,00495 \text{ г/см}^3$. Вычислите массу хлороводорода, которую необходимо добавить для полной нейтрализации полученного раствора. Определите $T_{\text{K}_2\text{CO}_3/\text{HCl}}$.

10. Какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей 20 % ($\rho = 1,098 \text{ г/см}^3$) нужно взять для приготовления 500 см^3 его раствора с $c_{\text{ж}} = 0,051 \text{ моль/л}$? Каков титр раствора? Вычислите массу буры, которую необходимо добавить для полной нейтрализации полученного раствора. Определите $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$.

11. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора карбоната натрия ($\rho = 1,095 \text{ г/см}^3$), если 25 г соли растворили в 250 см^3 воды. Вычислите массу серной кислоты, которую необходимо добавить для полной нейтрализации полученного раствора. Определите $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4}$.

12. Сколько миллилитров (см^3) 25 %-го раствора уксусной кислоты ($\rho = 1,03 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 100 см^3 2 М раствора? Вычислите массу гидроксида калия, которую необходимо добавить для полной нейтрализации полученного раствора. Определите $T_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{KOH}}$.

13. Какой объем 30 %-го раствора фосфорной кислоты ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 3 дм^3 0,2 н. раствора. Вычислите массу гидроксида калия, которую необходимо добавить для полной нейтрализации полученного раствора. Определите $T_{\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KOH}}$.

14. Какой объем 0,01 н. раствора сульфата железа(II) можно приготовить из 80 см^3 35 %-го его раствора с плотностью $1,38 \text{ г/см}^3$? Определите титр 0,01 н. раствора сульфата железа(II).

15. Какой объем 2 н. раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нужно взять для приготовления 3 дм^3 0,1 М раствора? Вычислите массу гидроксида калия, которую необходимо добавить для полной нейтрализации полученного раствора. Определите $T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}}$.

16. В 500 мл раствора содержится 2,6578 г карбоната натрия. Вычислите титр раствора, титр раствора по соляной кислоте и молярную концентрацию эквивалентов раствора карбоната натрия при нейтрализации этого раствора: а) до CO_2 , б) до NaHCO_3 .

17. В воде растворили 28,00 г калия гидроксида и разбавили водой до 1500 см³. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов и титр полученного раствора.

18. К 550 см³ 0,1925 М соляной кислоты прибавили 50,00 см³ раствора соляной кислоты с титром 0,02370 г/см³. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов и титр полученного раствора.

19. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 9,3 % ($\rho = 1,05$ г/см³) потребуется для приготовления 40 см³ 0,35 М раствора серной кислоты. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов и титр полученного раствора.

20. Какой объем раствора карбоната натрия с массовой долей, равной 15 % ($\rho = 1,16$ г/см³), нужно взять для приготовления 120 см³ 0,45 М раствора карбоната натрия? Вычислите титр и молярную концентрацию эквивалентов полученного раствора.

21. Какой объем хлороводородной кислоты с массовой долей 38,3 % ($\rho = 1,19$ г/см³) необходим для приготовления 1 дм³ 0,1 М раствора? Рассчитайте титр полученного раствора.

22. Для приготовления 500 см³ раствора было взято 20,00 см³ хлороводородной кислоты ($\rho = 1,19$ г/см³). Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

23. Какая масса щелочи, содержащей 98 % NaOH и 2 % примесей, необходима для приготовления 200 см³ 0,1 М раствора?

24. Сколько воды надо прибавить к 500 см³ раствора Na₂SO₄ с массовой долей 16 % ($\rho = 1,141$ г/см³), чтобы получить 0,5 н. раствор?

25. В каком объеме нужно растворить 2,0 г гидроксида бария, чтобы получить 0,025 н. раствор. Рассчитайте титр полученного раствора.

26. Навеску щелочи 0,5341 г, содержащей 92 % NaOH и 8 % примесей, растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 см³. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов и титр полученного раствора.

27. Какую массу сульфата магния нужно взять для приготовления 250 см³ 0,1 н. раствора? Вычислите молярную концентрацию и титр полученного раствора.

28. Какой объем раствора калия гидроксида с массовой долей 10 % ($\rho = 1,082$ г/см³) необходимо взять для приготовления 100 см³ 1 М раствора? Рассчитайте титр полученного раствора.

29. Какой объем раствора гидроксида натрия с $T_{\text{NaOH/HCl}} = 0,003645$ г/см³ необходимо взять для приготовления 200 см³ 0,005 М раствора NaOH ?

30. Какая масса щавелевой кислоты необходима для приготовления 200 см³ 0,1 М раствора? Какой объем воды нужно добавить, чтобы получить раствор с титром по щавелевой кислоте 0,0045 г/см³.

2.2. РАСЧЕТ pH РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

В водных растворах концентрации ионов H⁺ и OH⁻ взаимосвязаны выражением ионного произведения воды

$$K_v = K_d \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,49 = 10^{-14}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}.$$

В чистой воде или нейтральном растворе

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В кислой среде

$$[H^+] > 10^{-7}, [OH^-] < 10^{-7}.$$

В щелочной среде

$$[H^+] < 10^{-7}, [OH^-] > 10^{-7}.$$

Для расчета концентрации ионов H⁺ или OH⁻ используют значение отрицательного логарифма, который называется водородным или гидроксильным показателем соответственно

$$pH = -\lg[H^+] \qquad pOH = -\lg[OH^-].$$

Так как $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, то для водных растворов выполняется соотношение

$$pH + pOH = 14.$$

В растворах сильных электролитов ($\alpha \sim 1$) молярная концентрация ионов H⁺ и OH⁻ практически равна молярной концентрации кислоты или основания и определяется как

$$[H^+] = C_{\text{к-ты}} \cdot \alpha \sim C_{\text{к-ты}}, \quad [OH^-] = C_{\text{осн}} \cdot \alpha \sim C_{\text{осн}}.$$

Концентрация ионов H⁺ (OH⁻) и, следовательно, pH растворов слабых кислот (оснований) определяется не только концентрацией рас-

твора, но и константой ионизации кислоты (основания), т. е. природой электролита.

Степень диссоциации (α) слабых электролитов связана с их концентрацией в растворе законом разбавления Оствальда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}},$$

где K_d – константа диссоциации (ионизации) слабой кислоты K_a или слабого основания K_b .

Для расчета pH растворов слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований используют в основном константу диссоциации по первой ступени.

Для слабой кислоты:

$$[H^+] = \alpha \cdot C_{\text{к-ты}} = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{к-ты}}},$$

$$\text{pH} = -\lg[H^+] = -\lg \sqrt{K_a \cdot C_{\text{к-ты}}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_{\text{к-ты}}).$$

Для слабого основания:

$$[OH^-] = \alpha \cdot C_{\text{осн}} = \sqrt{K_b \cdot C_{\text{осн}}},$$

$$\begin{aligned} \text{pH} = 14 - \text{pOH} &= 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg \sqrt{K_b \cdot C_{\text{осн}}} = \\ &= 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \lg C_{\text{осн}}). \end{aligned}$$

Многие реакции в растворе протекают в желаемом направлении только при определенной кислотности, и изменение pH часто приводит к изменению направления реакции и появлению новых продуктов взаимодействия. Заданное значение pH раствора может поддерживаться постоянным с помощью буферных растворов.

Буферные системы (или буферные растворы) – это растворы, способные сохранять приблизительно постоянное значение pH при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот и оснований.

Чаще всего в качестве буферных растворов используют:

1) смеси растворов слабых кислот и их солей, например, ацетатный буферный раствор, состоящий из уксусной кислоты (CH_3COOH) и ацетата натрия (CH_3COONa) – кислотный буфер;

2) смеси растворов слабых оснований и их солей, например аммонийный буферный раствор, состоящий из гидроксида аммония (NH_4OH) и хлорида аммония (NH_4Cl) – основной буфер;

3) смеси растворов солей многоосновных кислот различной степени замещения, например фосфатный буферный раствор, состоящий из гидрофосфата (Na_2HPO_4) и дигидрофосфата (NaH_2PO_4) натрия.

Способность буферных растворов поддерживать постоянство pH при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или сильного основания основана на том, что одна составная часть буферного раствора может взаимодействовать с H^+ прибавляемой кислоты, а другая с OH^- прибавляемого основания. Вследствие этого буферная система может связывать как H^+ , так и OH^- и до определенного предела сохранять постоянство величины pH.

Способность буферной системы сохранять постоянство pH определяется его буферной емкостью. Она характеризуется числом молей эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которые нужно добавить к одному литру буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу.

Расчет pH буферных растворов:

а) буферная система, содержащая слабую кислоту и ее соль – *кислотный буфер*, например водный раствор муравьиной кислоты и формиата натрия.

Гидролиз соли формиата натрия подавлен наличием в растворе кислоты, поэтому можно считать, что концентрация формиат-ионов практически равна исходной концентрации соли

$$[\text{HCOO}^-] = C_{\text{соли}}.$$

Диссоциация муравьиной кислоты подавлена присутствием соли, поэтому концентрацию недиссоциированной муравьиной кислоты можно принять равной ее начальной концентрации

$$[\text{HCOOH}] = C_{\text{кислоты}}$$

$$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-, \quad K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]}.$$

Выражаем концентрацию ионов $[H^+]$ и pH раствора:

$$[H^+] = \frac{K_a \cdot [HCOOH]}{[HCOO^-]} = \frac{K_a \cdot C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}};$$

б) буферная система, содержащая слабое основание и его соль – *основной буфер*, например, водный раствор аммиака и хлорида аммония.

Концентрация ионов OH^- и pH в растворах основных буферов вычисляется по формулам, которые выводятся аналогично формулам кислотного буфера:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}, \quad pOH = pK_b - \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}.$$

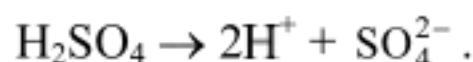
Примеры решения задач

Плотности растворов и константы ионизации слабых электролитов приведены в приложениях 1, 3.

Задача 1. Для раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/л найти C_{H^+} , C_{OH^-} и pH.

Решение

1. Серная кислота H_2SO_4 – сильная двухосновная кислота, которая диссоциирует по уравнению



2. Вследствие этого концентрация ионов водорода в два раза больше концентрации кислоты:

$$C_{H^+} = 2 \cdot C_{H_2SO_4} = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ моль/л.}$$

3. Вычислим pH раствора серной кислоты (без учета ионной силы раствора)

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 0,1 = 1.$$

4. С учетом ионного произведения воды $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ концентрация OH^- будет равна $C_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$ моль/л.

Задача 2. Вычислите концентрацию OH^- , H^+ и pH раствора, полученного растворением 0,4 г гидроксида натрия в 250 см³ воды.

Решение

1. Гидроксид калия KOH – сильное основание ($\alpha \sim 1$), полностью диссоциирует на ионы



2. Рассчитаем молярную концентрацию раствора KOH, $M(\text{KOH}) = 40$ г/моль,

$$C(\text{KOH}) = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,4}{40 \cdot 0,25} = 0,04 \text{ моль/л.}$$

3. Так как $\alpha \sim 1$, то $C_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-]$ и равна молярной концентрации KOH:

$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{KOH}} = 0,04 \text{ моль/л.}$$

4. С учетом ионного произведения воды $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ концентрация $[\text{H}^+]$ будет равна

$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{0,04} = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

5. Рассчитываем pH раствора KOH:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 2,5 \cdot 10^{-13} = 12,6.$$

Задача 3. Вычислите pH раствора NaOH, полученного разбавлением 10 см³ раствора NaOH с $\omega = 20\%$ до объема 500 см³.

Решение

1. Из приложения 3 находим плотность раствора NaOH с ω , равной 20 %. Это соответствует $\rho = 1,219$ г/см³.

2. Рассчитаем молярную концентрацию исходного раствора, используя формулу

$$C = \frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M} = \frac{20 \cdot 10 \cdot 1,219}{40} = 6,095 \text{ моль/л},$$

$M(\text{NaOH}) = 40$ г/моль.

3. Рассчитаем концентрацию раствора с учетом разбавления

$$\frac{6,095 \cdot 10}{500} = 0,1219 \text{ моль/л}.$$

4. Считая ионизацию NaOH полной, $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, имеем $[\text{OH}^-] = C_{\text{OH}^-} = 0,1219$ моль/л.

5. Рассчитаем pOH и pH раствора NaOH:

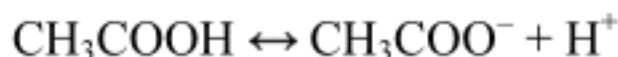
$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 0,1219 = 0,91,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,91 = 13,09.$$

Задача 4. Вычислите pH 0,434 н. раствора уксусной кислоты. Как изменится pH раствора при добавлении к 200 см³ кислоты 80 см³ 0,875 н. раствора гидроксида натрия?

Решение

1. Уксусная кислота как слабый электролит в водном растворе подвергается электролитической диссоциации ($\alpha \neq 1$) по уравнению



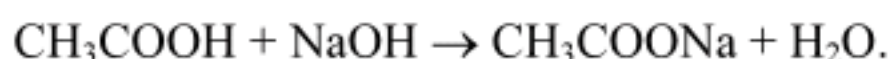
с константой диссоциации

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}, \text{p}K_a = -\lg K_d = 4,76.$$

2. Вычислим рН 0,434 М раствора уксусной кислоты

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}} = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,434 = 2,38 + 0,36 = 2,74.$$

3. При добавлении раствора гидроксида NaOH к раствору уксусной кислоты идет реакция



Рассчитаем количество веществ CH_3COOH и NaOH, вступивших в реакцию:

$$n_{\text{эк}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_{\text{эк}} \cdot V = 0,434 \cdot 0,2 = 0,0868 \text{ моль},$$

$$n_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = C_{\text{эк}} \cdot V = 0,875 \cdot 0,08 = 0,07 \text{ моль}.$$

4. В результате реакции NaOH прореагировал полностью и образовалось эквивалентное ему количество CH_3COONa , а количество вещества CH_3COOH уменьшилось. Следовательно,

$$n_{\text{эк}}(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,07 \text{ моль},$$

$$n_{\text{эк}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,0868 - 0,07 = 0,0168 \text{ моль}.$$

5. Образовался буферный раствор, состоящий из слабой кислоты и ее соли

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} = 4,78 - \lg \frac{0,0168}{0,07} = 4,78 + 0,62 = 5,4.$$

$$6. \Delta \text{pH} = 5,4 - 2,74 = 2,66.$$

Задания для самостоятельного решения

Задание 4

1. Как изменится рН 10 %-го раствора аммиака, если к 50 см³ данного раствора добавили 25 см³ 0,1 н. раствора соляной кислоты?

2. Как изменится рН 0,02 н. раствора гидроксида натрия, если к 50 см³ данного раствора добавили 25 см³ 0,01 н. раствора уксусной кислоты?

3. Как изменится рН 0,5 н. раствора азотистой кислоты, если к 100 см^3 данного раствора добавили 55 см^3 0,2 н. раствора гидроксида калия?

4. Как изменится рН 0,2 н. раствора соляной кислоты, если к 80 см^3 данного раствора добавили 35 см^3 0,1 н. раствора гидроксида аммония?

5. Как изменится рН 0,434 н. раствора уксусной кислоты, если к 200 см^3 данного раствора добавили 80 см^3 0,875 н. раствора гидроксида натрия?

6. Как изменится рН 10 %-го раствора гидроксида калия, если к 100 см^3 данного раствора добавили 50 см^3 0,25 н. раствора муравьиной кислоты?

7. Как изменится рН 0,02 н. раствора аммиака, если к 750 см^3 данного раствора добавили 250 см^3 0,01 н. раствора азотной кислоты?

8. Как изменится рН 0,5 н. раствора муравьиной кислоты, если к 1 дм^3 данного раствора добавили 10 г гидроксида калия?

9. Как изменится рН раствора азотной кислоты, приготовленного растворением 15 г азотной кислоты в 500 см^3 раствора, если к нему добавили 250 см^3 0,1 н. раствора гидроксида аммония?

10. Как изменится рН 0,05 н. раствора щавелевой кислоты, если к 500 см^3 данного раствора добавили 7,8 г гидроксида калия?

11. Рассчитайте концентрацию ионов OH^- , H^+ и рН 0,03 н. раствора аммиака и 5 %-го раствора соляной кислоты.

12. Вычислите рН 0,0017 н. раствора сернистой кислоты и 7 %-го раствора гидроксида калия.

13. Рассчитайте концентрацию ионов OH^- , H^+ и рН водных растворов: а) полученного разбавлением водой 10 см^3 5 %-го раствора серной кислоты до 100 см^3 ; б) 0,23 %-го раствора муравьиной кислоты ($\rho = 1,02\text{ г/см}^3$).

14. Рассчитайте рН раствора, полученного смешением 70 см^3 0,2 н. раствора аммиака и 30 см^3 0,4 н. раствора соляной кислоты.

15. Рассчитайте концентрацию H^+ и рН водных растворов: а) раствора, полученного разбавлением водой 100 см^3 4 %-го раствора соляной кислоты до 1 дм^3 ; б) раствора, в 750 см^3 которого содержится 4,5 г уксусной кислоты.

16. Рассчитайте концентрацию H^+ и рН 0,01 н. раствора бензойной кислоты и 0,11 %-го раствора гидроксида бария ($\rho = 1,01\text{ г/см}^3$).

17. Вычислите концентрацию H^+ и рН следующих растворов: а) раствора, полученного растворением 1,12 г гидроксида калия в 200 см^3 воды; б) 0,01 н. раствора борной кислоты.

18. Рассчитайте концентрацию H^+ и pH следующих растворов: а) 0,2 н раствора сероводородной кислоты; б) 5 см³ 12 %-го раствора гидроксида калия разбавили водой до 300 см³.

19. Вычислите концентрацию ионов OH^- , H^+ и pH 10 %-го раствора аммиака и раствора, полученного разбавлением 50 см³ 10 %-го раствора серной кислоты до 500 см³.

20. Рассчитайте концентрацию H^+ и pH следующих растворов: а) 7,3 г хлороводорода содержится в 2 дм³ раствора; б) 0,02 н. раствора аммиака.

21. Рассчитайте pH и концентрацию ионов OH^- , H^+ 0,05 М раствора азотистой кислоты и 13 %-го раствора гидроксида калия.

22. Рассчитайте pH и концентрацию ионов OH^- , H^+ 0,03 н. раствора гидроксида аммония и 20 %-го раствора серной кислоты.

23. Рассчитайте pH и концентрацию ионов H^+ и OH^- следующих растворов: а) 50 см³ 10 %-го раствора серной кислоты разбавили до 200 см³; б) 0,02 н. раствора гидроксида аммония.

24. Рассчитайте pH и концентрацию ионов H^+ и OH^- следующих растворов: а) 4,4 г гидроксида натрия содержится в 2 дм³ раствора; б) 0,05 н. раствора муравьиной кислоты.

25. Рассчитайте pH и концентрацию ионов H^+ и OH^- следующих растворов: а) 1,2 г уксусной кислоты содержится в 200 см³ раствора; б) 10 см³ 20 %-го раствора соляной кислоты разбавили до 300 см³.

26. Рассчитайте pH и концентрацию ионов H^+ и OH^- следующих растворов: а) 200 см³ 12 %-го раствора азотной кислоты разбавили до 2 дм³; б) 20 %-го раствора гидроксида аммония.

27. Рассчитайте pH и концентрацию ионов H^+ и OH^- следующих растворов: а) 10 см³ 11 %-го раствора гидроксида калия разбавили водой до 100 см³; б) 0,02 М раствора борной кислоты.

28. Рассчитайте pH и концентрацию ионов H^+ и OH^- следующих растворов: а) 150 см³ 8 %-го раствора гидроксида калия разбавили водой до 500 см³; б) 6 г уксусной кислоты содержится в 2 дм³.

29. Рассчитайте pH и концентрацию ионов H^+ и OH^- 0,4 М раствора сернистой кислоты и 20 %-го раствора гидроксида натрия.

30. Рассчитайте pH и концентрацию ионов H^+ и OH^- 20 %-го раствора азотной кислоты и 0,05 н. раствора сернистой кислоты.

2.3. ГИДРОЛИЗ, РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ И СТЕПЕНИ ГИДРОЛИЗА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ ГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ СОЛЕЙ

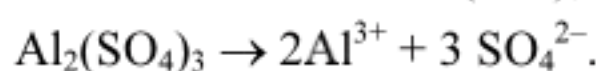
Пример решения задачи

Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения реакций гидролиза соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Вычислите константу, степень гидролиза соли (по первой ступени) и pH раствора, если навеска соли 3,42 г была растворена в мерной колбе емкостью 200 мл.

Не прибегая к расчетам, объясните, как изменится степень гидролиза раствора соли при добавлении: а) CuSO_4 , б) Na_2SO_4 . В каком направлении будет сдвигаться равновесие реакции гидролиза.

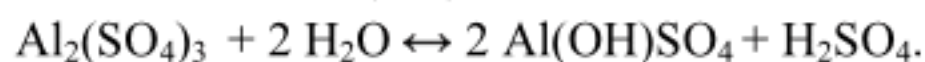
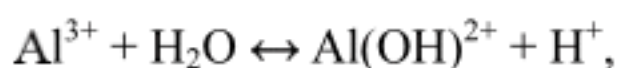
Решение

1. Запишем уравнение диссоциации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

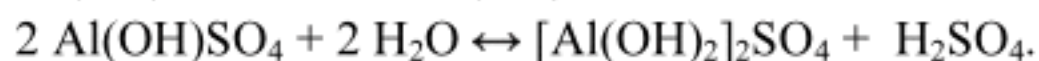
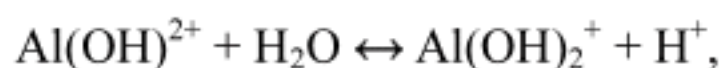


2. Запишем уравнения гидролиза $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Гидролиз данной соли будет протекать по катиону, так как соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты.

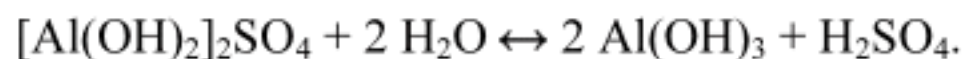
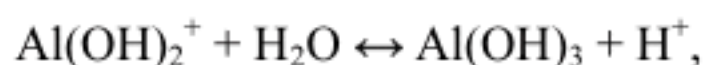
I ступень:



II ступень:



III ступень:



3. Рассчитаем молярную концентрацию соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

$$C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{3,42}{342 \cdot 0,2} = 0,05 \text{ моль/л},$$

$$M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 \text{ г/моль}.$$

4. Из ионно-молекулярного уравнения гидролиза выразим и вычислим константу гидролиза соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ по первой ступени:

$$K_{\text{г(1)}} = \frac{[\text{AlOH}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Al}^{3+}]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д(III)}}} = \frac{10^{-14}}{1,38 \cdot 10^{-9}} = 7,24 \cdot 10^{-6}.$$

5. Рассчитаем степень гидролиза соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ по первой ступени

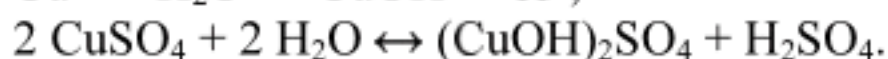
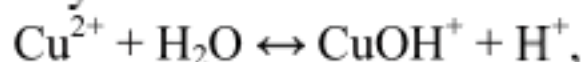
$$\alpha_{\text{г}} = \sqrt{\frac{K_{\text{г(1)}}}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{7,24 \cdot 10^{-6}}{0,05}} = 0,012.$$

6. Вычислим концентрацию катионов водорода и pH 0,05 М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

$$[\text{H}^+] = \alpha_{\text{г}} \cdot C_{\text{соли}} = 0,012 \cdot 0,05 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 6 \cdot 10^{-4} = 3,22.$$

7. Рассмотрим, как изменится степень гидролиза раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при добавлении к нему сульфата меди. Соль CuSO_4 , образованная катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, гидролизуеться по катиону:



Согласно принципу Ле-Шателье равновесие реакции гидролиза смещается влево и в результате этого происходит подавление гидролиза соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Степень гидролиза уменьшится.

8. При добавлении к раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ соли Na_2SO_4 степень гидролиза раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ практически не изменится, так как Na_2SO_4 не подвергается гидролизу.

Задание для самостоятельного решения

Задание 5. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнения реакций гидролиза заданной соли (см. вариант в табл. 5). Вычислите константу, степень гидролиза соли (по первой ступени) раствора, если навеска соли была растворена в мерной колбе емкостью (см. табл. 5). Не прибегая к расчетам, объясните, как изменится степень гидролиза раствора данной соли при добавлении сильного электролита? В какую сторону будет сдвигаться равновесие реакции гидролиза?

Константы ионизации слабых электролитов см. в приложении 1.

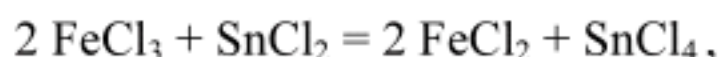
Таблица 5

Таблица вариантов

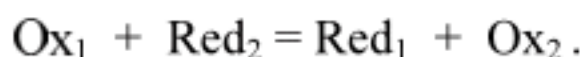
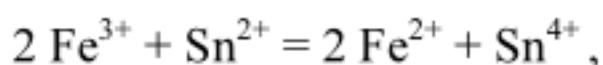
Номер варианта	Раствор соли			Добавленный электролит
	Формула	Масса соли, г	Объем мерной колоты, см ³	
1	AlCl ₃	6,668	250	a) FeCl ₃ ; б) NaCl
2	MnCl ₂	15,73	500	a) Na ₂ CO ₃ ; б) HCl
3	AlBr ₃	13,335	250	a) KCl; б) CuCl ₂
4	CuCl ₂	3,36	200	a) Pb(NO ₃) ₂ ; б) NaCl
5	K ₂ CO ₃	1,38	200	a) CuI ₂ ; б) NaOH
6	K ₃ PO ₄	1,005	50	a) FeCl ₃ ; б) NaCl
7	Na ₂ S	1,4625	750	a) AlCl ₃ ; б) Na ₂ CO ₃
8	Pb(NO ₃) ₂	3,31	100	a) HCl; б) Na ₂ S
9	K ₃ BO ₃	13,7	250	a) Na ₂ SO ₃ ; б) KBr
10	Na ₂ CrO ₄	48,6	250	a) HCl; б) Na ₂ SO ₃
11	Li ₂ SO ₃	12,6	500	a) KF; б) Na ₂ S
12	Ni(NO ₃) ₂	1,827	25	a) ZnCl ₂ ; б) NH ₄ CH ₃ COO
13	K ₂ C ₂ O ₄	4,15	250	a) NiCl ₂ ; б) NaNO ₃
14	CrCl ₃	5,54	200	a) MnCl ₂ ; б) Na ₂ CO ₃
15	SnCl ₂	4,55	400	a) SnCl ₄ ; б) NaHCO ₃
16	Fe ₂ (SO ₄) ₃	10,15	250	a) BaCl ₂ ; б) KHSO ₃
17	Fe(NO ₃) ₃	10,88	300	a) NiSO ₄ ; б) (NH ₄) ₂ CO ₃
18	Cr(MnO ₄) ₃	23,24	600	a) BaS; б) NaHSO ₄
19	Cd(NO ₃) ₂	2,36	100	a) NaHCO ₃ ; б) NaBr
20	Na ₂ SeO ₃	2,1625	500	a) KHCO ₃ ; б) Na ₂ S
21	Cu(NO ₃) ₂	1,40625	750	a) (NH ₄) ₂ SO ₄ ; б) Na ₂ SO ₄
22	Na ₂ HPO ₄	1,775	500	a) NH ₄ HCO ₃ ; б) KOH
23	CrCl ₃	0,7918	50	a) Na ₂ CO ₃ ; б) NaI
24	ZnI ₂	1,596	200	a) KH ₂ PO ₄ ; б) ZnSO ₄
25	FeSO ₄	3,79625	250	a) Ba(OH) ₂ ; б) Li ₂ S
26	Ba(NO ₂) ₂	2,293	100	a) NaHCO ₃ ; б) BaCl ₂
27	KH ₂ PO ₄	1,02	750	a) KHCO ₃ ; б) K ₂ SO ₄
28	FeCl ₂	1,268	200	a) NaHCO ₃ ; б) NaCl
29	Co(NO ₃) ₂	6,86	150	a) NaH ₂ PO ₄ ; б) FeSO ₄
30	Mn(NO ₃) ₂	2,684	150	a) NH ₄ NO ₃ ; б) Na ₂ S

3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ (РЕДОКС-) ПРОЦЕССЫ И НАПРАВЛЕНИЕ ИХ ПРОТЕКАНИЯ

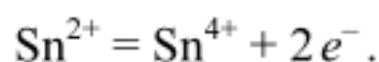
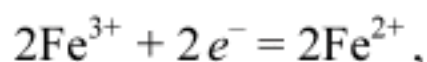
В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары. Редокс-пары – это система, содержащая окисленную (Ox) и восстановленную (Red) форму веществ, например:



или в ионной форме



В данной реакции участвуют две редокс-пары: Fe^{3+} , Fe^{2+} и Sn^{4+} , Sn^{2+} , каждая из которых содержит окисленную форму (Fe^{3+} , Sn^{4+}) и восстановленную форму (Fe^{2+} , Sn^{2+}). Соответствующие полуреакции можно записать в виде



Эффективность окислительных и восстановительных свойств вещества определяется величиной электродного потенциала редокс-пары: чем больше редокс-потенциал, тем выше окислительная активность.

Чем больше разность потенциалов, участвующих в реакции двух редокс-пар, тем более полно протекает реакция. О направлении протекания реакции судят по величине константы равновесия (K): при $K > 1$ реакция протекает в прямом направлении, при $K < 1$ – в обратном направлении. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции рассчитывается по формуле

$$\lg K = \frac{(E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0) \cdot n}{0,059},$$

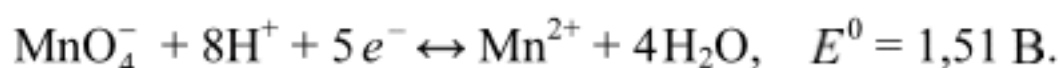
E^0 – стандартные электродные потенциалы редокс-пар, n – число электронов, участвующих в реакции.

Пример решения задачи

Составьте уравнение реакции $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ в молекулярной и ионно-электронной формах. Установите окислитель и восстановитель. Запишите выражение константы равновесия (K). Вычислите K и определите направление протекания реакции.

Решение

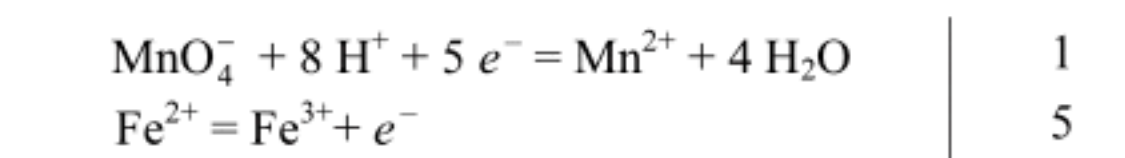
1. Из таблицы (приложение 2) выписываем ионно-электронные уравнения полуреакций и их стандартные потенциалы (редокс-потенциалы):



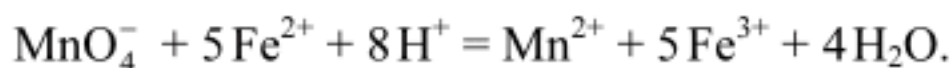
2. Ион MnO_4^- (Ох) является окислителем, а ион Fe^{2+} (Red) – восстановителем, так как

$$E^0(\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}) > E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}).$$

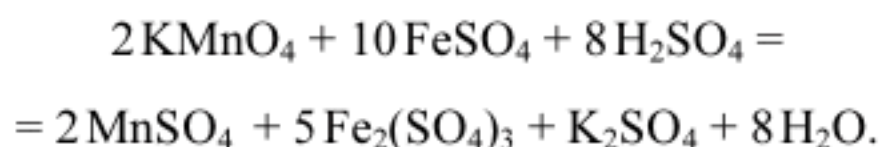
3. Записываем одно уравнение под другим и, уравнивая число электронов, находим коэффициенты для окислителя и восстановителя:



Умножая второе уравнение на 5, и сложив оба уравнения, получим ионное уравнение реакции



По ионному уравнению составляем молекулярное уравнение



Полученные ранее коэффициенты 1 и 5 удвоены, так как на образование сульфата железа(III) требуется два атома железа.

4. Записываем выражение константы равновесия

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}^+]^8}.$$

5. Вычисляем константу равновесия и определяем направление реакции

$$\lg K = \frac{(E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0) \cdot n}{0,059},$$

где n – число перемещаемых электронов

$$\lg K = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 62,71; \quad K = 10^{62,71}.$$

Большая величина K свидетельствует о том, что реакция полностью протекает слева направо (в прямом направлении).

Задание для самостоятельного решения

Задание 6. Используя ионно-электронные полуреакции, составьте уравнения в молекулярной форме. Выпишите из справочных таблиц (см. приложение 2) значения стандартных потенциалов редокс-пар (E^0) и установите окислитель и восстановитель. Запишите выражение константы равновесия реакции (K). Исходя из E^0 вычислите K и определите направление протекания реакции (см. вариант в табл. 6).

Таблица вариантов

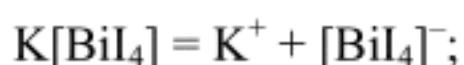
Номер варианта	Реагирующие вещества	Номер варианта	Реагирующие вещества
1	$\text{KMnO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$	16	$\text{KBrO}_3 + \text{HI}$
2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl}$	17	$\text{PbO}_2 + \text{HCl}$
3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	18	$\text{MnO}_2 + \text{HBr}$
4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$	19	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$
5	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HBr}$	20	$\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
6	$\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$	21	$\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$
7	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	22	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl}$
8	$\text{NaBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	23	$\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl}$
9	$\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$	24	$\text{KNO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{HCl}$
10	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	25	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
11	$\text{NaSbO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH}$	26	$\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$
12	$\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl}$	27	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HClO}_3$
13	$\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	28	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
14	$\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	29	$\text{MnO}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
15	$\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH}$	30	$\text{KMnO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$

4. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

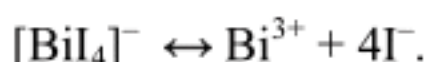
Растворам комплексных соединений свойственны динамические ионные равновесия, характерные для электролитов, т.е. комплексные соли в растворах подвержены электролитической диссоциации.

Процесс диссоциации комплексных солей протекает по двум ступеням:

а) по первой ступени комплексные соединения диссоциируют на комплексный ион и ионы внешней сферы. Этот процесс протекает по типу сильных электролитов – практически на 100 %, например тетраиодовисмутат(III) калия:



б) образовавшиеся комплексные ионы подвергаются вторичной ионизации на ионы комплексообразователя и лигандов. Этот процесс протекает по типу слабых электролитов, т.е. в незначительной степени, частично, и является обратимым процессом:



Применив закон действия масс, можно записать константу ионизации комплексного иона, которая называется константой нестойкости ($K_{\text{нест}}$):

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Bi^{3+}][I^-]^4}{[[BiI_4]^-]}.$$

Константой нестойкости называется отношение произведения равновесных концентраций продуктов ионизации комплексного иона к концентрации неионизированных комплексных ионов.

Константа нестойкости количественно характеризует прочность комплекса. Большая константа нестойкости указывает на неустойчивость комплекса, на высокую концентрацию продуктов ионизации комплекса в растворе. И соответственно чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс, тем меньше ионизирует комплексный ион.

Зная величины констант нестойкости разных комплексов, можно теоретически предсказать, сравнить относительные концентрации ионов комплексообразователя и лигандов, а также сделать соответствующие математические вычисления для нахождения концентраций ионов комплексообразователя и лигандов.

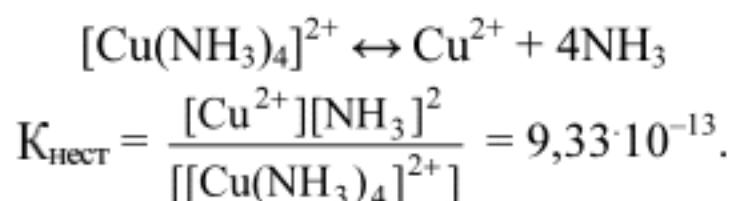
Примеры решения задач

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов приведены в приложении 4.

Задача 1. К 0,2 М раствору CuSO_4 добавили равный объем 2 М раствора аммиака. Вычислите концентрацию иона Cu^{2+} , если считать, что в растворе образуются комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Решение.

1. Комплексный ион ионизирует по схеме



2. Равновесную концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе примем за x , тогда $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0,2 - x$. При образовании комплекса концентрация аммиака уменьшается на $4(0,2 - x)$, т.е. равновесная концентрация аммиака будет равна

$$[\text{NH}_3] = 2 - 4(0,2 - x) = 1,2 - 4x \text{ (моль)}.$$

В растворе будем иметь:

$$[\text{Cu}^{2+}] = x, [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] = 0,2 - x, [\text{NH}_3] = 1,2 - 4x.$$

3. Подставляем найденные равновесные концентрации в уравнение константы нестойкости:

$$\frac{x \cdot (1,2 - 4x)^4}{0,2 - x} = 9,33 \cdot 10^{-13}.$$

Значения 0, 2 и 1,2 больше x , тогда

$$\frac{1,2^4 \cdot x}{0,2} = 9,33 \cdot 10^{-13}$$

$$x = \frac{9,33 \cdot 10^{-13} \cdot 0,2}{1,2^4} = \frac{18,66 \cdot 10^{-14}}{2,074} = 8,1 \cdot 10^{-14}.$$

4. Следовательно, искомая концентрация ионов Cu^{2+} в растворе равна $8,1 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

Задача 2. Сколько молей аммиака необходимо ввести в 1 л 0,1 М раствора хлорида кадмия, чтобы снизить концентрацию ионов кадмия до $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л?

Решение

1. Хлорид кадмия диссоциирует, образуя 0,1 моль/л $[\text{Cd}^{2+}]$:



При добавлении аммиака концентрация $[\text{Cd}^{2+}]$ уменьшается за счет реакции образования комплексного иона:



2. Обозначим неизвестную концентрацию $[\text{NH}_3]$ через x .

$$K_{\text{кст}} = 2,75 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = \frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot x^4}{0,1 - 2 \cdot 10^{-6}}.$$

Значением $2 \cdot 10^{-6}$ в знаменателе можно пренебречь, тогда

$$\frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot x^4}{0,1} = 2,75 \cdot 10^{-7},$$

отсюда

$$x = \sqrt[4]{1,37 \cdot 10^{-2}} = 3,42 \cdot 10^{-1} = 0,342 \text{ моль}.$$

Следовательно, избыток аммиака составляет 0,342 моль. Кроме того, для образования комплекса необходимо еще

$$0,1 \cdot 4 = 0,4 \text{ моль } \text{NH}_3.$$

Поэтому к 1 л хлорида кадмия необходимо добавить 0,74 моль аммиака.

Задания для самостоятельного решения

Задание 7

1. В растворе, полученном при смешении равных объёмов 0,1 М растворов AgNO_3 и 2 М раствора аммиака, образуется комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Рассчитайте равновесные концентрации ионов Ag^+ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

2. В растворе, содержащем 0,05 моль/л $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,8 моль/л NaCl , образуется комплекс $[\text{HgCl}_4]^{2-}$. Рассчитайте равновесные концентрации ионов Hg^{2+} и $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

3. В растворе, содержащем 0,02 моль/л $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 1,8 моль/л NH_3 , образуется комплекс $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Рассчитайте равновесные концентрации ионов Cd^{2+} и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

4. В растворе, содержащем 18,3 г/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и NH_3 с массовой долей 5 %, образуется комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Рассчитайте равновесные концентрации ионов Ni^{2+} и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

5. В растворе, полученном при смешении равных объёмов 0,2 М CuSO_4 и 4,8 М NH_3 , образуется комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Рассчитайте равновесные концентрации ионов Cu^{2+} и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

6. К 100 мл 0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 2,338 г NaCl . Рассчитайте равновесные концентрации Hg^{2+} и $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ в полученном растворе.

7. Смешали равные объёмы 0,1 М ZnSO_4 и 2 М NH_3 . Рассчитайте равновесные концентрации ионов Zn^{2+} и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ в полученном растворе.

8. При растворении в 100 мл 0,2 М NaOH и 0,133 г AlCl_3 образуется комплекс $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Рассчитайте равновесные концентрации ионов Al^{3+} и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ в полученном растворе.

9. В 1 мл 6 М NH_3 полностью растворили 0,0573 г AgCl . Рассчитайте равновесные концентрации ионов Ag^+ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в полученном растворе.

10. В 100 мл 2 М NaOH растворили 0,1615 г ZnSO_4 . Рассчитайте концентрации Zn^{2+} и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ в полученном растворе.

11. Смешали равные объёмы 0,2 М $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ и 0,8 М KCN . Рассчитайте равновесные концентрации Ag^+ , $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ в полученном растворе.

12. К 10 мл раствора, содержащего 0,6 моль/л KCl и 0,1 моль/л $K_2[HgCl_4]$, прибавили 0,830 г KI. Рассчитайте равновесные концентрации Hg^{2+} , $[HgCl_4]^{2-}$ и $[HgI_4]^{2-}$ в полученном растворе.

13. К 10 мл раствора 0,1 М $Fe(SCN)_3$ прибавили 0,581 г KF. Рассчитайте равновесные концентрации Fe^{3+} , $Fe(SCN)_3$ и $[FeF_6]^{3-}$ в полученном растворе.

14. Для понижения концентрации $[Hg^{2+}]$ в растворе до 10^{-6} моль/л к раствору 0,1 М $Hg(NO_3)_2$ прибавили KSCN. Рассчитайте общую и равновесную концентрации KSCN (моль/л), если в растворе образуется преимущественно комплекс $[Hg(SCN)_4]^{2-}$.

15. Для понижения концентрации $[Fe^{3+}]$ до 10^{-6} моль/л к раствору 0,1 М $Fe(NO_3)_3$ прибавили KF. Рассчитайте общую и равновесную концентрации KF (моль/л), если в растворе образуется комплекс $[FeF_6]^{3-}$.

16. Рассчитайте общую и равновесную концентрации NH_3 (моль/л), которые нужно создать в растворе 0,1 М $CuSO_4$, чтобы понизить концентрацию $[Cu^{2+}]$ до 10^{-6} моль/л за счёт образования ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

17. Рассчитайте общую и равновесную концентрации NH_3 (моль/л), которые нужно создать в растворе 0,1 М $AgNO_3$, чтобы понизить концентрацию $[Ag^+]$ до 10^{-6} моль/л за счёт образования ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$.

18. Рассчитайте общую и равновесную концентрации KI (моль/л), которые нужно создать в растворе 0,1 М $Cd(NO_3)_2$, чтобы понизить концентрацию $[Cd^{2+}]$ до 10^{-6} моль/л за счёт образования ионов $[CdI_4]^{2-}$.

19. Какую массу NaOH прибавили к 10,0 мл 0,1 М $ZnCl_2$ до полного растворения гидроксида и образования ионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$?

20. После растворения 0,2698 г Al в 100 мл щелочного раствора pH оказался равным 12,5. Рассчитайте равновесные концентрации Al^{3+} и $[Al(OH)_4]^-$ и общую концентрацию NaOH (моль/л).

21. В растворе, полученном при смешении равных объёмов 0,01 М $Hg(NO_3)_2$ и 0,07 М KI, образуется комплекс $[HgI_4]^{2-}$. Рассчитайте равновесные концентрации ионов Hg^{2+} и $[HgI_4]^{2-}$.

22. В растворе, содержащем 21 г/л $NiCl_2$ и 0,75 моль/л KCN, образуется комплекс $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Рассчитайте равновесные концентрации Ni^{2+} и $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

23. Какую массу NaOH прибавили к 12 мл 0,1 М $Sb(NO_3)_3$ до полного растворения гидроксида и образования ионов $[Sb(OH)_4]^-$?

24. Для понижения концентрации $[\text{Pt}^{2+}]$ в растворе до 10^{-5} моль/л к раствору 0,2 М $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ прибавили KCl . Рассчитайте общую и равновесную концентрации KCl (моль/л), если в растворе образуется комплекс $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

25. Смешали равные объёмы 0,05 М AgNO_3 и 2М KSCN . Рассчитайте равновесные концентрации ионов Ag^+ и $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ в полученном растворе.

26. Рассчитайте общую и равновесную концентрации NaCl (моль/л), которые нужно создать в 0,2 М растворе $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$, чтобы понизить $[\text{Au}^{3+}]$ до 10^{-7} моль/л за счёт образования ионов $[\text{AuCl}_4]^-$.

27. В двух миллилитрах 4 М KSCN растворили 0,045 г AgCl . Рассчитайте равновесные концентрации Ag^+ и $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ в полученном растворе.

28. Какой объём 5 М KI нужно прибавить к 10 мл 0,1 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, чтобы понизить $[\text{Hg}^{2+}]$ до 10^{-6} моль/л за счёт образования комплекса $[\text{HgI}_4]^{2-}$?

29. Рассчитайте общую и равновесную концентрации KBr (моль/л), которые нужно создать в 0,05 М растворе $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, чтобы понизить $[\text{Pt}^{2+}]$ до 10^{-8} моль/л за счёт образования ионов $[\text{PtBr}_4]^{2-}$.

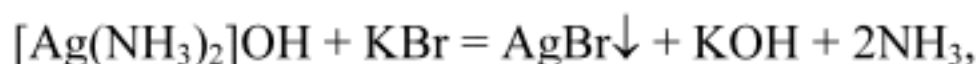
30. Какую массу NaOH прибавили к 12 мл 0,1 М BeCl_2 до полного растворения гидроксида и образования ионов $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$?

Разрушение комплексных ионов

Прочность комплексов, выражаемая числовыми значениями констант нестойкости комплексных соединений, зависит от многих факторов. Так как прочность комплексов находится в прямой связи с их ионизацией, то и методы разрушения и образования комплексных соединений основываются на выводах, получаемых из рассмотрения динамического равновесия.

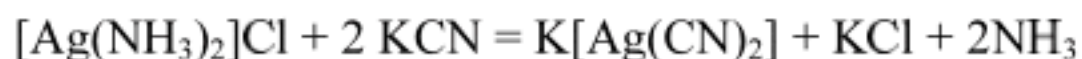
Нужно иметь в виду, что образование комплексов основано на действии избытка реагента (хотя этот метод и не единственный). Поэтому, чтобы избежать комплексообразования, не следует прибавлять слишком большого избытка осаждающего реагента.

Разрушение комплексов может происходить вследствие связывания комплексообразователя в труднорастворимое соединение:



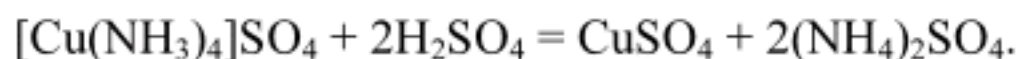
$$ПР_{AgBr} < K_{нест}[Ag(NH_3)_2]^+.$$

Другой причиной разрушения, например комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$, может являться также образование нового, ещё более прочного комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$.



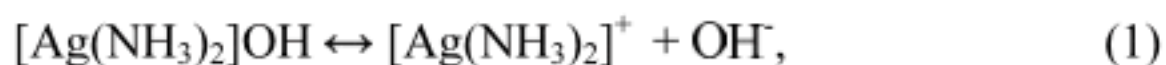
$$K_{нест[Ag(CN)_2]^-} < K_{нест[Ag(NH_3)_2]^+}.$$

Комплексные ионы могут разрушаться и в результате связывания лигандов:



Рассмотрим более подробно разрушение комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ вследствие связывания комплексообразователя Ag^+ в труднорастворимое соединение – бромид серебра.

Комплексная соль $[Ag(NH_3)_2]OH$ диссоциирует:



При добавлении сильного электролита бромида калия ионы Br^- связываются с ионами Ag^+ в труднорастворимое соединение бромид серебра.

При этом динамическое равновесие (2), согласно принципу Ле-Шателье, сместится вправо, в сторону ионизации комплексного иона. Если прибавление бромида калия продолжать, то и далее комплексные ионы будут ионизировать. В итоге комплексный ион разрушится.

Примеры решения задач

Задача 1. Выпадет ли осадок бромида серебра, если к 10 мл 0,01 М раствора соли $Na[AgS_2O_3]$ добавить 20 мл 0,1 М раствора бромида калия?

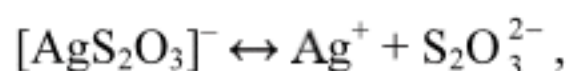
Решение

1. При смешивании растворов концентрация веществ меняется:

$$C(\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]) = \frac{0,01 \cdot 10}{30} \text{ моль/л} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$\text{а } C(\text{KBr}) = \frac{0,1 \cdot 20}{30} \text{ моль/л} = 6,66 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

2. Комплексный ион $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$ ионизирует по схеме:



$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-} = 1,51 \cdot 10^{-9}.$$

Примем $[\text{Ag}^+] = x$ моль/л, тогда и $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = x$ моль/л,

а $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^- = (0,0033 - x)$ моль/л:

$$K_{\text{иест}} = \frac{x \cdot x}{0,0033 - x} = \frac{x^2}{0,0033 - x} \approx \frac{x^2}{0,0033} = 1,51 \cdot 10^{-9}$$

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt{4,98 \cdot 10^{-12}} = 2,23 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

3. Бромид калия, как сильный электролит, диссоциирует полностью, посылая в раствор $6,66 \cdot 10^{-2}$ моль/л ионов.

Произведение ионов в растворе равно:

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 2,23 \cdot 10^{-6} \cdot 6,66 \cdot 10^{-2} = 14,85 \cdot 10^{-9} = 1,48 \cdot 10^{-7}.$$

Так как $1,48 \cdot 10^{-7} > 5,3 \cdot 10^{-13}$ ($\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$), то бромид серебра в данных условиях будет выпадать в осадок.

Задача 2. К 40 мл раствора, содержащего 0,2 М $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ и 0,1 М NH_3 , добавили 0,3884 г K_2CrO_4 . Образуется ли осадок Ag_2CrO_4 ?

Решение

Комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ диссоциирует по схеме:



$$K_{\text{иест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 5,75 \cdot 10^{-8}.$$

Обозначим $[Ag^+] = x$ моль/л.

Тогда $[NH_3] = 0,1 + 2x$ моль/л

$[Ag(NH_3)_2]^+ = 0,2 - x$ моль/л

$$K_{\text{нест}} = \frac{x(0,1 + 2x)^2}{0,2 - x} \approx \frac{x(0,1)^2}{0,2} = 5,75 \cdot 10^{-8} (x \ll 0,1)$$

$x = [Ag^+] = 1,15 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Рассчитаем молярную концентрацию K_2CrO_4 в растворе:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{0,3884 \cdot 1000}{194,19 \cdot 40} = 0,05 \text{ моль/л } (M(K_2CrO_4) = 194,19 \text{ г/моль})$$

$$P(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

Произведение ионов в растворе равно:

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (1,15 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 0,05 = 6,6 \cdot 10^{-14}.$$

Так как $6,6 \cdot 10^{-14} < 1,1 \cdot 10^{-12}$, осадок Ag_2CrO_4 не образуется.

Задания для самостоятельного решения

Задание 8

1. Смешали по 50 мл растворов 0,2 М $AgNO_3$ и 1 М NH_3 . Образуется ли осадок $AgCl$, если к этому раствору добавить 0,1 г $NaCl$?
2. Выпадет ли осадок сульфида кадмия, если через раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-2}$ М кадмия и 1 М соляной кислоты, пропустить сероводород до насыщения?
3. Выпадет ли сульфид меди, если через раствор, содержащий 0,01 М сульфата меди и 1 М цианида калия ($pH = 9$), пропустить сероводород до насыщения?
4. Выпадет ли осадок йодида серебра, если через раствор, содержащий 0,01 М нитрата серебра и 1 М аммиака, прибавить йодид калия до конечной концентрации 0,01 М.
5. К 0,01 М раствору нитрата серебра добавили столько аммиака, что его избыток составил 0,01 М. При какой концентрации бромид-иона выпадет осадок бромида серебра?
6. Образуется ли осадок тиоционата серебра из 0,01 М раствора аммиачного комплекса серебра при добавлении к нему 0,1 М иоционата калия, если равновесная концентрация аммиака составляет 1 М и в данных условиях преобладает комплекс $[Ag(NH_3)]^+$?

7. Будет ли образовываться осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в $5 \cdot 10^{-3}$ М растворе аммиачного комплекса кадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ если равновесная концентрация аммиака равна 0,1 М?

8. При равновесной концентрации аммиака, равной 1 М, Ni^{2+} образует в основном комплекс состава $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Может ли в этих условиях образовываться осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$, если общая концентрация ионов Ni^{2+} равна 10^{-2} М?

9. Образуется ли осадок сульфида кадмия, если к раствору 0,1 М $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ добавить сульфид-ион, концентрация которого составляет $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л?

10. Будет ли происходить осаждение сульфида ртути(II), если через 0,01 М раствор иодидного комплекса ртути(II), в котором равновесная концентрация $[\text{I}^-]$ равна 1 М, пропустить сероводород до насыщения при $\text{pH} = 2$? В данных условиях в растворе образуется в основном комплекс состава $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

11. При какой концентрации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в растворе не будет образовываться осадок бромида серебра при добавлении к 0,01 М раствору нитрата серебра 0,1 М бромида калия? Состав тиосульфатного комплекса серебра, который будет в этих условиях доминировать в растворе, соответствует формуле $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

12. Смешали по 100 мл растворов 0,2 М AgNO_3 и 1 М NH_3 . Образуется ли осадок AgBr , если к этому раствору добавить 0,2 г KBr ?

13. Выпадает ли осадок сульфида серебра, если раствор, содержащий 0,001 М $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, насытить сероводородом до концентрации сульфид-ионов, равной 10^{-10} моль/л?

14. Вычислить растворимость $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в 1 л 1 М раствора NH_3 , если в растворе образуются только комплексные ионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

15. Рассчитайте, образуется ли осадок FeS , если к 0,2 М раствору комплексного соединения состава $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавить равный объём 0,02 М раствора Na_2S .

16. К раствору, содержащему 0,1 моль соединения $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ и 0,25 моль KCN , прибавлен сульфид-ион до концентрации 0,001 моль/л. Выпадет ли в осадок сульфид кадмия?

17. Выпадает ли осадок хлорида серебра, если 0,02 моль нитрата серебра, 0,02 моль хлорида натрия и 0,5 моль аммиака растворить в 1 л воды?

18. Смешали по 5 мл растворов 0,2 М AgNO_3 и 1 М NH_3 . Образуется ли осадок AgI , если к этому раствору добавить 0,01 г KI ?

19. Сколько миллиграммов гидроксида цинка может раствориться в 5 мл 2 М раствора аммиака, если в растворе образуются только комплексные ионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$?

20. Сколько миллилитров 5 М раствора аммиака надо прибавить, чтобы растворить 0,1 г иодида серебра?

21. Какова начальная концентрация (моль/л) раствора KCN, в 2 мл которого растворили 8,8 мг бромидов серебра и при этом образовался комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$?

22. Какая необходима начальная концентрация ионов CN^- (моль/л) для растворения 0,1 г бромидов серебра, находящегося в 5 мл воды?

23. Смешали по 50 мл растворов 0,2 М AgNO_3 и 1 М NH_3 . Образуются ли осадок Ag_2CrO_4 , если к этому раствору добавить 0,1 г K_2CrO_4 ?

24. Произойдёт ли разрушение комплекса, если к 0,2 М раствору соли состава $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ прилить равный объём 0,2 М раствора иодида калия? Ответ подтвердить расчётом.

25. Вычислить растворимость (моль/л) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в 1 л 0,05 М раствора аммиака, если образуются только комплексные ионы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

26. Сколько миллилитров 2 М раствора аммиака потребуется для полного растворения 0,1 г бромидов серебра?

27. Смешали по 80 мл растворов 0,2 М AgNO_3 и 1 М NH_3 . Образуются ли осадок Ag_3PO_4 , если к этому раствору добавить 0,1 г Na_3PO_4 ?

28. К раствору, содержащему 0,1 моль/л $[\text{CdI}_4]^{2-}$, прибавлено 0,1 моль твёрдого $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Получится ли осадок иодида свинца?

29. Найти концентрацию $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, необходимую для маскирования ионов серебра в 10^{-3} М растворе AgNO_3 , к которому добавлен 0,1 М KCl, если в данных условиях в основном может образовываться комплекс $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

30. В растворе, содержащем 0,1 моль/л соли Co^{2+} и 1 моль/л NH_3 , создали концентрацию сульфид-иона $[\text{S}^{2-}] = 10^{-8}$ моль/л. Будет ли осаждаться соответствующий сульфид?

II. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задача количественного анализа – определение содержания отдельных компонентов в определяемом веществе. Различают химические и инструментальные методы анализа. В химических методах проводят химическую реакцию и измеряют либо массу полученного продукта – *гравиметрия*, либо объем реагента, израсходованный на взаимодействие с веществом – *титриметрия*.

Инструментальные методы делят на *физические* – определение веществ по их физическим свойствам, и *физико-химические* – проведение химической реакции с веществами и их определение по изменению физических параметров системы.

Титриметрические методы анализа основаны на точном измерении объемов двух реагирующих веществ. Основным приемом титриметрического анализа – титрование. *Титрование* – процесс определения вещества (ОВ) путем постепенного прибавления небольших объемов вещества (РВ) до полного их взаимодействия – *точки эквивалентности*. Точка эквивалентности (ТЭ) – момент титрования, когда достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих веществ.

Способы фиксирования точки эквивалентности:

- 1) визуальный: индикаторный способ – по изменению окраски индикаторов; безындикаторный – титрант играет роль индикатора;
- 2) инструментальный – например, резкое изменение рН или потенциала при достижении ТЭ.

В титриметрическом анализе используют титрованные растворы – стандартные и стандартизированные.

Стандартный раствор – раствор, имеющий известную концентрацию вещества. Стандартные растворы готовят по точной навеске вещества, отвечающего требованиям стандарта:

- 1) состав вещества строго соответствует его химической формуле;
- 2) вещество должно быть химически чистым;
- 3) вещество должно быть устойчивым при хранении как в твердом виде, так и в растворе.

Стандартизированный раствор – это раствор, концентрация которого устанавливается путем титрования стандартным раствором. Их готовят из веществ, не отвечающих требованиям стандарта.

Все расчеты в титриметрическом анализе основываются на *законе эквивалентов*.

По способу титрования различают:

1) метод *прямого титрования* – определенный объем (*аликвота*) раствора определяемого вещества (ОВ) непосредственно титруется рабочим раствором (РВ) или наоборот. В точке эквивалентности:

$$n_{\text{эк}}(\text{ОВ}) = n_{\text{эк}}(\text{РВ});$$

2) метод *обратного титрования* (титрование по остатку) – к раствору ОВ прибавляют избыток первого рабочего вещества (РВ₁), часть его вступает во взаимодействие с ОВ. Остаток РВ₁ оттитровывают вторым рабочим раствором (РВ₂).

В точке эквивалентности

$$n_{\text{эк}}(\text{ОВ}) = n_{\text{эк}}(\text{РВ}_1) - n_{\text{эк}}(\text{РВ}_2).$$

Метод обратного титрования применяют тогда, когда ОВ не реагирует со стандартным раствором или затруднено определение ТЭ;

3) метод *замещения* (титрование заместителя) – к раствору ОВ добавляют в избытке реагент, взаимодействующий с определяемым веществом. В результате реакции выделяется в эквивалентном количестве вещество – заместитель (ЗАМ) определяемого вещества. Заместитель оттитровывают рабочим веществом. В точке эквивалентности:

$$n_{\text{эк}}(\text{ОВ}) = n_{\text{эк}}(\text{ЗАМ}) = n_{\text{эк}}(\text{РВ}).$$

Расчеты аналогичны методу прямого титрования, количество заместителя не учитывается.

Титрование по методу замещения применяют в случае, когда ОВ реагирует в нестехиометрических отношениях или непосредственно не реагирует с РВ.

5. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Кисотно-основное титрование – титриметрическое определение содержания кислот, щелочей, гидролизующихся солей в водном растворе, основанное на реакции нейтрализации



и фиксации точки эквивалентности при помощи рН-индикаторов.

рН-индикатор – это кислотно-основной индикатор, который сам является кислотой или основанием и при титровании изменяет свою окраску в ТЭ или вблизи нее.

В качестве титранта используют растворы сильных кислот (HCl , H_2SO_4) или сильных оснований (NaOH , KOH). Растворы данных веществ являются стандартизированными. Для стандартизации кислот используют безводный карбонат натрия Na_2CO_3 или буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, для щелочей – дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Примеры решения задач

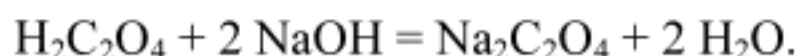
При решении задач предлагается алгоритмическое предписание.

1. Написать уравнения всех протекающих реакций при титровании.
2. Определить способ титрования.
3. Написать формулу закона эквивалентов в зависимости от способа титрования.
4. При расчетах записать формулу, подставив в нее значения используемых величин, указать размерность.

Задача 1. В мерную колбу емкостью 100 см^3 перенесли и растворили в воде $0,6504 \text{ г}$ технической щавелевой кислоты. На титрование 10 см^3 полученного раствора пошло $9,85 \text{ см}^3$ $0,1026 \text{ н.}$ раствора гидроксида натрия. Определите массовую долю (%) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в технической щавелевой кислоте.

Решение

1. Записываем уравнение реакции



2. Анализ выполнен методом прямого титрования.
3. В точке эквивалентности $n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{эк}}(\text{NaOH})$.
4. Найдем $C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, исходя из выражения закона эквивалентов

$$C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{0,1026 \cdot 9,85}{10} = 0,1011 \text{ моль/л.}$$

5. Определим $M_{\text{эк}}$ и массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 см^3 (0,1 л) раствора:

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ г/моль},$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{C_{\text{эк}} \cdot M_{\text{эк}} \cdot V}{1000} = 0,1011 \cdot 63,03 \cdot 0,1 = 0,6372 \text{ г}.$$

6. Массовая доля $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна

$$\omega \% = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{навески}}} 100 = \frac{0,6372}{0,6504} 100 = 97,97 \text{ \%}.$$

Задача 2. Образец технического оксида магния массой 0,1535 г растворили в 40 см^3 HCl с $T = 0,003646 \text{ г/см}^3$. Избыток HCl оттитровали $5,50 \text{ см}^3$ раствором NaOH с $T = 0,00404 \text{ г/см}^3$. Вычислите массовую долю MgO в образце.

Решение



2. Способ обратного титрования.

3. В точке эквивалентности $n_{\text{эк}}(\text{MgO}) = n_{\text{эк}}(\text{HCl}) - n_{\text{эк}}(\text{NaOH})$.

4. Исходя из титра определим $C_{\text{эк}}(\text{HCl})$ и $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$:

$$T = \frac{C_{\text{эк}} \cdot M_{\text{эк}}}{1000}, \text{ г/мл},$$

$$M_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = \frac{M(\text{NaOH})}{1} = 40,0 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{HCl}) = \frac{M(\text{HCl})}{1} = 36,46 \text{ г/моль},$$

$$C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot 1000}{M_{\text{эк}}(\text{NaOH})} = \frac{0,00404 \cdot 1000}{40} = 0,1 \text{ моль/л},$$

$$C_{\text{эк}}(\text{HCl}) = \frac{T(\text{HCl}) \cdot 1000}{M_{\text{эк}}(\text{HCl})} = \frac{0,003646 \cdot 1000}{36,46} = 0,1 \text{ моль/л}.$$

5. Выразим количество эквивалентов MgO как

$$\begin{aligned} n_{\text{эк}}(\text{MgO}) &= n_{\text{эк}}(\text{HCl}) - n_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = \\ &= \frac{C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} - \frac{C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000}. \end{aligned}$$

6. Найдем массу MgO:

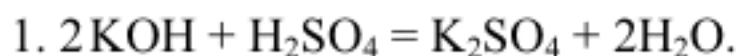
$$\begin{aligned} M_{\text{эк}}(\text{MgO}) &= \frac{M(\text{MgO})}{2} = \frac{40,305}{2} = 20,153 \text{ г/моль}, \\ m(\text{MgO}) &= n_{\text{эк}}(\text{MgO}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{MgO}) = \\ &= \left(\frac{C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} - \frac{C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \right) \cdot M_{\text{эк}}(\text{MgO}), \\ m(\text{MgO}) &= \left(\frac{0,1 \cdot 40}{1000} - \frac{0,1 \cdot 5,50}{1000} \right) \cdot 20,153 = 0,0695 \text{ г}. \end{aligned}$$

7. Массовая доля MgO в образце равна

$$\omega \% = \frac{m(\text{MgO})}{m_{\text{образца}}} \cdot 100 = \frac{0,0695}{0,1535} \cdot 100 = 45,30 \text{ } \%$$

Задача 3. Рассчитайте массу гидроксида калия в растворе, если на его титрование израсходовано 15,4 см³ серной кислоты с $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}} = 0,002656 \text{ г/см}^3$.

Решение



2. Анализ выполнен методом прямого титрования.

3. В точке эквивалентности $n_{\text{эк}}(\text{KOH}) = n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

4. Количество эквивалентов H₂SO₄ выразим как

$$n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Из формулы $T_{\text{РВ/ОВ}} = \frac{C_{\text{эк}}(\text{РВ}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{ОВ})}{1000}$ найдем $C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$,

$$C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}} \cdot 1000}{M_{\text{эк}}(\text{NaOH})}.$$

5. Выразим количество эквивалентов KOH как

$$\begin{aligned} n_{\text{эк}}(\text{KOH}) &= \frac{C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} = \frac{T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}} \cdot 1000 \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot 1000} = \\ &= \frac{T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}} \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{эк}}(\text{NaOH})}. \end{aligned}$$

6. Найдем массу KOH по формуле

$$m_{\text{эк}}(\text{KOH}) = n_{\text{эк}}(\text{KOH}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{KOH}) = \frac{T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}} \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{KOH})}{M_{\text{эк}}(\text{NaOH})},$$

$$M_{\text{эк}}(\text{KOH}) = M(\text{KOH}) = 56,1 \text{ г/моль, так как } z = 1,$$

$$M_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль, так как } z = 1.$$

Подставим числовые данные и получим

$$m_{\text{эк}}(\text{KOH}) = \frac{0,002656 \cdot 15,4 \cdot 56,1}{40} = 0,0574 \text{ г.}$$

Задания для самостоятельного решения

Задание 9

1. На титрование 20 см^3 раствора соляной кислоты с титром $0,003512 \text{ г/см}^3$ израсходовано $21,12 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия. Вычислите $T_{\text{NaOH/HCl}}$ и $T_{\text{NaOH/H}_2\text{SO}_4}$.

2. На титрование раствора, содержащего $0,2147 \text{ г}$ химически чистого карбоната натрия, требуется $22,96 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты. Рассчитайте $T_{\text{HCl/NaOH}}$.

3. На титрование раствора, содержащего $1,0250 \text{ г}$ химически чистой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, требуется $24,1 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия. Вычислите $C_{\text{эк}}$ раствора NaOH и $T_{\text{NaOH/H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$.

4. На титрование раствора, содержащего химически чистый карбонат натрия, требуется 22 см^3 $0,12 \text{ н.}$ раствора соляной кислоты. Рассчитайте массу (в г) карбоната натрия в растворе и $T_{\text{HCl/Na}_2\text{CO}_3}$.

5. На титрование раствора серной кислоты требуется 20 см^3 гидроксида натрия с титром $0,004614 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте, сколько граммов серной кислоты содержится в растворе.

6. На титрование навески $0,1560 \text{ г}$ химически чистой янтарной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ израсходовано 26 см^3 раствора гидроксида калия. Вычислите $C_{\text{эк}}$ раствора гидроксида калия и $T_{\text{кон/HCl}}$.

7. Сколько граммов серной кислоты содержится в растворе, если на титрование этого раствора израсходовано $15,15 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия с $T_{\text{NaOH/H}_2\text{SO}_4} = 0,004904 \text{ г/см}^3$.

8. Навеску $0,6 \text{ г}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе объемом 100 см^3 . На титрование 20 см^3 полученного раствора израсходовано $18,34 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия. Определите $C_{\text{эк}}$ раствора гидроксида натрия и $T_{\text{NaOH/H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$.

9. Навеску $1,0606 \text{ г}$ химически чистого карбоната натрия растворили в мерной колбе объемом 200 см^3 . На титрование 20 см^3 полученного раствора израсходовано $24,45 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты. Определите $C_{\text{эк}}$ раствора соляной кислоты и его титр.

10. Определите $C_{\text{эк}}$ и титр по P_2O_5 раствора фосфорной кислоты, если на титрование 20 см^3 этой кислоты израсходовано $27,5 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора гидроксида натрия.

11. Сколько граммов карбоната натрия содержится в 250 см^3 раствора, если на титрование 25 см^3 раствора карбоната натрия требуется $20,2 \text{ см}^3$ $0,1010 \text{ н.}$ раствора соляной кислоты?

12. Сколько граммов гидроксида натрия содержится в 500 см^3 раствора, если на титрование 20 см^3 раствора гидроксида натрия расходуется $20,8 \text{ см}^3$ соляной кислоты с титром $0,002022 \text{ г/см}^3$?

13. На титрование 20 см^3 раствора азотной кислоты израсходовано 15 см^3 $0,12 \text{ н.}$ раствора гидроксида калия. Вычислите $C_{\text{эк}}$ раствора азотной кислоты, титр гидроксида калия и массу азотной кислоты в 250 см^3 .

14. Какую массовую долю (%) карбоната натрия содержит образец загрязненной соды, если на нейтрализацию ее навески массой $0,2648 \text{ г}$ израсходовано $24,45 \text{ см}^3$ $0,197 \text{ н.}$ раствора соляной кислоты?

15. Навеску 0,6504 г технической щавелевой кислоты растворили в мерной колбе объемом 100 см³. На титрование 10 см³ полученного раствора израсходовали 9,85 см³ 0,1026 н. раствора гидроксида натрия. Определите массовую долю (%) H₂C₂O₄·2H₂O в технической щавелевой кислоте.

16. Навеску 2,712 г технической буры Na₂B₄O₇ · 10H₂O растворили в мерной колбе емкостью 100 см³. На титрование 25 см³ этого раствора израсходовано 21,8 см³ раствора соляной кислоты с T_{HCl/NaOH} = 0,003974 г/см³. Вычислите массовую долю (%) химически чистого Na₂B₄O₇ в технической буре.

17. Навеску 0,3860 г известняка обработали 50 см³ 0,1285 н. раствора соляной кислоты, избыток которой оттитровали 10,25 см³ раствора гидроксида натрия с титром 0,004415 г/см³. Рассчитайте массовую долю (%) карбоната кальция в известняке.

18. Технический карбонат натрия содержит 90 % Na₂CO₃ и примеси. Какую навеску технического карбоната следует взять, чтобы на титрование ее пошло 25 см³ раствора соляной кислоты с T_{HCl/Na₂CO₃} = 0,01025 г/см³?

19. Навеска 2,69995 г технической соды растворена в мерной колбе объемом 250 см³. На титрование 25 см³ этого раствора израсходовано 20,1 см³ раствора соляной кислоты с T_{HCl/Na₂CO₃} = 0,0053 г/см³. Определите массовую долю (%) Na₂CO₃ в образце технической соды.

20. Образец технического оксида цинка массой 0,2036 г растворили в 50 см³ раствора серной кислоты с титром 0,004904 г/см³. Избыток серной кислоты оттитровали 9,25 см³ раствора гидроксида натрия с титром 0,0044 г/см³. Вычислите массовую долю (%) оксида цинка в образце.

21. Образец технического оксида магния массой 0,1535 г растворили в 40 см³ раствора соляной кислоты с титром 0,003646 г/см³. Избыток кислоты оттитровали 5,5 см³ раствора гидроксида натрия с титром 0,0040404 г/см³. Вычислите массовую долю (%) оксида магния в образце.

22. Образец технического оксида цинка массой 0,4477 г растворили в 15 см³ соляной кислоты с титром 0,03646 г/см³. Избыток кислоты оттитровали 25 см³ 0,2 н. раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю (%) оксида цинка в техническом образце.

23. Вычислите массовую долю оксида азота(V) в азотной кислоте, если на нейтрализацию 2,050 г этой кислоты идет 21,1 см³ раствора гидроксида натрия с титром 0,004010 г/см³.

24. В мерной колбе на 500 см³ растворена серная кислота. На титрование 25 см³ полученного раствора расходуется 26,2 см³ раствора гидроксида натрия с $T_{\text{NaOH/HCl}} = 0,00361$ г/см³. Сколько граммов серной кислоты содержится в мерной колбе?

25. Навеску 0,750 г известняка обработали 100 см³ 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты, избыток которой оттитровали 20 см³ раствора гидроксида натрия с титром 0,004216 г/см³. Вычислите, сколько процентов оксида кальция содержится в известняке.

26. На титрование 0,32 г технического карбоната калия израсходовано 20 см³ раствора соляной кислоты с $T_{\text{HCl/K}_2\text{CO}_3} = 0,015$ г/см³. Вычислите процентное содержание карбоната калия в технической соли.

27. Азотная кислота неизвестной концентрации разбавлена водой в мерной колбе емкостью 250 см³. На титрование 25 см³ полученного раствора израсходовано 32 см³ раствора гидроксида натрия с титром по азотной кислоте 0,0630 г/см³. Вычислите массу азотной кислоты в 250 см³.

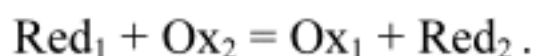
28. К раствору сульфата аммония было добавлено 25 см³ раствора гидроксида натрия, титр которого 0,009021 г/см³. Образовавшийся аммиак удалили кипячением. На титрование оставшегося избытка гидроксида натрия пошло 6,3 см³ раствора соляной кислоты с титром 0,007860 г/см³. Сколько граммов сульфата аммония содержится в растворе?

29. Сколько (%) оксида фосфора(V) находится в растворе фосфорной кислоты, если на 3,25 г этого раствора идет 22,7 см³ раствора гидроксида натрия с титром по оксиду фосфора(V), равным 0,062308 г/см³?

30. Навеску 0,456 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе объемом 250 см³. На титрование 25 см³ полученного раствора израсходовано 8,22 см³ раствора гидроксида натрия. Определите $S_{\text{ж}}$ раствора гидроксида натрия и $T_{\text{NaOH/H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$.

6. МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Методы *окислительно-восстановительного титрования*, или *редокс-методы*, основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций. *Редоксметрия* – титрование, сопровождаемое переходом электронов от восстановителя (Red_1) к окислителю (Ox_2):



В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют две редокс-пары: $\text{Ox}_1 | \text{Red}_1$ и $\text{Ox}_2 | \text{Red}_2$.

Чем выше потенциал редокс-пары, окисленная форма которой играет роль окислителя в данной реакции, тем большее число восстановителей можно оттитровать.

Молярная масса эквивалентов веществ в редоксметрии равна

$$M_{\text{эк}} = \frac{M}{z},$$

где M – молярная масса вещества; z – число эквивалентности, которое определяется числом электронов, участвующих в реакции.

Условия проведения окислительно-восстановительного титрования:

- реакция должна протекать до конца и достаточно быстро;
- реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены;
- конечная точка титрования должна определяться точно и однозначно либо с использованием индикаторов, либо без индикаторов.

Для фиксирования точки эквивалентности применяют специфические и редокс-индикаторы.

Специфические индикаторы – вещества, образующие окрашенное соединение либо с окисленной, либо с восстановленной формой редокс-пары. Например, раствор крахмала, который образует комплексно-адсорбционное соединение синего цвета со свободным иодом.

Редокс-индикаторы – индикаторы, изменяющие окраску при достижении определенного потенциала, например, дифениламин.

Если рабочий раствор окрашен, то можно использовать безындикаторный способ фиксирования ТЭ. В ТЭ фиксируют окраску раствора, вызванную избытком рабочего раствора.

В редоксметрии применяют прямое, обратное и заместительное титрование.

Классификация по природе реагента, взаимодействующего с определяемым веществом (ОВ):

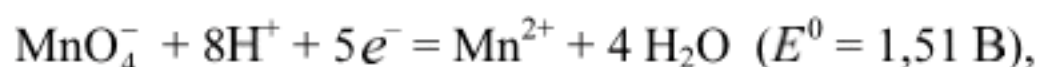
- *перманганатометрия* (титрант – KMnO_4);
- *дихроматометрия* (титрант – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- *иодометрия* – (избыток KI , титрант – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, I_2);
- *броматометрия* – (титрант – KBrO_3);
- *нитритометрия* – (титрант – NaNO_2)
- *цериметрия* – (титрант $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) и др.

6.1. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

Перманганатометрия – метод количественного определения восстановителей с применением титранта – стандартизированного раствора перманганата калия KMnO_4 , титр которого устанавливают по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_{\text{эк}} = 63,03$ г/моль) или оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M_{\text{эк}} = 67$ г/моль).

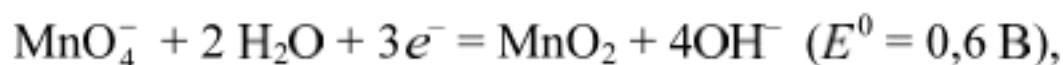
В зависимости от pH титруемого раствора окислительные свойства проявляются по разному:

а) в *сильнокислой среде* ($\text{pH} \ll 7$) MnO_4^- (розовый) восстанавливается до Mn^{2+} (бесцветный):



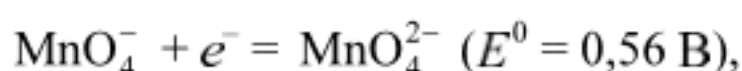
$$M_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль};$$

б) в *нейтральной среде* ($\text{pH} = 7$) MnO_4^- восстанавливается до диоксида марганца (бурый осадок):



$$M_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3} = \frac{158}{3} = 52,67 \text{ г/моль};$$

в) в *сильнощелочных средах* ($\text{pH} \gg 7$) MnO_4^- восстанавливается до манганат-иона (зеленого цвета):



$$M_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = \frac{158}{1} = 158 \text{ г/моль.}$$

Ион MnO_4^{2-} не устойчив, так как вступает в реакцию с водой



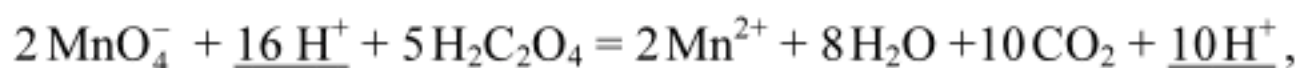
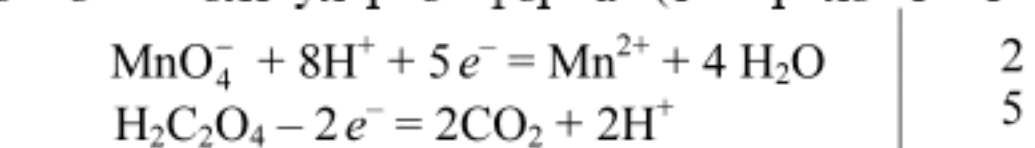
Поэтому титрование целесообразно проводить в *сильнокислых средах*. Титрование ведут без индикатора. Конец реакции (ТЭ) фиксируется по появлению розовой окраски от одной избыточной капли KMnO_4 .

Примеры решения задач

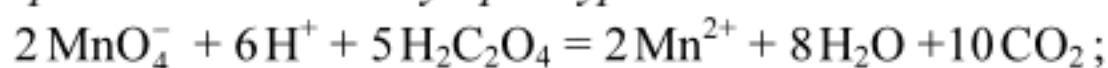
Задача 1. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов раствора перманганата калия и титр перманганата калия по железу, если на титрование навески 0,1228 г химически чистой щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ расходуется 30,0 см³ раствора KMnO_4 .

Решение

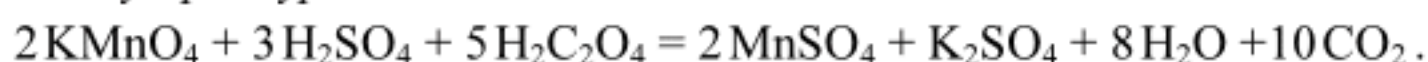
1. Запишем окислительно-восстановительную реакцию в ионно-электронной и молекулярной формах (см. приложение 2):



краткое ионно-молекулярное уравнение:



молекулярное уравнение:



2. Метод прямого титрования.

3. В точке эквивалентности $n_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

4. Выразим $n_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$ и $n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$:

$$n_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000},$$

$$n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}.$$

5. Найдем $C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$ исходя из выражения закона эквивалента:

$$n_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}),$$

$$\frac{C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})},$$

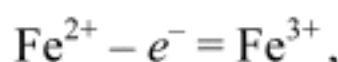
$$C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{KMnO}_4)} =$$

$$= \frac{0,1228 \cdot 1000}{63,03 \cdot 30,0} = 0,06494 \text{ моль/л},$$

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ г/моль}.$$

6. Найдем титр перманганата калия по железу $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}}$.

При титровании перманганатом калия Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+}



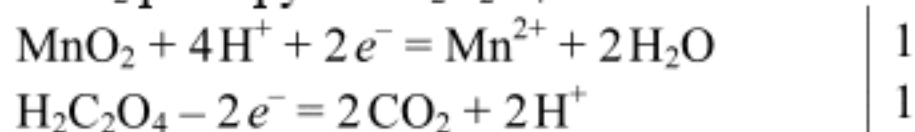
следовательно, $z=1$ и $M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) = M(\text{Fe}^{2+}) = 55,847 \text{ г/моль}$,

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Fe})}{1000} = \frac{0,06494 \cdot 55,847}{1000} = 0,003627 \text{ г/см}^3.$$

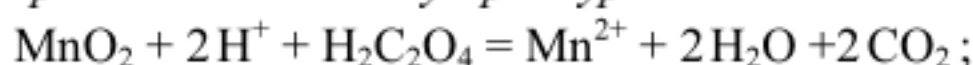
Задача 2. Навеску руды 0,28 г, содержащую оксид марганца(IV), обработали 40 см³ 0,1 н. раствора щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в присутствии серной кислоты. На титрование избытка кислоты израсходовали 30,0 см³ 0,05 н. раствора KMnO_4 . Рассчитайте массовую долю MnO_2 в руде.

Решение

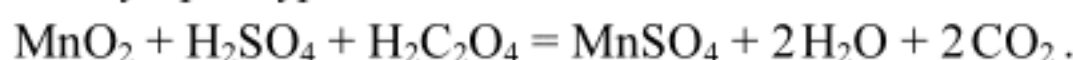
1. MnO_2 реагирует с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$



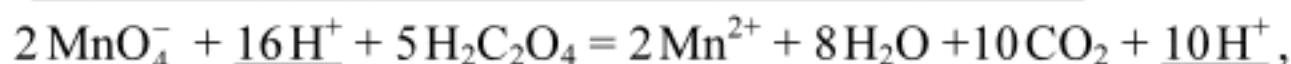
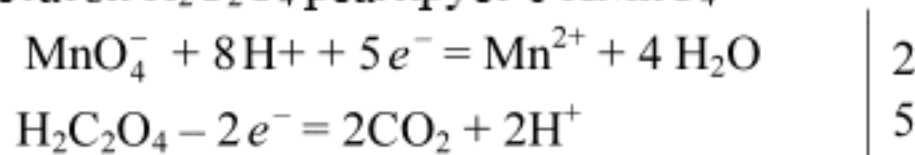
краткое ионно-молекулярное уравнение:



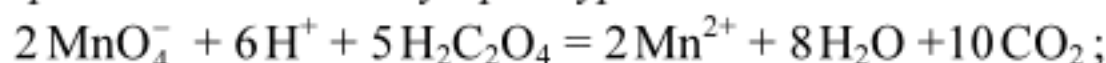
молекулярное уравнение:



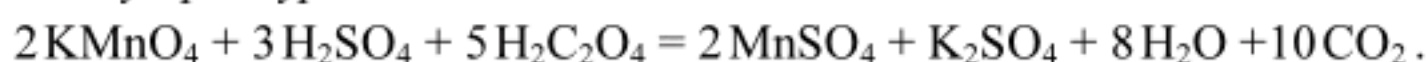
Остаток $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ реагирует с KMnO_4



краткое ионно-молекулярное уравнение:



молекулярное уравнение:



2. Способ обратного титрования.

3. В точке эквивалентности

$$n_{\text{ЭК}}(\text{MnO}_2) = n_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4).$$

4. Выражаем $n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4)$ и $n_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000},$$

$$n_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{C_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000}.$$

5. Выражаем $n_{\text{ЭК}}(\text{MnO}_2)$:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{MnO}_2) = \frac{C_{\text{ЭК}}(\text{кислоты}) \cdot V(\text{кислоты}) - C_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}.$$

6. Найдем молярную массу эквивалентов и массу MnO_2 :

$$M_{\text{эк}}(\text{MnO}_2) = \frac{M(\text{MnO}_2)}{2} = \frac{86,936}{2} = 43,468 \text{ г/моль},$$

$$m(\text{MnO}_2) = n_{\text{эк}}(\text{MnO}_2) \cdot M_{\text{эк}}(\text{MnO}_2),$$

$$m_{\text{эк}}(\text{MnO}_2) =$$

$$= \frac{C_{\text{эк}}(\text{кислоты}) \cdot V(\text{кислоты}) - C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} \cdot M_{\text{эк}}(\text{MnO}_2).$$

7. Подставляем численные данные в формулу и получаем

$$m(\text{MnO}_2) = \frac{0,1 \cdot 40,0 - 0,05 \cdot 30,0}{1000} \cdot 43,468 = 0,1087 \text{ г}.$$

8. Массовая доля MnO_2 в руде равна

$$\omega(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{m_{\text{руды}}} \cdot 100 \% = \frac{0,1087}{0,28} \cdot 100 = 38,81 \% .$$

Задания для самостоятельного решения

Задание 10

1. В мерной колбе емкостью 250 см^3 растворили $0,7112 \text{ г}$ химически чистого оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Какой объем перманганата калия с титром $0,00142 \text{ г/см}^3$ пойдет на титрование 25 см^3 полученного раствора оксалата аммония? Напишите уравнение реакции в ионно-электронной и молекулярной формах.

2. Сколько (в %) сульфата железа(II) содержит образец технического железного купороса, если его навеска $7,15 \text{ г}$ растворена в мерной колбе емкостью 250 см^3 , и на титрование 25 см^3 этого раствора расходуется $24,48 \text{ см}^3$ $0,0986 \text{ н.}$ раствора перманганата калия? Напишите уравнение реакции в ионно-электронной и молекулярной формах.

3. На титрование $0,1135 \text{ г}$ химически чистого оксалата натрия в присутствии серной кислоты израсходовано $20,75 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия. Определите $C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$ и $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}}$. Напишите уравнение реакции в ионно-электронной и молекулярной формах.

4. Рассчитайте массовую долю железа в железной проволоке, если после растворения 0,14 г ее в серной кислоте без доступа воздуха на титрование полученного раствора израсходовано 24,85 см³ раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалентов 0,1 моль/дм³. Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

5. В мерной колбе емкостью 250 см³ растворена навеска 1,4425 г технического нитрита натрия. На титрование 20 см³ этого раствора израсходовано 25 см³ раствора перманганата калия с титром 0,00152 г/см³. Определите массовую долю (в %) нитрита натрия в образце. Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

6. Навески 0,4 г природного пиролюзита и 0,6 г H₂C₂O₄·2H₂O растворили в серной кислоте. На титрование избытка щавелевой кислоты израсходовали 26,25 см³ 0,1 н. раствора перманганата калия. Определите массовую долю (в %) MnO₂ в образце пиролюзита.

7. Сколько граммов кальция содержится в 250 см³ раствора хлорида кальция, если после прибавления к 25 см³ этого раствора 40 см³ 0,1 н. раствора оксалата аммония и отделения образовавшегося осадка оксалата кальция на титрование избытка оксалата аммония израсходовали 15 см³ 0,02 н. раствора перманганата калия. Составьте уравнение реакции $\text{KMnO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ в ионно-электронной и молекулярной формах.

8. Навеску 0,718 г химически чистого оксалата аммония растворили в мерной колбе емкостью 200 см³. На титрование 25 см³ полученного раствора расходуется 18,9 см³ перманганата калия. Вычислите титр раствора перманганата калия. Составьте уравнение реакции $\text{KMnO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ в ионно-электронной и молекулярной формах.

9. Навеску 0,513 г влажного образца, содержащего оксид железа(II), растворили в серной кислоте. Полученный раствор оттитровали 40,3 см³ 0,1 н. раствора перманганата калия. Вычислите массовую долю (%) оксида железа(II) и влаги в пробе. Составьте уравнение реакции $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ в ионно-электронной и молекулярной формах.

10. К раствору KClO₃ прибавили 50 см³ 0,1048 н. раствора сульфата железа(II), избыток которого оттитровали 20 см³ 0,0945 н. раствора перманганата калия. Сколько граммов KClO₃ содержит раствор? Составьте уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

11. К раствору, содержащему 0,151 г технического KClO₃, прилили 100 см³ 0,09852 н. раствора оксалата натрия, избыток которого оттит-

ровали $48,6 \text{ см}^3$ $0,0532 \text{ н.}$ раствора перманганата калия. Вычислите массовую долю (%) KClO_3 в образце. Составьте уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

12. В мерной колбе на 200 см^3 растворили $7,1506 \text{ г}$ технического железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. На титрование 20 см^3 полученного раствора затратили $19,62 \text{ см}^3$ $0,0983 \text{ н.}$ раствора перманганата калия. Вычислите массовую долю (в %) безводного сульфата железа(II). Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

13. Навеску пиролюзита $0,3266 \text{ г}$ растворили в смеси серной кислоты и раствора, содержащего $3,0525 \text{ г}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Всю смесь перенесли в колбу емкостью 200 см^3 и довели водой до метки. На титрование 20 см^3 полученного раствора израсходовали $19,32 \text{ см}^3$ $0,2242 \text{ н.}$ раствора перманганата калия. Вычислите массовую долю (в %) оксида марганца(IV) в пиролюзите. Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

14. К 25 см^3 раствора хлорида кальция прибавили 40 см^3 $0,1005 \text{ н.}$ раствора оксалата аммония, полученный осадок отфильтровали, а избыток оксалата аммония оттитровали перманганатом калия, затратив 15 см^3 $0,02 \text{ н.}$ этого раствора. Определите массу хлорида кальция.

15. Какую навеску вещества, содержащего 75 % оксида марганца(IV), надо взять для анализа, чтобы после взаимодействия этой навески с 30 см^3 $0,1075 \text{ н.}$ раствора щавелевой кислоты избыток оксалат-ионов мог быть оттитрован 5 см^3 $0,11 \text{ н.}$ раствора перманганата калия?

16. К $2,5 \text{ см}^3$ раствора хлората калия было прибавлено 25 см^3 $0,120 \text{ н.}$ раствора сульфата железа(II), избыток которого затем оттитровали 5 см^3 $0,110 \text{ н.}$ раствора перманганата калия. Рассчитайте содержание (в %) хлората калия в растворе, если плотность этого раствора равна $1,020 \text{ г/см}^3$. Составьте уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

17. Определите содержание (%) оксида марганца(IV) в загрязненном пиролюзите, если его образец массой $0,1530 \text{ г}$ обработали 30 см^3 $0,1075 \text{ н.}$ раствора щавелевой кислоты и разбавленной серной кислотой. Для титрования избытка щавелевой кислоты израсходовали $5,31 \text{ см}^3$ $0,11 \text{ н.}$ раствора перманганата калия. Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

18. Какую навеску оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ необходимо растворить в мерной колбе емкостью 250 см^3 , чтобы на титрование 10 см^3 этого раствора затратить $15,2 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия, титр ко-

торого равен $0,006340 \text{ г/см}^3$? Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

19. Определите содержание (в %) железа в железной руде, если после растворения навески $2,950 \text{ г}$ в 250 см^3 разбавленной серной кислоты на титрование 20 см^3 раствора соли железа(II) затрачено $18,4 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия, титр которого равен $0,00285 \text{ г/см}^3$. Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

20. Навеска $0,780 \text{ г}$ технического оксалата натрия растворена в мерной колбе емкостью 200 см^3 . На титрование 20 см^3 этого раствора израсходовано $15,6 \text{ см}^3$ $0,072 \text{ н.}$ раствора перманганата калия. Вычислите содержание (в %) оксалата натрия в техническом образце. Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

21. Навеска $2,35 \text{ г}$ пергидроля (H_2O_2) растворена в мерной колбе емкостью 200 см^3 . На титрование 20 см^3 полученного раствора израсходовано $27,54 \text{ см}^3$ $0,098 \text{ н.}$ раствора перманганата калия. Сколько примесей (%) содержалось в образце пергидроля. Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

22. Навеска $1,0854 \text{ г}$ нитрита натрия растворена в мерной колбе емкостью 200 см^3 . На титрование 10 см^3 полученного раствора затрачено $9,4 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия, титр которого $0,004875 \text{ г/см}^3$. Определите процентное содержание нитрита натрия в навеске. Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

23. Какую навеску щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необходимо растворить в мерной колбе емкостью 200 см^3 , чтобы на титрование 10 см^3 этого раствора затратить $12,85 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия, титр которого по оксалату натрия равен $0,002500 \text{ г/см}^3$? Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

24. Какую навеску сульфата железа(II), содержащего 80% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, необходимо взять, чтобы после растворения ее в мерной колбе емкостью 200 см^3 на титрование 10 см^3 раствора затратить 10 см^3 раствора перманганата калия с титром $0,004780 \text{ г/см}^3$? Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

25. К навеске $0,5150 \text{ г}$ пиролюзита прибавлено $0,6960 \text{ г}$ щавелевой кислоты для реакции с оксидом марганца(IV) в присутствии серной кислоты. Избыток щавелевой кислоты оттитровали $22,3 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия, титр которого по щавелевой кислоте равен $0,009540 \text{ г/см}^3$. Определите содержание (в %) оксида марганца(IV) в пиролюзите. Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

26. Навеска 0,1070 г оксалата натрия в присутствии разбавленной серной кислоты оттитрована 21,5 см³ раствора перманганата калия. Определите молярную концентрацию эквивалентов раствора перманганата калия и титр его по пероксиду водорода. Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

27. К образцу пиролюзита 0,4540 г прибавлена определенная навеска щавелевой кислоты. После окончания реакции с оксидом марганца(IV) в кислой среде избыток щавелевой кислоты оттитровали 25 см³ 0,095 н. раствора перманганата калия. Определите величину навески щавелевой кислоты, если известно, что пиролюзит содержал 85,6 % оксида марганца(IV). Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

28. Какую навеску вещества, содержащего 70 % оксида марганца(IV), нужно взять, чтобы после прибавления 0,245 г щавелевой кислоты H₂C₂O₄·2H₂O в сернокислой среде на титрование избытка щавелевой кислоты затратить 18 см³ раствора перманганата калия, титр которого по щавелевой кислоте равен 0,007250 г/см³? Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

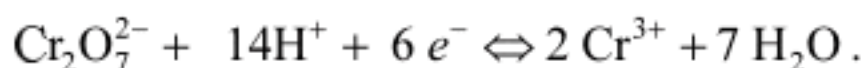
29. Навеска 0,8040 г образца известняка растворена в кислоте. Из полученного раствора кальций осажден оксалатом аммония. Осадок оксалата кальция промыли и растворили в серной кислоте. Раствор перенесли в мерную колбу емкостью 200 см³, объем которого довели до метки водой. На титрование 25 см³ этого раствора израсходовано 20,2 см³ 0,0485 н. раствора перманганата калия. Определите процентное содержание карбоната кальция в известняке. Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

30. Навеска 0,220 г сплава, содержащего 99 % чистого железа, растворена в серной кислоте, и раствор сульфата железа(II) оттитровали 0,48 н. раствором перманганата калия. Сколько миллилитров (см³) раствора перманганата калия затрачено на титрование? Запишите уравнения реакций в ионно-электронной и молекулярной формах.

6.2. ДИХРОМАТОМЕТРИЯ. ИОДОМЕТРИЯ

Дихроматометрическое титрование, или *дихроматометрия*, – метод определения веществ, основанный на реакции их окисления дихромат-ионами Cr₂O₇²⁻.

В основе метода лежит полуреакция



Окислительная способность $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ увеличивается с понижением рН раствора, поэтому дихроматометрическое титрование проводят в сильноокислых растворах.

Титрантом метода является стандартный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который готовят по точной навеске:

$$M_{\text{ж}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M}{6} = \frac{294}{6} = 49 \text{ г/моль}.$$

Для фиксирования точки эквивалентности применяют редокс-индикаторы, например, дифениламин изменяет окраску при $E = 0,76$ ($\pm 0,03$ В): если $E < 0,73$ – бесцветный, а при $E > 0,79$ – сине-фиолетовый. Для того чтобы смена окраски дифениламина происходила в пределах потенциалов $0,76 \pm 0,03$ В, титрование ведут в присутствии H_3PO_4 для связывания ионов Fe^{3+} в устойчивые фосфатные комплексы, вследствие чего реакция протекает с большей полнотой, а желтая окраска аквакомплекса железа(III) исчезает.

Иодометрия – метод определения веществ, основанный на использовании окислительно-восстановительных свойств $\text{I}_2/2\text{I}^-$. Этим методом можно определять восстановители, окисляющиеся свободным йодом, и окислители, восстанавливающиеся ионами I^- .

Окислители определяют методом замещения. К точно отмеренному объему (аликвота) окислителя добавляют избыток иодида калия, и выделившийся I_2 оттитровывают стандартизированным раствором тиосульфата натрия. В ТЭ $n_{\text{ж}}(\text{Ох}) = n_{\text{эк}}(\text{I}_2) = n_{\text{ж}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$. Для стандартизации раствора тиосульфата натрия используют стандартный раствор дихромата калия.

Восстановители определяют методом прямого титрования (путем окисления их раствором I_2) или методом обратного титрования. В последнем случае к определяемому веществу добавляют избыток раствора I_2 , остаток которого оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Титр раствора йода устанавливают по стандартизированному раствору тиосульфата натрия.

При прямом титровании в ТЭ $n_{\text{эк}}(\text{ОВ}) = n_{\text{эк}}(\text{I}_2)$; при обратном титровании в ТЭ $n_{\text{эк}}(\text{Ох}) = n_{\text{эк}}(\text{I}_2) - n_{\text{ж}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

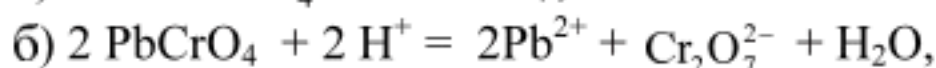
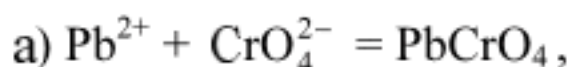
Точку эквивалентности устанавливают с помощью специфического индикатора – крахмала, который образует с йодом комплексно-адсорбционное соединение темно-синего цвета. Титрование при достижении ТЭ заканчивается при исчезновении синей окраски.

Примеры решения задач

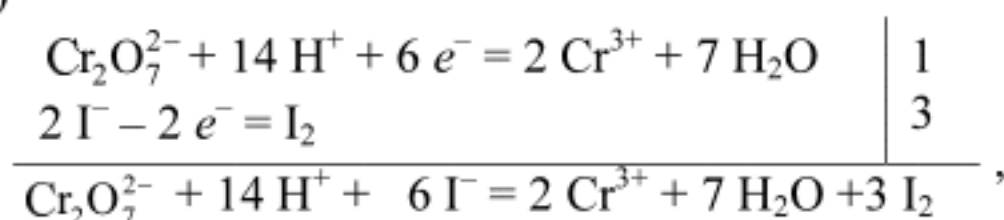
Задача 1. Для определения свинца в руде взята навеска руды 5,0000 г. После ее растворения в кислоте ион Pb^{2+} осадили в виде хромата. Осадок отфильтровали, промыли и растворили в смеси HCl и KI . На титрование выделившегося йода пошло $42,0 \text{ см}^3$ 0,5 н. раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю свинца в руде.

Решение

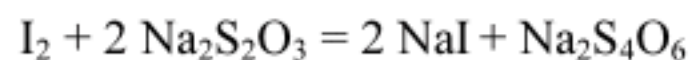
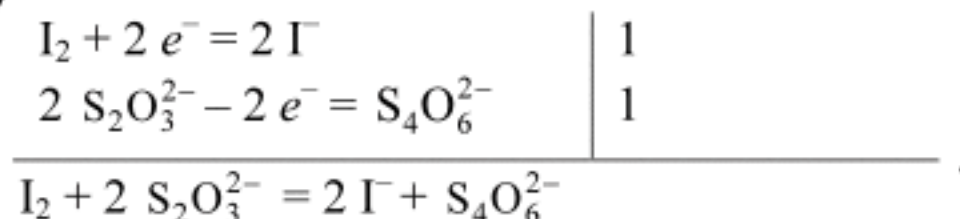
1. Записываем уравнения всех протекающих реакций в ионно-электронной и ионно-молекулярной формах:



в)



г)



2. Способ заместительного титрования.

3. В точке эквивалентности $n_{\text{эк}}(\text{Pb}^{2+}) = n_{\text{эк}}(\text{I}_2) = n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

4. Выразим $n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$:

$$n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_{\text{ж}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000}.$$

5. Найдем массу Pb^{2+} :

$$m(\text{Pb}^{2+}) = n_{\text{эк}}(\text{Pb}^{2+}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Pb}^{2+}) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} M_{\text{эк}}(\text{Pb}^{2+}).$$

6. Определим молярную массу эквивалентов Pb^{2+} . Из уравнения реакции $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2 e^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ видно, что одному электрону эквивалентна одна частица $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Учитывая стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций, можно записать, что одной частице Pb^{2+} эквивалентно три электрона.

Следовательно,

$$M_{\text{эк}}(\text{Pb}^{2+}) = \frac{M(\text{Pb}^{2+})}{3} = \frac{207,19}{3} = 69,06 \text{ г/моль}.$$

Подставим числовые данные и получим

$$m(\text{Pb}^{2+}) = \frac{0,5 \cdot 42,0 \cdot 69,063}{1000} = 1,4503 \text{ г}.$$

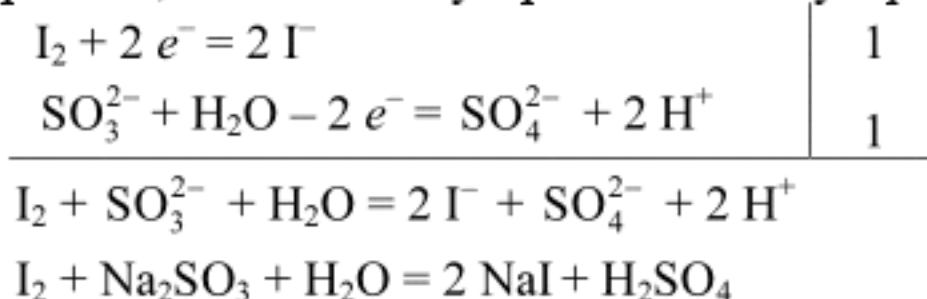
7. Массовая доля свинца в руде равна

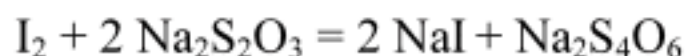
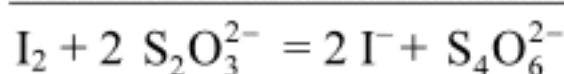
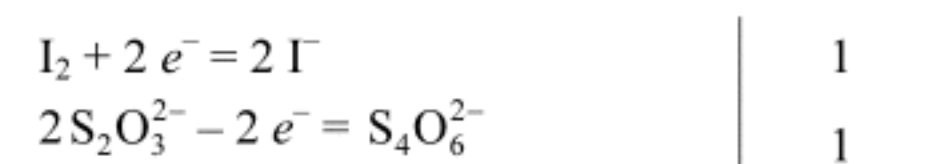
$$\omega(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb})}{m_{\text{руды}}} 100 \% = \frac{1,4503}{5,000} 100 = 29,01 \ \%.$$

Задача 2. Навеска 2,440 г технического сульфита натрия растворена в мерной колбе емкостью 250 см³. К 25 см³ этого раствора добавили 50 см³ 0,1 н. раствора йода, избыток которого оттитровали 30 см³ 0,1 н. раствора тиосульфата натрия. Найти массовую долю Na_2SO_3 в образце.

Решение

1. Записываем уравнения всех протекающих реакций в ионно-электронной, ионно-молекулярной и молекулярных формах:





2. Способ обратного титрования (титрование по остатку).
3. В точке эквивалентности $n_{\text{эк}}(Na_2SO_3) = n_{\text{эк}}(I_2) - n_{\text{эк}}(Na_2S_2O_3)$.
4. Найдем $n_{\text{эк}}(Na_2S_2O_3)$ и $n_{\text{эк}}(I_2)$:

$$n_{\text{эк}}(Na_2S_2O_3) = \frac{C_{\text{эк}}(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{1000},$$

$$n_{\text{эк}}(I_2) = \frac{C_{\text{эк}}(I_2) \cdot V(I_2)}{1000}.$$

Выразим $n_{\text{эк}}(Na_2SO_3)$ в 25 см³ раствора как

$$n_{\text{эк}}(Na_2SO_3) = \frac{C_{\text{эк}}(I_2) \cdot V(I_2) - C_{\text{эк}}(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{1000}.$$

Найдем молярную массу эквивалентов и массу Na_2SO_3 в 25 см³ и в 250 см³ раствора:

$$M_{\text{эк}}(Na_2SO_3) = \frac{M(Na_2SO_3)}{2} = \frac{126,042}{2} = 63,021 \text{ г/моль},$$

$$m(Na_2SO_3) = n_{\text{эк}}(Na_2SO_3) \cdot M_{\text{эк}}(Na_2SO_3) =$$

$$= \frac{C_{\text{эк}}(I_2) \cdot V(I_2) - C_{\text{эк}}(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{1000} M_{\text{эк}}(Na_2SO_3) =$$

$$= \frac{0,1 \cdot 50 - 0,1 \cdot 30}{1000} \cdot 63,021 = 0,1260 \text{ г}.$$

Масса Na_2SO_3 в 250 см³ раствора

$$m(Na_2SO_3) = 0,1260 \cdot 10 = 1,260 \text{ г}.$$

Массовая доля Na_2SO_3 в образце

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{m_{\text{образца}}} 100 \% = \frac{1,2604}{2,44} 100 = 51,66 \%$$

Задачи для самостоятельного решения

Задание 11

1. К 25 см^3 раствора дихромата калия добавили избыток йодида калия и серной кислоты. На титрование выделившегося йода израсходовано 30 см^3 $0,1 \text{ н.}$ раствора тиосульфата натрия. Сколько граммов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержится в 1 дм^3 раствора дихромата калия? Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах.

2. Для установки титра раствора тиосульфата натрия взяли $0,2486 \text{ г}$ (х.ч.) дихромата калия и растворили в мерной колбе на 500 см^3 . На титрование 25 см^3 этого раствора после прибавления серной кислоты и йодида калия расходуется в среднем $25,05 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия. Определите молярную концентрацию эквивалентов $C_{\text{эк}}$ и титр раствора тиосульфата натрия.

3. На титрование $12,5 \text{ см}^3$ раствора дихромата калия с $C_{\text{эк}}$, равной $0,1 \text{ моль/дм}^3$, израсходовано $11,75 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия. Определите $C_{\text{эк}}$ и титр раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах.

4. Определите $C_{\text{эк}}$ тиосульфата натрия, если на навеску дихромата калия $0,1032 \text{ г}$ затрачено при титровании $21,45 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

5. Какую навеску дихромата калия нужно взять, чтобы на ее титрование в кислой среде затратить 20 см^3 $0,04 \text{ н.}$ раствора тиосульфата натрия? Составьте уравнения реакций.

6. Навеску $0,7850 \text{ г}$ дихромата калия растворили в мерной колбе емкостью 250 см^3 . К 10 см^3 этого раствора прибавили йодид калия в кислой среде. Выделившийся йод оттитровали $15,37 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия. Определите $C_{\text{эк}}$ тиосульфата натрия и его титр по йоду.

7. На окисление аскорбиновой кислоты в яблочном соке израсходовано 3 см^3 раствора йода. Рассчитайте $C_{\text{эк}}$ йода, если масса аскорбиновой кислоты в соке составляет $0,780 \text{ г}$. Составьте уравнение реакции в ионно-электронной форме $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + \text{HI}$.

8. Для определения свинца в руде взята навеска руды 5 г. После ее растворения в кислоте ион Pb^{2+} осажден в виде хромата. Осадок отфильтровали, промыли и растворили в смеси HCl и KI . Выделившийся йод оттитровали 42 см^3 $0,5 \text{ н.}$ раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю свинца в руде.

9. Какую навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нужно взять для установления титра $0,1 \text{ н.}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, если располагают мерной колбой на 200 см^3 и пипеткой на 10 см^3 и стремятся к тому, чтобы на титрование выделившегося йода пошло 25 см^3 раствора тиосульфата натрия.

10. Навеску соли свинца растворили в мерной колбе на 250 см^3 . 25 см^3 этого раствора обработали хроматом калия K_2CrO_4 . Осадок PbCrO_4 отфильтровали, промыли и растворили в соляной кислоте. К раствору добавили иодида калия, и выделившийся йод оттитровали, затратив $31,52 \text{ см}^3$ $0,1002 \text{ н.}$ раствора тиосульфата натрия. Напишите уравнения всех реакций и определите молярную концентрацию ионов свинца.

11. При определении Na_2SO_4 в растворе методом йодометрии ионы SO_4^{2-} путем ряда превращений заменили эквивалентным количеством ионов CrO_4^{2-} . Раствор подкислили, прибавили KI и выделившийся I_2 оттитровали $20,40 \text{ мл}$ $0,01980 \text{ н.}$ раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f = 1$). Какая масса Na_2SO_4 содержалась в исследуемом растворе?

12. Навеску руды в $0,2060 \text{ г}$, содержащую MnO_2 , обработали избытком концентрированной соляной кислоты. Хлор, который образовался при нагревании во время реакции, поглотили раствором йодида калия. Выделившийся йод оттитровали $0,05200 \text{ н.}$ раствором тиосульфата натрия, затратив $42,52 \text{ см}^3$. Определите массовую долю (в %) оксида марганца(IV) в этой руде и запишите уравнения всех реакций.

13. К 25 см^3 хлорной воды прибавили избыток йодида калия. На титрование выделившегося йода израсходовано $20,1 \text{ см}^3$ $0,11 \text{ н.}$ раствора тиосульфата натрия. Сколько граммов хлора содержит 1 дм^3 хлорной воды?

14. Из $1,45 \text{ г}$ технического сульфита натрия приготовили 200 см^3 его раствора. На титрование 20 см^3 этого раствора пошло $16,2 \text{ см}^3$ $0,124 \text{ н.}$ раствора йода. Рассчитайте массовую долю (%) чистого сульфита натрия в техническом образце.

15. На титрование йода, выделившегося при обработке навески PbO_2 йодидом калия в кислой среде, израсходовано 25 см^3 раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с титром $0,0248 \text{ г/см}^3$. Сколько граммов PbO_2 содержит навеска? Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах.

16. К 20 см³ раствора KMnO₄ с титром 0,0032 г/см³ прибавили избыток растворов йодида калия и серной кислоты. На титрование выделившегося йода затратили 15 см³ Na₂S₂O₃. Рассчитайте C_{эк} (Na₂S₂O₃) и титр тиосульфата натрия по йоду.

17. К 25 см³ раствора сероводорода прибавили 50 см³ 0,0196 н. раствора йода, а затем избыток йода оттитровали 11 см³ 0,0204 н. раствора тиосульфата натрия. Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах и рассчитайте массу сероводорода в 1 дм³ раствора.

18. К 25 см³ подкисленного серной кислотой раствора KMnO₄ с титром 0,001836 г/см³ прибавили избыток раствора йодида калия. На титрование выделившегося йода затратили 20,5 см³ раствора тиосульфата натрия. Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах и рассчитайте молярную концентрацию тиосульфата натрия.

19. Для установки титра раствора Na₂S₂O₃ была взята навеска 0,1125 г меди (х.ч.), которая при растворении была обработана раствором йодида калия, как при йодометрическом определении меди. Выделившийся йод оттитровали раствором тиосульфата натрия, которого было затрачено 18,99 см³. Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах и рассчитайте титр Na₂S₂O₃, титр Na₂S₂O₃ по йоду и титр Na₂S₂O₃ по меди.

20. Сколько миллилитров (см³) хлорной воды, содержащей 2 % хлора Cl₂, нужно взять, чтобы на титрование ее после добавления йодида калия израсходовали 30 см³ раствора кристаллогидрата тиосульфата натрия Na₂S₂O₃·5H₂O с титром 0,02500 г/см³? Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах.

21. Из 0,39020 г технического сульфида натрия приготовили 100 см³ раствора. На титрование 20 см³ этого раствора пошло 40 см³ 0,0934 н. раствора йода. На титрование избытка йода пошло 30,60 см³ 0,1 н. раствора тиосульфата натрия. Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах и рассчитайте массовую долю чистого сульфида натрия в техническом образце.

22. Навеску 5,6 г технического хлорида железа(III) растворили в мерной колбе на 500 см³. К 25 см³ полученного раствора добавили йодид калия и оттитровали 12,12 см³ тиосульфата натрия с C_{эк} = 0,05 моль/дм³. Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах и рассчитайте массовую долю чистого хлорида железа(III) в навеске.

23. Сколько см^3 пероксида водорода, приготовленного разбавлением 5 %-го раствора ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) до 250 см^3 , следует взять, чтобы на титрование полученного раствора после обработки йодидом калия и кислотой расходовалось 15 см^3 0,2 н. раствора тиосульфата натрия?

24. 20 см^3 3 %-го раствора пероксида водорода, плотность которого $1,009 \text{ г/см}^3$, разбавили до 250 см^3 . Каким должен быть объем аликвоты этого раствора, чтобы после ее обработки избытком KI в кислой среде на титрование израсходовать 25 см^3 0,0500 н. раствора тиосульфата натрия? Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах.

25. Какая масса хлороводорода содержится в 1 дм^3 соляной кислоты, если на титрование йода, выделенного из 20 см^3 кислоты смесью $\text{KIO}_3 + \text{KI}$, израсходовано $21,2 \text{ см}^3$ тиосульфата натрия с $C_{\text{эк}} = 0,022 \text{ моль/дм}^3$. Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах.

26. На титрование 20 см^3 раствора йодида калия пошло 25 см^3 перманганата калия с титром $0,003941 \text{ г/см}^3$. Сколько воды нужно добавить к 200 см^3 раствора йодида калия, чтобы его молярная концентрация была равна $0,05 \text{ моль/дм}^3$.

27. Из 50 см^3 раствора соли Pb^{2+} осадили в виде PbCrO_4 , который растворили в кислоте и добавили избыток йодида калия. На титрование выделившегося йода пошло $24,8 \text{ см}^3$ 0,111 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте концентрацию ионов свинца в растворе в г/см^3 . Запишите уравнения реакций $\text{PbCrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ в молекулярной и ионно-электронной формах.

28. Навеску $0,520 \text{ г}$ дихромата калия (х.ч.) растворили в мерной колбе на 500 см^3 . На титрование этого раствора расходуется $18,2 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ и $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2}$.

29. К 25 см^3 раствора йода с $C_{\text{эк}}$, равной $0,2 \text{ моль/дм}^3$, прилили 30 см^3 0,3 М раствора тиосульфата натрия. Синим или бесцветным будет раствор, если к нему добавить крахмал? Рассчитайте массу вещества, находящегося в избытке.

30. Медь из $0,8878 \text{ г}$ руды перевели в раствор в виде Cu^{2+} , добавили йодид калия, выделившийся йод оттитровали $18,54 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия с $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}} = 0,0052 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массовую долю меди в руде.

7. МЕТОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ. ТРИЛОНОМЕТРИЯ

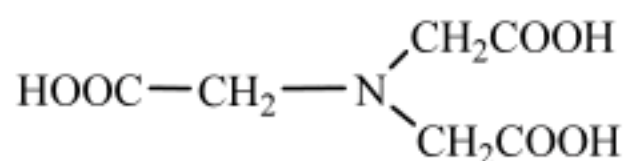
Комплексонометрическое титрование или комплексонометрия, – метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакции комплексообразования между определяемым веществом и титрантом.

Метод чаще всего применяется для определения катионов металлов-комплексообразователей.

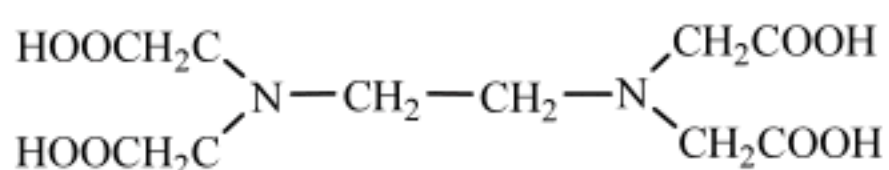
В качестве титранта выступают комплексоны. *Комплексоны* – это органические полиаминокислоты и их производные.

Наиболее распространены следующие комплексоны:

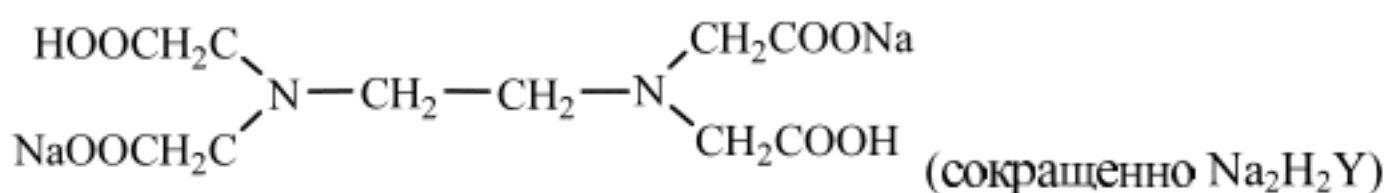
Комплексон I – нитрилтриуксусная кислота



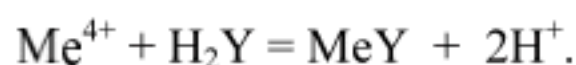
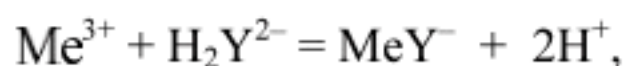
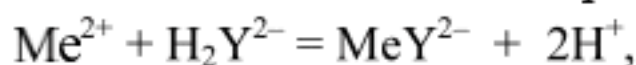
Комплексон II – этилендиаминтетрауксусная кислота



Комплексон III – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б)



Образование комплексных соединений ЭДТА с двух-, трех- и четырехзарядными катионами металлов может быть выражено уравнениями:



$$M_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) = \frac{M}{2}, \text{ поэтому } M_{\text{эк}}(\text{Me}^{n+}) = \frac{M(\text{Me})}{2}.$$

Точку эквивалентности определяют с помощью *металлоиндикаторов* – органических веществ, образующих с катионами металлов окрашенные комплексные соединения. Причем окраска свободного индикатора отличается от окраски комплексного соединения.

Наиболее распространенными являются: хромоген черный, мурексид, пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый и др.

Для стандартизации раствора комплексона III используют стандартные растворы сульфатов магния или цинка.

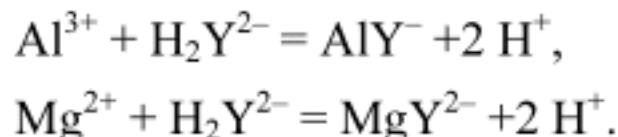
Для определения концентрации вещества используют метод прямого, обратного и заместительного титрования.

Примеры решения задач

Задача 1. В мерной колбе емкостью 200 см³ растворили хлорид алюминия. К 20 см³ этого раствора добавили 25 см³ трилона Б с молярной концентрацией эквивалентов 0,05 моль/дм³. Избыток трилона Б оттитровали 10,50 см³ сульфата магния с $T(\text{MgSO}_4) = 0,001525 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массу хлорида алюминия, взятую для приготовления раствора.

Решение

1. Записываем уравнения реакций в ионной форме:



2. Способ обратного титрования.

3. В точке эквивалентности $n_{\text{эк}}(\text{AlCl}_3) = n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - n_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4)$.

4. Найдем $n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$ и $n_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4)$.

Количество эквивалентов раствора трилона Б выразим как

$$n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})}{1000}.$$

Из титра раствора найдем молярную концентрацию эквивалентов MgSO_4 :

$$C_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4) = \frac{T(\text{MgSO}_4) \cdot 1000}{M_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4)}.$$

Выразим количество эквивалента MgSO_4 как

$$n_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{1000} = \frac{T(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{M_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4)}.$$

5. Рассчитаем молярную массу эквивалента MgSO_4 и AlCl_3 :

$$M_{\text{эк}}(\text{AlCl}_3) = \frac{M(\text{AlCl}_3)}{2} = \frac{133,34}{2} = 66,67 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4) = \frac{M(\text{MgSO}_4)}{2} = \frac{120,36}{2} = 60,18 \text{ г/моль}.$$

Число эквивалентности z для обеих солей равно двум, так как в результате реакции выделяется два H^+ .

6. Найдем массу AlCl_3 в 20 см^3 раствора:

$$m(\text{AlCl}_3) = n_{\text{эк}}(\text{AlCl}_3) \cdot M_{\text{эк}}(\text{AlCl}_3).$$

После преобразований получаем:

$$m(\text{AlCl}_3) = \left(\frac{C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})}{1000} - \frac{T(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{M_{\text{эк}}(\text{MgSO}_4)} \right) M_{\text{эк}}(\text{AlCl}_3),$$

$$m(\text{AlCl}_3) = \left(\frac{0,05 \cdot 25}{1000} - \frac{0,001525 \cdot 10,50}{60,18} \right) 66,67 = 0,0656 \text{ г}.$$

В 200 см^3 – в 10 раз больше:

$$m(\text{AlCl}_3) = 0,656 \text{ г}.$$

Задача 2. Вычислить массовую долю (%) CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения $2,000 \text{ г}$ известняка получили 200 мл раствора. На титрование $20,0 \text{ мл}$ данного раствора для определения суммарного содержания магния и кальция израсходовали $18,50 \text{ мл}$ $0,1000 \text{ н.}$ раствора ЭДТА, а на титрование кальция с мурексидом в отдельной пробе затратили $5,15 \text{ мл}$ того же раствора ЭДТА.

Решение

1. Массовую долю CaCO_3 вычислим по результатам титрования пробы с мурексидом. Для этого по закону эквивалентов найдем $C_{\text{эк}}(\text{CaCO}_3)$:

$$C_{\text{эк}}(\text{CaCO}_3) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot V_2(\text{ЭДТА})}{V_{\text{пробы}}}.$$

2. Масса CaCO_3 в заданном объеме колбы раствора равна

$$\begin{aligned} m_{\text{CaCO}_3} &= \frac{C_{\text{эк}}(\text{CaCO}_3) \cdot M_{\text{эк}}(\text{CaCO}_3) \cdot V_{\text{к}}}{1000} = \\ &= \frac{C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot V_2(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{CaCO}_3) \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{пробы}}}, \\ \omega_{\text{CaCO}_3} &= \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 \% = \\ &= \frac{C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot V_2(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{CaCO}_3) \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{пробы}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{навески}}} = \\ &= \frac{0,1000 \cdot 5,15 \cdot 50,05 \cdot 200}{1000 \cdot 20} \cdot \frac{100}{2,000} = 12,89 \%. \end{aligned}$$

Объем стандартного раствора ЭДТА, затраченный на титрование магния, найдем как

$$\begin{aligned} V_1 - V_2 &= 18,50 - 5,15 = 13,35 \text{ мл}, \\ \omega_{\text{MgCO}_3} &= \frac{m(\text{MgCO}_3)}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 \% = \\ &= \frac{C_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot (V_1 - V_2) \cdot M_{\text{эк}}(\text{MgCO}_3) \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{пробы}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{навески}}}, \\ \omega_{\text{MgCO}_3} &= \frac{0,1000 \cdot 13,35 \cdot 42,16 \cdot 200}{1000 \cdot 20} \cdot \frac{100}{2,000} = 28,14 \%. \end{aligned}$$

Задания для самостоятельного решения

Задание 12

1. К $20,00 \text{ см}^3$ раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 20 см^3 $0,09940 \text{ н.}$ ЭДТА. Избыток последнего оттитровали $15,24 \text{ см}^3$ $0,1036 \text{ н.}$ раствора хлорида цинка ZnCl_2 . Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

2. Какую массу цинковой руды, содержащей 15% цинка, следует взять для анализа, чтобы после растворения и отделения мешающих примесей цинк был оттитрован $20,00 \text{ см}^3$ $0,2000 \text{ н.}$ ЭДТА?

3. Какую массу $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащую 7% примесей, следует взять для анализа, чтобы на титрование ее потребовалось $20,0 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ н.}$ раствора ЭДТА?

4. Какую массу металлического цинка следует взять для приготовления 100 см^3 раствора, чтобы на титрования $20,00 \text{ см}^3$ его потребовалось 20 см^3 $0,5000 \text{ н.}$ раствора ЭДТА?

5. При определении железа в сточной воде объемом $200,0 \text{ см}^3$ его окислили до трехвалентного, осадили аммиаком, отделили от раствора и после растворения в соляной кислоте оттитровали $5,14 \text{ см}^3$ $0,0100 \text{ н.}$ раствором ЭДТА. Определите общую концентрацию железа (мг/дм^3) в сточной воде.

6. Навеску чистого оксида магния $0,1065 \text{ г}$ растворили в соляной кислоте и довели водой до 250 см^3 в мерной колбе. На титрование $20,00 \text{ см}^3$ раствора израсходовали $19,75 \text{ см}^3$ раствора ЭДТА. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов раствора ЭДТА.

7. К $10,00 \text{ см}^3$ раствора NiCl_2 добавили 20 см^3 $0,01085 \text{ н.}$ раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровали $5,47 \text{ см}^3$ $0,02584 \text{ н.}$ раствора MgCl_2 . Рассчитайте исходную концентрацию (в г/дм^3) раствора NiCl_2 .

8. При определении карбонатной жесткости на титрование 200 см^3 воды израсходовали $10,25 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ раствора соляной кислоты. При определении общей жесткости на 100 см^3 той же воды израсходовали $15,12 \text{ см}^3$ $0,100 \text{ н.}$ раствора ЭДТА. Вычислите карбонатную, постоянную и общую жесткость воды (ммоль/дм^3).

9. Растворили $0,6034 \text{ г}$ цветного сплава. После отделения мешающих ионов раствор, содержащий висмут(III), оттитровали $19,5 \text{ см}^3$ $0,02156 \text{ н.}$ раствором ЭДТА. Вычислите массовую долю (в $\%$) висмута в сплаве.

10. На титрование раствора, полученного из $0,1000 \text{ г}$ ацетата свинца, израсходовали $11,68 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ н.}$ раствора ЭДТА. Определите массовую долю ($\%$) примесей в ацетате свинца.

11. Определите массовую долю (в %) магния в сплаве, если после растворения 0,5000 г его и удаления мешающих элементов объем раствора довели до 100 см³, и 20 см³ которого оттитровали 24,12 см³ 0,0100 н. раствора ЭДТА.

12. Определить массовую долю примесей в MgSO₄·7H₂O, если после растворения навески массой 0,2000 г магний оттитровали 14,64 см³ 0,1100 н. раствора ЭДТА.

13. Навеску 0,1846 г сплава, содержащего титан, растворили в кислоте с добавлением пероксида водорода. К полученному раствору, содержащему Ti(IV), прибавили 25,00 см³ 0,01014 н. раствора ЭДТА, избыток которого оттитровали 12,46 см³ 0,01052 н. раствора MgSO₄. Вычислите массовую долю (в %) титана в сплаве.

14. К раствору, содержащему сульфат-ионы, прибавили 20,00 см³ 0,06315 н. хлорида бария, избыток его оттитровали 15,64 см³ 0,04640 н. раствора трилона Б. Какая масса сульфат-ионов содержится в пробе?

15. Какая масса ртути содержалась в 250 см³ раствора, если после прибавления к 50,00 см³ исследуемого раствора 25,00 см³ 0,01000 н. раствора ЭДТА избыток последнего оттитровали 10,50 см³ 0,01000 н. раствором MgSO₄.

16. Раствор солей кальция и магния разбавили водой до 100 см³. На титрование 10,00 см³ этого раствора с эриохромом черным израсходовали 9,23 см³ 0,02040 н. раствора ЭДТА, а на титрование такой же пробы с мурексидом затратили 4,11 см³ раствора ЭДТА. Какая масса кальция и магния содержалась в исходном растворе?

17. На титрование 20,00 см³ раствора хлорида никеля израсходовано 10,61 см³ 0,02065 н. раствора ЭДТА. Определите концентрацию (г/дм³) раствора соли никеля.

18. На титрование 20,00 см³ раствора нитрата висмута(III) израсходовано 17,26 см³ 0,1381 н. раствора ЭДТА. Определить концентрацию (г/дм³) висмута в растворе нитрата висмута(III).

19. К 20,00 см³ раствора соли марганца прибавили 50,00 см³ 0,01012 н. раствора ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА израсходовали 28,72 см³ 0,01008 н. раствора сульфата цинка. Вычислите концентрацию марганца (г/дм³) в растворе.

20. Для определения сульфат-ионов в рассоле 10,00 см³ пробы обработали 80,00 см³ 0,2023 н. раствором хлорида бария и раствор разбавили в мерной колбе на 200 см³ (осадок отфильтровали). На титрование 25,00 см³ фильтрата израсходовано 9,14 см³ 0,200 н. раствора ЭДТА. Вычислите концентрацию сульфат-ионов (г/дм³) в рассоле.

21. Титр трилона Б по сульфату магния равен $0,0012 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте общую жесткость воды, если на титрование 25 см^3 воды с эриохромом черным расходуется $11,80 \text{ см}^3$ раствора трилона Б.

22. Определите массовую долю (в %) кальция в минерале, если навеску массой $2,085 \text{ г}$ растворили и разбавили водой до метки в мерной колбе на 250 см^3 . На титрование 25 см^3 этого раствора расходуется $11,20 \text{ см}^3$ $0,0524 \text{ н.}$ раствора ЭДТА.

23. Вычислите массовую долю (в %) CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения $1,00 \text{ г}$ его получили 100 см^3 раствора. На титрование $20,00 \text{ см}^3$ этого раствора для определения суммарного содержания кальция и магния затратили $19,25 \text{ см}^3$ $0,1280 \text{ н.}$ раствора ЭДТА, а на титрование кальция в отдельной пробе (20 см^3) израсходовали $6,25 \text{ см}^3$ того же раствора ЭДТА.

24. Определите жесткость воды, если к 50 см^3 воды добавили $25,00 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ н.}$ раствора комплексона III. Избыток комплексона III оттитровывали $20,50 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ М}$ раствора сульфата магния.

25. К $50,00 \text{ см}^3$ раствора нитрата ртути(II) добавили $25,00 \text{ см}^3$ раствора трилона Б с титром $0,003362 \text{ г/см}^3$, избыток которого оттитровывали $11,20 \text{ см}^3$ $0,0100 \text{ М}$ раствора сульфата магния. Какая масса ртути содержится в 1 дм^3 раствора?

26. Определить массовую долю примесей в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, если после растворения навески массой $0,1000 \text{ г}$ магний оттитровывали $7,82 \text{ см}^3$ $0,05500 \text{ н.}$ раствора ЭДТА.

27. Навеску соли магния $0,2000 \text{ г}$ растворили в мерной колбе емкостью 100 см^3 . На титрование $20,00 \text{ см}^3$ полученного раствора расходуется $20,25 \text{ см}^3$ $0,0250 \text{ н.}$ раствора ЭДТА. Вычислите массовую долю магния в навеске.

28. К раствору, содержащему Al^{3+} , прибавили 15 см^3 $0,1100 \text{ н.}$ раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровывали 3 см^3 $0,1010 \text{ н.}$ раствора сульфата цинка. Рассчитайте массу алюминия в растворе.

29. В мерной колбе емкостью 200 см^3 растворили навеску хлорида алюминия(III). К 10 см^3 этого раствора добавили 25 см^3 $0,0250 \text{ М}$ раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровывали $15,32 \text{ см}^3$ раствора сульфата цинка с титром $0,001651 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массу AlCl_3 .

30. К $50,00 \text{ см}^3$ раствора хлорида алюминия добавили $20,00 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровывали $5,40 \text{ см}^3$ раствора сульфата цинка с титром $0,01616 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте концентрацию (в г/дм^3) ионов алюминия в исходном растворе.

8. МЕТОДЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ. АРГЕНТОМЕТРИЯ. ТИОЦИАНОМЕТРИЯ. МЕРКУРОМЕТРИЯ

Осадительное титрование – метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемым веществом малорастворимые соединения.

Методы осадительного титрования классифицируют по природе реагента, взаимодействующего с определяемым веществом:

- аргентометрия (AgNO_3);
- тиоцианометрия (KSCN);
- меркурометрия ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$);
- бариметрия (BaCl_2).

Как и в других методах титриметрического анализа, применяют прямое и обратное титрование.

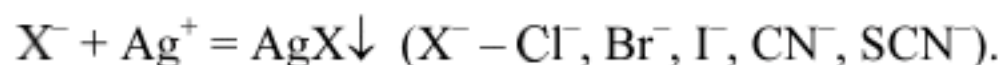
Для фиксирования ТЭ используют индикаторы следующих типов: осадительные, металлохромные, адсорбционные.

Осадительные – индикаторы, которые выделяются из раствора в виде осадка в ТЭ (K_2CrO_4).

Металлохромные – индикаторы, образующие окрашенные комплексы вблизи ТЭ ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

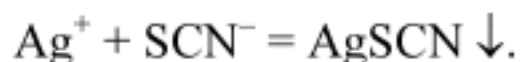
Адсорбционные – индикаторы, адсорбция или десорбция которых осадком сопровождается изменением окраски в ТЭ (флуоресцеин, эозин).

Аргентометрия – метод осадительного титрования, основанный на использовании стандартизированного раствора нитрата серебра AgNO_3 . Основная реакция



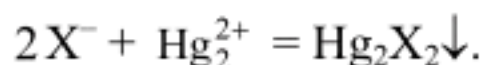
Фиксирование ТЭ с помощью индикатора K_2CrO_4 при появлении красного осадка (метод Мора – прямое титрование).

Тиоцианометрия – метод, основанный на применении стандартного раствора тиоцианата аммония NH_4SCN . Основная реакция



Фиксирование ТЭ с помощью индикатора Фольгарда – железомонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ до появления желто-розовой окраски раствора (метод Фольгарда – обратное титрование).

Меркурометрия – метод, основанный на применении стандартного раствора нитрата ртути(II) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Основная реакция



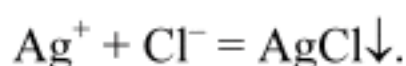
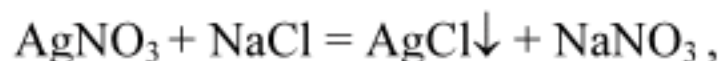
Фиксирование ТЭ с помощью индикатора тиоцианатного комплекса железа(III) до исчезновения красной окраски раствора.

Примеры решения задач

Задача 1. Определите массу хлорида натрия в 250 см³ раствора NaCl, если на титрование 25 см³ раствора требуется 26,45 см³ 0,05 н. раствора нитрата серебра.

Решение

1. Записываем уравнения реакции в молекулярной и краткой ионно-молекулярной формах:



2. Способ прямого титрования.

3. В точке эквивалентности $n_{\text{эк}}(\text{NaCl}) = n_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3)$.

4. Выразим $n_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3)$:

$$n_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{общий}}}{V_{\text{аликвоты}}}.$$

5. Выразим массу NaCl

$$\begin{aligned} m(\text{NaCl}) &= n_{\text{эк}}(\text{NaCl}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{NaCl}) = \\ &= \frac{C_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M_{\text{эк}}(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{общий}}}{1000 \cdot V_{\text{аликвоты}}}, \end{aligned}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{NaCl}) = M(\text{NaCl}) = 58,443 \text{ г/моль}.$$

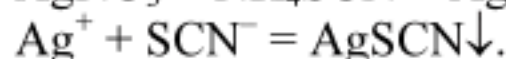
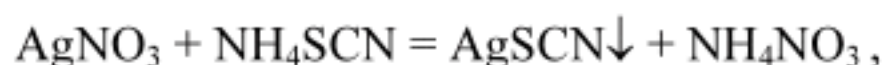
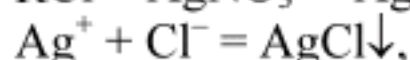
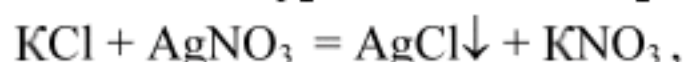
Подставим числовые данные и получим

$$m(\text{NaCl}) = \frac{0,05 \cdot 26,45 \cdot 58,443 \cdot 250}{1000 \cdot 25} = 0,7729 \text{ г}.$$

Задача 2. В мерной колбе емкостью 500 см³ растворили 5,36 г хлорида калия. К 25 см³ раствора прибавили 50 см³ 0,0847 н. раствора нитрата серебра. Избыток нитрата серебра оттитровали 23,88 см³ роданида аммония с $T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}) = 0,01068$ г/см³. Рассчитайте массовую долю KCl в образце.

Решение

1. Записываем уравнения всех протекающих реакций:



2. Способ обратного титрования.

3. В точке эквивалентности $n_{\text{эк}}(\text{KCl}) = n_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) - n_{\text{эк}}(\text{NH}_4\text{SCN})$.

4. Выразим $n_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3)$ и $n_{\text{эк}}(\text{NH}_4\text{SCN})$:

$$n_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000},$$

$$n_{\text{эк}}(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{T_{\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}} \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{M_{\text{эк}}(\text{Ag})}.$$

5. Найдем $n_{\text{эк}}(\text{KCl})$:

$$n_{\text{эк}}(\text{KCl}) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{T_{\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}} \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{M_{\text{эк}}(\text{Ag})}.$$

6. Рассчитаем массу KCl в 25 см³:

$$\begin{aligned} m(\text{KCl}) &= n_{\text{эк}}(\text{KCl}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{KCl}) = \\ &= \left(\frac{C_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{T_{\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}} \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{M_{\text{эк}}(\text{Ag})} \right) \cdot M_{\text{эк}}(\text{KCl}). \end{aligned}$$

Подставим числовые данные и получим

$$m(\text{KCl}) = \left(\frac{0,0847 \cdot 50}{1000} - \frac{0,01068 \cdot 23,88}{107,68} \right) \cdot 74,551 = 0,1392 \text{ г.}$$

7. Найдем массу KCl в 500 см³ раствора

$$m(\text{KCl}) = \frac{0,1392 \cdot 500}{25} = 2,7837 \text{ г}.$$

8. Массовая доля KCl в образце

$$\omega(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{m_{\text{образца}}} \cdot 100 \% = \frac{2,7837}{5,36} \cdot 100 = 51,93 \ \%.$$

Задания для самостоятельного решения

Задание 13

1. Определите молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора нитрата серебра, если на титрование 10 см³ этого раствора требуется 15 см³ 0,05 н. раствора хлорида натрия.

2. Сколько граммов нитрата серебра необходимо для приготовления 100 см³ 0,05 н. раствора. Какой объем этого раствора потребуются на титрование 12 см³ раствора хлорида натрия с титром 0,00234 г/см³?

3. Сколько граммов хлорида калия необходимо взять, чтобы на титрование приготовленного раствора пошло 9 см³ 0,098 н. раствора нитрата серебра?

4. Сколько граммов роданида калия необходимо взять для приготовления 100 см³ 0,04 н. раствора. Какой объем этого раствора потребуются на титрование 8 см³ раствора нитрата серебра с титром 0,0038 г/см³?

5. Какой объем 0,1 н. раствора нитрата серебра необходим для осаждения 0,2 г хлорида натрия из его раствора?

6. На титрование 15 см³ раствора нитрата серебра с титром 0,0509 г/см³ потребовалось 10 см³ раствора хлорида калия. Определите титр раствора хлорида калия.

7. Определите содержание (в %) хлорид-ионов в растворе, для приготовления которого 2 г вещества растворили в воде. К полученному раствору добавили 40 см³ 0,2 н. раствора нитрата серебра, избыток которого был оттитрован 5 см³ 0,1 н. раствора роданида калия?

8. Какой объем 0,05 н. раствора нитрата серебра потребуются для осаждения хлорид-ионов из 5 см³ раствора хлорида калия, если в 50 см³ такого раствора содержится 0,2925 г хлорида калия?

9. Какой объем 0,1 н. раствора нитрата серебра потребуются на титрование 0,304 г роданида калия и сколько граммов нитрата серебра содержится в 20 см³ 0,1 н. его раствора?

10. Определите содержание серебра (в %) в растворе, если на титрование 0,21 г раствора нитрата серебра требуется 12 см³ 0,1 н. раствора роданида калия?

11. Навеску смеси хлорида и нитрата калия (х.ч.) массой 0,9881 г растворили в мерной колбе емкостью 200 см³. На титрование 20,00 см³ полученного раствора расходуется 17,14 см³ раствора нитрата серебра с $T_{\text{AgNO}_3/\text{KCl}} = 0,004416$ г/см³. Вычислите массовую долю хлорида калия в смеси.

12. Навеску бромида калия (х.ч.) массой 2,2213 г обработали 20 см³ раствора нитрата серебра. Избыток ионов серебра оттитровали 2,00 см³ раствора роданида аммония с $C_{\text{эк}} 0,05$ моль/дм³. Рассчитайте $C_{\text{ж}} \text{AgNO}_3$.

13. Навеску хлорида натрия (х.ч.) массой 0,8114 г растворили в мерной колбе емкостью 250 см³. Какой объем 0,5 н. раствора нитрата серебра пойдет на титрование приготовленного раствора хлорида натрия?

14. К раствору хлорида бария добавили 40,00 см³ 0,102 н. раствора нитрата серебра. Избыток нитрата серебра был оттитрован 33,0 см³ раствора роданида натрия с титром 0,009190 г/см³. Вычислите массу хлорида бария.

15. Навеску хлорида натрия массой 0,5811 г растворили в мерной колбе емкостью 100 см³. К 20,00 см³ полученного раствора добавили 25,0 см³ раствора нитрата серебра с титром 0,01699 г/см³. Избыток раствора нитрата серебра был оттитрован 5,78 см³ 0,09 н. раствором роданида калия. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в растворе.

16. К 45 см³ раствора хлорида калия неизвестной концентрации прибавили 50,0 см³ 0,1 н. раствора нитрата серебра. После отделения осадка хлорида серебра на титрование избытка раствора нитрата серебра израсходовали 15,8 см³ 0,2 н. раствора роданида калия. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора хлорида калия.

17. К раствору, содержащему хлорид массой 0,23 г, прибавили 30,00 см³ 0,1010 н. раствора нитрата серебра. Избыток раствора нитрата серебра оттитровали 5,00 см³ раствора роданида аммония с титром 0,02142 г/см³. Рассчитайте массовую долю ионов хлора в образце.

18. Навеску хлеба 5,000 г перенесли в коническую колбу и залили водой, после экстракции ионов хлора полученную смесь отфильтровали в мерную колбу объемом 250 см³. Рассчитайте массовую долю хлорид-иона во взятой навеске, если на титрование 20,00 см³ фильтрата пошло 5,48 см³ раствора нитрата серебра с титром 0,001697 г/см³.

19. Для анализа рассола 10,00 см³ его разбавили в колбе вместимостью 500 см³. На титрование 25,00 см³ полученного раствора расходу-

ется $24,42 \text{ см}^3$ $0,100 \text{ н.}$ раствора нитрата серебра. Рассчитайте массу хлорида натрия, содержащуюся в 1 дм^3 рассола.

20. 4 г сплава, содержащего 80% серебра, растворили в мерной колбе емкостью 250 см^3 . На титрование 20 см^3 этого раствора затрачивается $23,74 \text{ см}^3$ раствора роданида аммония. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов раствора роданида аммония.

21. Сколько граммов хлорида калия содержится в 250 см^3 раствора, если на титрование 20 см^3 этого раствора затрачено 34 см^3 $0,1050 \text{ н.}$ раствора нитрата серебра?

22. Сколько граммов хлорид-ионов содержит раствор хлорида аммония, если на его титрование затрачено $30,0 \text{ см}^3$ раствора нитрата серебра с $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}} = 0,003512 \text{ г/см}^3$?

23. Определите массовую долю кристаллогидрата хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце соли, если на титрование раствора, полученного из навески соли $0,2034 \text{ г}$, требуется $15,62 \text{ см}^3$ $0,0985 \text{ н.}$ раствора нитрата ртути(I).

24. Навеску 5 г технической поваренной соли растворили в мерной колбе емкостью 1 дм^3 . На титрование 20 см^3 полученного раствора затратили $27,88 \text{ см}^3$ $0,05 \text{ н.}$ раствора нитрата серебра. Рассчитайте массовую долю (в %) хлорида натрия в образце.

25. К навеске $0,2266 \text{ г}$ технической хлористой соли прибавили 30 см^3 $0,1121 \text{ н.}$ раствора нитрата серебра. На титрование избытка нитрата серебра израсходовано 15 см^3 $0,1159 \text{ н.}$ раствора роданида аммония. Рассчитайте массовую долю (в %) чистого хлорида в навеске.

26. Навеску $0,3055 \text{ г}$ сплава, содержащего серебро, растворили в азотной кислоте. На титрование полученного раствора израсходовали $23,8 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора роданида аммония. Сколько серебра (в %) содержит сплав?

27. Навеску $0,932 \text{ г}$ технического хлорида калия растворили в мерной колбе емкостью 250 см^3 . На титрование 25 см^3 полученного раствора израсходовано $21,3 \text{ см}^3$ $0,0514 \text{ н.}$ раствора нитрата серебра. Вычислите массовую долю (в %) хлорида калия в навеске.

28. На $20,00 \text{ см}^3$ $0,0521 \text{ н.}$ раствора нитрата ртути(II) израсходовано при титровании $20,80 \text{ см}^3$ раствора роданида аммония. Определите молярную концентрацию и титр роданида аммония, а также титр роданида аммония по хлориду натрия.

29. На титрование $23,65 \text{ см}^3$ хлорида калия затрачено $25,63 \text{ см}^3$ $0,09928 \text{ н.}$ раствора нитрата серебра. Рассчитайте молярную концентрацию и титр хлорида калия.

30. Рассчитайте массовую долю серебра (в %) в сплаве, если после растворения навески 0,6 г сплава в азотной кислоте на титрование полученного раствора требуется 47,6 см³ 0,1 н. раствора роданида аммония.

РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКАЯ РАБОТА

Рассчитать рН, построить кривую кислотно-основного титрования $pH = f(V)$ (не менее 9 точек). Рассчитать скачок рН, когда недотитровано и перетитровано 0,1 % ОВ. Рассчитать рН в ТЭ. Подобрать два рН индикатора, обосновав их выбор (см. таблицу).

Таблица вариантов

Номер варианта	Определяемое вещество ОВ			Рабочее вещество РВ	
	$C_{\text{эв}}$ моль/л		V , см ³	$C_{\text{эв}}$ моль/л	
1	NaOH	0,01	100	HCl	0,05
2	HCl	0,01	100	KOH	0,02
3	HNO ₃	0,1	20	KOH	0,02
4	KOH	0,1	50	HCl	0,2
5	NH ₄ OH	0,1	50	HNO ₃	0,1
6	CH ₃ COOH	0,1	100	NaOH	0,2
7	HNO ₂	0,01	50	KOH	0,1
8	NH ₄ OH	0,02	20	HCl	0,02
9	NaOH	0,1	20	HBr	0,2
10	LiOH	0,01	20	HNO ₃	0,02
11	HCOOH	0,1	100	NaOH	0,2
12	HCOOH	0,2	50	KOH	0,5
13	NaOH	0,1	100	HCOOH	0,1
14	NH ₄ OH	0,01	100	HCl	0,1
15	HNO ₂	0,2	20	LiOH	0,1
16	KOH	0,01	100	HNO ₃	0,1
17	HNO ₂	0,1	20	NaOH	0,2
18	CH ₃ COOH	0,1	100	NaOH	0,5
19	LiOH	0,1	50	HCl	0,05
20	HBr	0,01	100	KOH	0,1

Окончание таблицы

Номер варианта	Определяемое вещество ОВ		Рабочее вещество РВ	
	$C_{\text{эк}}$, моль/л	V , см ³	$C_{\text{эк}}$, моль/л	
21	LiOH	0,1	50	CH ₃ COOH 0,2
22	HNO ₃	0,01	50	NH ₄ OH 0,1
23	HCl	0,1	20	NH ₄ OH 0,1
24	HSCN	0,1	20	KOH 0,2
25	HBr	0,01	100	NH ₄ OH 0,01
26	KOH	0,02	50	HCOOH 0,2
27	H ₂ SO ₄	0,2	50	NaOH 0,1
28	KOH	0,1	50	H ₂ SO ₄ 0,2
29	HClO	0,01	100	KOH 0,05
30	KOH	0,1	20	HClO 0,05

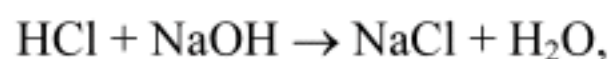
Примеры решения и оформления РГР

А. Титрование сильной кислоты сильным основанием

Задание. Рассчитать и построить кривую титрования 100 мл 0,1 н. раствора HCl 0,2 н. раствором NaOH.

Решение

1. Запишем молекулярное и краткое ионное уравнение реакции нейтрализации:



2. Определим объемы 0,2 н. раствора NaOH, которые необходимо добавить для достижения точки эквивалентности, начала и конца скачка титрования.

Объем NaOH в точке эквивалентности рассчитаем из закона эквивалентов:

$$C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}},$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1 \cdot 100}{0,2} = 50 \text{ мл}.$$

Скачок на кривой титрования начинается, когда недотитровано 0,1 % раствора определяемого вещества, а заканчивается, когда раствор перетитрован на 0,1 %. Следовательно, начало скачка на кривой титрования будет наблюдаться при добавлении 49,95 мл раствора NaOH, а конец – 50,05 мл NaOH.

3. До начала титрования в растворе присутствует только сильная кислота. Считая ионизацию HCl полной, имеем $C_{H^+} = 0,1$ моль/л

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 0,1 = 1.$$

4. В процессе титрования до точки эквивалентности в растворе присутствуют неоттитрованная кислота и соль NaCl, не подвергающаяся гидролизу. pH рассчитывают по количеству неоттитрованной кислоты.

$$C_{H^+} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} - C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}.$$

В том случае, когда прибавлено 20 мл 0,2 н. раствора NaOH:

$$C_{H^+} = \frac{0,1 \cdot 100 - 0,2 \cdot 20}{100 + 20} = 0,05 \text{ моль/л},$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 0,05 = 1,3.$$

Когда прибавлено 40 мл 0,2 н. раствора NaOH:

$$C_{H^+} = \frac{0,1 \cdot 100 - 0,2 \cdot 40}{100 + 40} = 0,0143 \text{ моль/л},$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 0,0143 = 1,85.$$

Добавлено 49,95 мл 0,2 н. раствора NaOH:

$$C_{H^+} = \frac{0,1 \cdot 100 - 0,2 \cdot 49,95}{100 + 49,95} = 0,667 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 0,667 \cdot 10^{-4} = 4,17.$$

5. В точке эквивалентности, когда прибавлено 50 мл 0,2 н. раствора NaOH, вся кислота будет нейтрализована и в растворе присутствует только соль NaCl. Поскольку NaCl не подвергается гидролизу, среда раствора будет нейтральной и $pH = 7$.

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

6. После точки эквивалентности в растворе присутствует избыток NaOH и соль NaCl. Величина pH раствора будет определяться концентрацией NaOH.

$$C_{OH^-} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}},$$

$$pOH = -\lg C_{OH^-}$$

$$pH = 14 - pOH$$

В том случае, когда прибавлено 50,05 мл 0,2 н. раствора NaOH:

$$C_{OH^-} = \frac{0,2 \cdot 50,05 - 0,1 \cdot 100}{100 + 50,05} = 0,667 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$pOH = -\lg C_{OH^-} = -\lg 0,667 \cdot 10^{-4} = 4,17 \quad pH = 14 - 4,17 = 9,83.$$

Добавлено 55,0 мл 0,2 н. раствора NaOH:

$$C_{OH^-} = \frac{0,2 \cdot 55 - 0,1 \cdot 100}{100 + 55} = 0,645 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$pOH = -\lg C_{OH^-} = -\lg 0,645 \cdot 10^{-2} = 2,19,$$

$$pH = 14 - 2,19 = 11,81.$$

7. Значения pH при титровании 0,1 н. раствора соляной кислоты 0,2 н. раствором гидроксида натрия представлены в таблице.

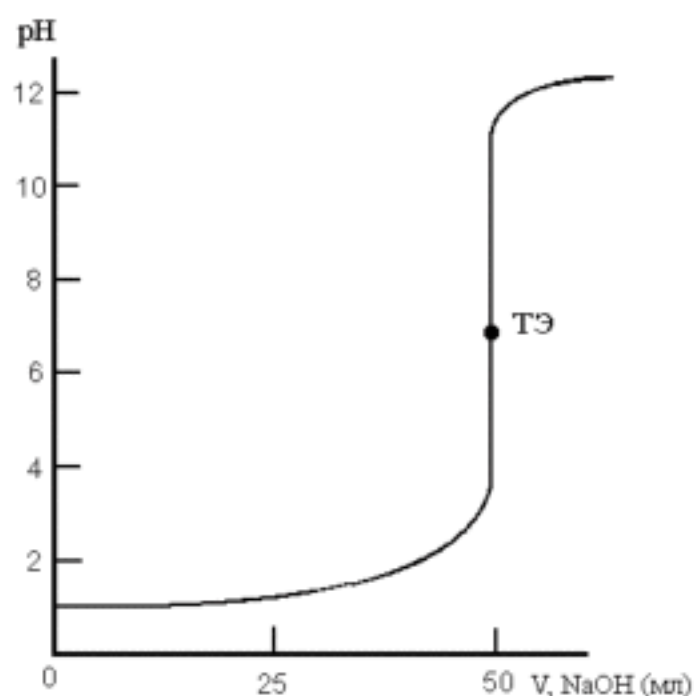
Формулы расчета и значения pH при титровании кислоты щелочью

f , %	Не оттитро- вано HCl, %	Избыток NaOH, %	pH – определяющий компонент	Формула расчета $[H^+]$	pH
0	100,0	–	HCl	$[H^+] = C_{OB}$	1,00
40	60,0	–	HCl	$[H^+] = \frac{C_{OB} \cdot V_{OB} - C_T \cdot V_T}{V_{OB} + V_T}$	1,3
80	20,0	–	HCl	$[H^+] = \frac{C_{OB} \cdot V_{OB} - C_T \cdot V_T}{V_{OB} + V_T}$	1,85
99,9	0,1	–	HCl	$[H^+] = \frac{C_{OB} \cdot V_{OB} - C_T \cdot V_T}{V_{OB} + V_T}$	4,17
100	–	–	H ₂ O	$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}}$	7
100,1	–	0,1	NaOH	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}(V_{OB} + V_T)}{C_T \cdot V_T - C_{OB} \cdot V_{OB}}$	9,83
110	–	10	NaOH	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}(V_{OB} + V_T)}{C_T \cdot V_T - C_{OB} \cdot V_{OB}}$	11,81

Примечание

f – степень оттитрованности, %; C_{OB} – концентрация определяемого (титруемого) вещества; C_T – концентрация титранта, V_{OB} – объем титруемого вещества; V_T – объем титранта.

8. Строим кривую титрования (см. рисунок, выполняется на миллиметровой бумаге).



Кривая титрования

Кривая титрования характеризуется следующими особенностями.

1. Точка эквивалентности лежит на линии нейтральности.
2. Скачок на кривой титрования имеет интервал от $\text{pH} = 4,17$ до $\text{pH} = 9,83$.
3. Начальная точка лежит в кислой среде $\text{pH} = 1$.
4. Подбираем индикаторы, у которых pT находится в области скачка pH на кривой титрования ($\text{pH} = 4 - 10$), т. е. метиловый оранжевый ($\text{pT} = 4$), метиловый красный ($\text{pT} = 5,5$), лакмус ($\text{pT} = 7$), фенолфталеин ($\text{pT} = 9$).

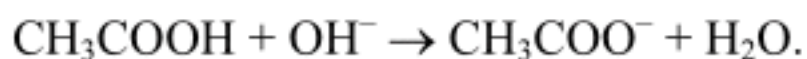
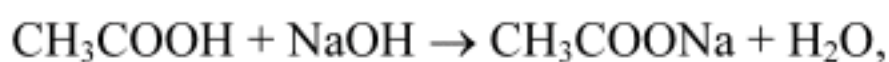
Кривая титрования растворов сильных оснований сильными кислотами строится аналогично, но имеет обратный вид.

Б. Титрование слабой кислоты сильным основанием

Задание. Рассчитать и построить кривую титрования 100 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором NaOH .

Решение

1. Запишем молекулярное и краткое ионно-молекулярное уравнения реакции:



2. Определим объемы 0,1 н. раствора NaOH, которые необходимо добавить для достижения точки эквивалентности, начала и конца скачка титрования.

Объем NaOH в точке эквивалентности рассчитаем из закона эквивалентов:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}},$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1 \cdot 100}{0,1} = 100 \text{ мл}.$$

Скачок на кривой титрования начинается, когда недотитровано 0,1 % раствора определяемого вещества, а заканчивается, когда перетитрован на 0,1 %. Следовательно, начало скачка на кривой титрования будет наблюдаться при добавлении 99,9 мл раствора NaOH, а конец – 100,1 мл NaOH.

3. До начала титрования в растворе присутствует только слабая кислота:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}}.$$

Находим в приложении pK_a уксусной кислоты и рассчитываем значение pH

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,88.$$

4. В процессе титрования до точки эквивалентности в растворе присутствуют неоттитрованная уксусная кислота и ее соль CH_3COONa . Это буферный раствор:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}} \cdot V_{\text{соли}}}.$$

Неоттитрованная часть кислоты определяется как

$$C_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}} - C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}},$$

а количество образовавшейся соли как $C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$.

В том случае, когда прибавлено 50 мл 0,1 н. раствора NaOH:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}} - C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}} = 4,76 - \lg \frac{0,1 \cdot (100 - 50)}{0,1 \cdot 50} = 4,76.$$

Добавлено 90,0 мл 0,1 н. раствора NaOH:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}} - C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}} = 4,76 - \lg \frac{0,1 \cdot (100 - 90)}{0,1 \cdot 90} = 5,71.$$

Добавлено 99,9 мл 0,1 н. раствора NaOH:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}} - C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}} = 4,76 - \lg \frac{0,1 \cdot (100 - 99,9)}{0,1 \cdot 99,9} = 7,76.$$

5. В точке эквивалентности, когда прибавлено 100 мл 0,1 н. раствора NaOH, вся кислота будет нейтрализована, и в растворе присутствует только соль CH_3COONa , которая подвергается гидролизу по аниону:



$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Рассчитаем концентрацию соли:

$$C_{\text{соли}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{к-ты}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1 \cdot 100}{200} = 0,05 \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,74 + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 8,72.$$

6. После точки эквивалентности в растворе присутствует соль CH_3COONa и избыток NaOH, который подавляет гидролиз соли. Величина pH раствора определяется концентрацией NaOH:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - C_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}}}{V_{\text{к-ты}} + V_{\text{NaOH}}},$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

В том случае, когда прибавлено 100,1 мл 0,1 н. раствора NaOH:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{0,1 \cdot (100,1 - 100)}{100,1 + 100} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = 5 \cdot 10^{-5} = 4,30 \quad \text{pH} = 14 - 4,30 = 9,70.$$

Прибавлено 101,0 мл 0,1 н. раствора NaOH:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{0,1 \cdot (101 - 100)}{101 + 100} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = 5 \cdot 10^{-4} = 3,30 \quad \text{pH} = 14 - 3,30 = 10,7.$$

7. Значения pH при титровании 0,1 н. раствора соляной кислоты 0,2 н. раствором гидроксида натрия представлены в таблице.

Формулы расчета и значения pH при титровании гидроксидов кислотой

f , %	Состав раствора, %		pH – опре- деляющие компоненты	Формула расчета $[\text{H}^+]$	pH
	CH_3COOH	CH_3COO^-			
0	100,0	–	CH_3COOH	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$	2,88
50	50,0	50,0	$\text{CH}_3\text{COOH},$ CH_3COO^-	$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{100 - f}{f}$	4,76
90	10,0	90,0	$\text{CH}_3\text{COOH},$ CH_3COO^-	$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{100 - f}{f}$	5,71
99	1,0	99,0	$\text{CH}_3\text{COOH},$ CH_3COO^-	$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{100 - f}{f}$	6,76
99,9	0,1	99,9	$\text{CH}_3\text{COOH},$ CH_3COO^-	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{2K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_a}{C_{\text{OB}}}}$	7,76
100	–	100,0	CH_3COO^-	$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{100 - f}{f}$	8,72
100,1	–	100,0+ 0,1 NaOH	NaOH	$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}(V_{\text{OB}} + V_{\text{T}})}{C_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}} - C_{\text{OB}} \cdot V_{\text{OB}}}$	9,7
101	–	100,0+ 1,0 NaOH	NaOH	$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}(V_{\text{OB}} + V_{\text{T}})}{C_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}} - C_{\text{OB}} \cdot V_{\text{OB}}}$	10,7

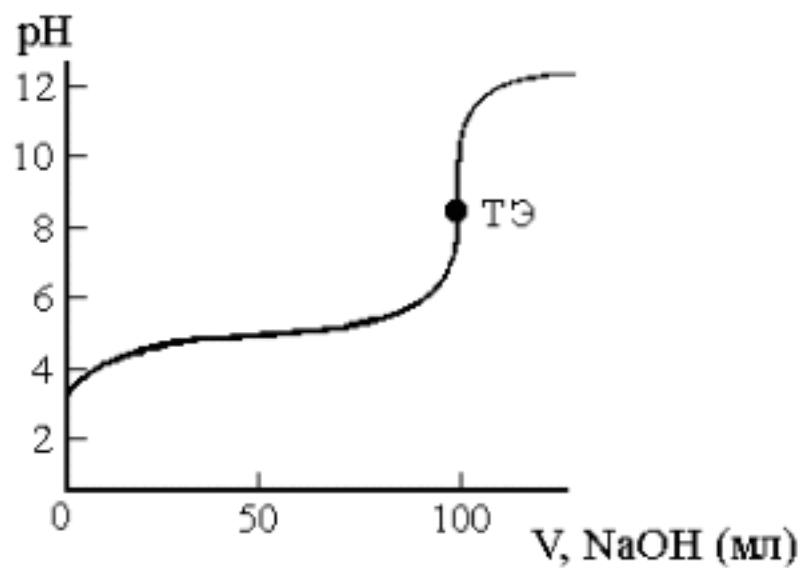
Окончание таблицы

f , %	Состав раствора, %		pH – опре- деляющие компоненты	Формула расчета $[H^+]$	pH
	CH_3COOH	CH_3COO^-			
110	–	100,0+ 10,0 NaOH	NaOH	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}(V_{OB} + V_T)}{C_T \cdot V_T - C_{OB} \cdot V_{OB}}$	11,67

Примечание

f – степень оттитрованности, %; C_{OB} – концентрация определяемого (титруемого) вещества; C_T – концентрация титранта; V_{OB} – объем титруемого вещества; V_T – объем титранта; K_a – константа диссоциации уксусной кислоты ($1,74 \cdot 10^{-5}$).

8. Строим кривую титрования (см. рисунок, выполняется на миллиметровой бумаге).



Кривая титрования

Кривая титрования характеризуется следующими особенностями.

1. Точка эквивалентности не совпадает с линией нейтральности. Точка эквивалентности лежит в щелочной области $pH = 8,87$.

2. Скачок на кривой титрования имеет интервал от $pH = 7,74$ до $pH = 9,7$.

3. Начальная точка лежит в кислой области.

4. Подбираем индикаторы, у которых pT находится в области скачка pH на кривой титрования ($pH = 7,7 - 9,7$), т. е. фенолфталеин ($pT = 9$), крезоловый пурпурный ($pT = 8$).

Кривая титрования растворов слабых оснований сильными кислотами строится аналогично, но имеет обратный вид.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. *Цитович И.К.* Курс аналитической химии. – М.: Лань, 2007.
2. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Кн. 1, 2. – М.: Дрофа, 2002.
3. *Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И.* и др. Основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1999. – Т. 1, 2.
4. *Цитович И.К.* Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1994.
5. *Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.* Аналитическая химия. – М.: Химия, 1990. – Т. 1, 2.

Дополнительная литература

1. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. – М., 1972.
2. *Креишов А.П.* Основы аналитической химии. Т.1–3. – М., 1977.
3. *Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г.* Аналитическая химия. – М.: Просвещение, 1975.
4. *Скуг Д., Уэст Ж.* Основы аналитической химии. Т. 1, 2. – М., 1979.
5. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М., 1985.
6. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М., 1991.
7. *Чарыков А.К.* Математическая обработка результатов химического анализа. – Л., 1984.
8. *Александрова Э.А., Гайдукова Н.Г.* Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 1. Химические методы анализа: учебник и практикум для прикладного бакалавриата. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2017.
9. *Александрова Э.А., Гайдукова Н.Г.* Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учебник и практикум для прикладного бакалавриата. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2016.
10. *Борисов А.Н., Тихомирова И.Ю.* Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе: учебник и практикум для прикладного бакалавриата. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2016.
11. *Подкорытов А.Л., Неудачина Л.К., Штин С.А.* Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование: учебное пособие для вузов. – М.: Издательство Юрайт, 2017.

НОВЫЕ ИЗДАНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» И СМЕЖНЫМ ДИСЦИПЛИНАМ

1. *Александрова Э.А., Сидорова И.И.* Химия неметаллов: учебник и практикум для вузов. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2016.
2. *Бекман И.Н.* Неорганическая химия. Радиоактивные элементы: учебник для бакалавриата и магистратуры. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2016.
3. *Мартынова Т.В., Артамонова И.В., Годунов Е.Б.* Химия: учебник и практикум для прикладного бакалавриата / под ред. Т.В. Мартыновой. – М.: Издательство Юрайт, 2016.
4. *Никитина Н.Г., Борисов А.Г., Хаханина Т.И.* Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник и практикум для академического бакалавриата / под ред. Н.Г. Никитиной. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2017.
5. *Общая и неорганическая химия для медиков и фармацевтов: учебник и практикум для вузов / под общ. ред. В.В. Негребецкого, И.Ю. Белавина, В.П. Сергеевой.* – М.: Издательство Юрайт, 2016.
6. *Общая и неорганическая химия. Задачник: учебное пособие для академического бакалавриата / под ред. С.С. Бабкиной, Л.Д. Томиной.* – М.: Издательство Юрайт, 2016.
7. *Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / И.Б. Аликина [и др.].* – М.: Издательство Юрайт, 2017.
8. *Росин И.В., Томина Л.Д.* Общая и неорганическая химия: в 3 т. Т. 1. Общая химия: учебник для академического бакалавриата. – М.: Издательство Юрайт, 2017.
9. *Росин И.В., Томина Л.Д.* Общая и неорганическая химия: в 3 т. Т. 2. Химия s-, d- и f- элементов: учебник для академического бакалавриата. – М.: Издательство Юрайт, 2017.
10. *Росин И.В., Томина Л.Д.* Общая и неорганическая химия: в 3 т. Т. 3. Химия p-элементов: учебник для академического бакалавриата. – М.: Издательство Юрайт, 2017.
11. *Росин И.В., Томина Л.Д.* Общая и неорганическая химия. Современный курс: учебное пособие для бакалавров. – М.: Издательство Юрайт, 2016.

12. *Суворов А.В., Никольский А.Б.* Общая и неорганическая химия: в 2 т.: учебник для академического бакалавриата. – 6-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2016.

13. *Хаханина Т.И., Никитина Н.Г., Гребенькова В.И.* Неорганическая химия: учебное пособие для прикладного бакалавриата. – М.: Издательство Юрайт, 2016.

14. *Цвет М.С.* Хроматографический адсорбционный анализ. – М.: Издательство Юрайт, 2017.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Константы ионизации K_d и pK слабых электролитов

Электролит	K_d	pK	Электролит	K_d	pK
HNO ₂	$5,13 \cdot 10^{-4}$	3,29	NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21	Be(OH) ₂	$K_2 \cdot 5 \cdot 10^{-11}$	10,3
H ₂ S	$K_1 \cdot 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,89	Hg(OH) ₂	$K_1 \cdot 4 \cdot 10^{-12}$ $K_2 \cdot 5 \cdot 10^{-11}$	11,4 10,3
H ₂ SiO ₃	$K_1 \cdot 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}$	9,66 11,8	Zn(OH) ₂	$K_1 \cdot 4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-9}$	4,36 8,82
H ₃ BO ₃	$K_1 \cdot 7,3 \cdot 10^{-10}$ $K_2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-14}$	9,14 11,75 13,85	Al(OH) ₃	$K_1 \cdot 7,4 \cdot 10^{-9}$ $K_2 \cdot 2,1 \cdot 10^{-9}$ $K_3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-9}$	8,13 8,68 8,85
H ₂ SeO ₃	$K_1 \cdot 2,4 \cdot 10^{-3}$ $K_2 \cdot 4,8 \cdot 10^{-9}$	2,62 8,32	Pb(OH) ₂	$K_1 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ $K_2 \cdot 1,4 \cdot 10^{-8}$	3,3 7,85
C ₆ H ₅ COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,52	Mg(OH) ₂	$K_2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}$	2,6
HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75	Cu(OH) ₂	$K_2 \cdot 3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
CH ₃ COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76	Mn(OH) ₂	$K_2 \cdot 3,9 \cdot 10^{-4}$	3,41
H ₂ C ₂ O ₄	$K_1 \cdot 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27	Fe(OH) ₂	$K_1 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-4}$	1,92 3,89
H ₂ CO ₃	$K_1 \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32	Fe(OH) ₃	$K_2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-11}$ $K_3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-12}$	10,74 11,85
HClO	$5 \cdot 10^{-8}$	7,3	Ni(OH) ₂	$K_2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
H ₂ CrO ₄	$K_1 \cdot 1,1 \cdot 10^{-1}$ $K_2 \cdot 3,2 \cdot 10^{-7}$	0,98 6,5	Cd(OH) ₂	$K_1 \cdot 8,1 \cdot 10^{-4}$ $K_2 \cdot 4,2 \cdot 10^{-7}$	3,09 6,38
HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64	Cr(OH) ₂	$K_2 \cdot 4 \cdot 10^{-8}$	7,4
H ₂ MnO ₄	$K_2 \cdot 7,1 \cdot 10^{-11}$	10,15	Cr(OH) ₃	$K_3 \cdot \sim 10^{-10}$	10
H ₃ PO ₄	$K_1 \cdot 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 \cdot 4,2 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,38	Co(OH) ₂	$K_1 \cdot 7,9 \cdot 10^{-5}$ $K_2 \cdot 8,9 \cdot 10^{-6}$	4,1 5,05
H ₂ SO ₃	$K_1 \cdot 1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \cdot 6,3 \cdot 10^{-8}$	1,85 7,2	Sn(OH) ₂	$K_2 \cdot 1 \cdot 10^{-12}$	12
H ₂ O ₂	$K_1 \cdot 2 \cdot 10^{-12}$	11,7	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3,96

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
(редокс-потенциалы) в водных растворах при 25 °С**

Символ элемента	Уравнение реакции	E^0 , В
Ag	$\text{AgCl}_{(\text{т})} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{т})} + \text{Cl}^-$	+0,224
Sb	$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,43
Br	$\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ $\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,087 +0,61 +1,45
C	$2\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	-0,49 -0,058
Cl	$\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,36 +1,45
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 8\text{OH}^-$	+1,33 -0,13
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuI}_{(\text{т})}$ $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,86 +0,16 +0,52 +0,34
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	+0,77 -0,44
H	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{г})}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{г})} + 2\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	0,00 -0,83 +1,77
I	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{I}_{2(\text{т})} + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,54 +1,085 +1,19 +0,21

Окончание таблицы

Символ элемента	Уравнение реакции	E^0 , В
Mn	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_{2(\text{T})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
	$\text{MnO}_{2(\text{T})} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_{2(\text{T})} + 4\text{OH}^-$	+0,57
	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,565
N	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,8
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,957
	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,20
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,86
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
	$\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,74
O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{PH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,123
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
Pb	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{S}_{(\text{T})} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,141

Плотность водных растворов кислот, щелочей и аммиака при 20 °С

Массовая доля, ω, %	Плотность растворов, ρ, г/см ³					
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	KOH	NH ₄ OH
2	1,012	1,009	1,008	1,021	1,016	0,99
4	1,025	1,02	1,018	1,043	1,033	0,981
6	1,038	1,031	1,023	1,065	1,048	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,087	1,065	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,109	1,082	0,958
12	1,08	1,066	1,057	1,131	1,1	0,95
14	1,095	1,078	1,069	1,153	1,118	0,943
16	1,109	1,09	1,078	1,175	1,148	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,197	1,173	0,93
20	1,139	1,115	1,098	1,219	1,188	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,241	1,207	0,916
24	1,17	1,14	1,119	1,263	1,237	0,91
26	1,186	1,153	1,129	1,285	1,255	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,306	1,267	0,898
30	1,219	1,18	1,149	1,328	1,287	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,349	1,31	0,886
34	1,252	1,207	1,169	1,37	1,33	0,88
36	1,268	1,221	1,179	1,39	1,357	
38	1,286	1,234	1,189	1,41	1,372	
40	1,303	1,246	1,198	1,43	1,396	

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Формула комплексного иона	$K_{\text{нест}}$	Формула комплексного иона	$K_{\text{нест}}$
Комплексы с аммиаком NH_3		Комплексы с роданид SCN^- -ионом	
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$	$2,14 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$	$2,34 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$0,93 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	10^{-39}
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	Комплексы с цианид CN^- -ионом	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
Комплексы с галогенид-ионом		$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$7,76 \cdot 10^{-18}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,26 \cdot 10^{-37}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,26 \cdot 10^{-44}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	10^{-21}	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$7,94 \cdot 10^{-17}$	Комплексы с нитрит NO_2^- -ионом	
$[\text{BeF}_4]^{2-}$	$4,17 \cdot 10^{-17}$	$[\text{Hg}(\text{NO}_2)_2]^{2-}$	$2,88 \cdot 10^{-14}$
$[\text{AuCl}_4]^-$	$5 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$1,48 \cdot 10^{-3}$
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	10^{-16}	Комплексы с тиосульфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионом	
$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	$3,16 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$	$7,08 \cdot 10^{-15}$
$[\text{PdBr}_4]^{2-}$	$7,94 \cdot 10^{-14}$	Комплексы с гидроксид OH^- -ионом	
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$7,94 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	10^{-33}
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$
$[\text{AgI}_4]^{3-}$	$7,94 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	10^{-15}
$[\text{BiI}_4]^-$	$1,12 \cdot 10^{-15}$	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,16 \cdot 10^{-19}$
$[\text{BiCl}_6]^{3-}$	$3,02 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$	$5 \cdot 10^{-39}$