

**Н. И. Мовчан
Е. Ю. Ситникова**

**РАСЧЕТЫ
В КОЛИЧЕСТВЕННОМ
ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

Учебно-методическое пособие



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Н. И. Мовчан, Е. Ю. Ситникова

РАСЧЕТЫ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Учебно-методическое пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2018

УДК 54.062(07)
ББК Г442я7
М74

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:

*д-р хим. наук, проф. Л. Г. Шайдарова
канд. хим. наук, доц. Ю. В. Чугунов*

Мовчан Н. И.

М74 Расчеты в количественном химическом анализе : учебно-методическое пособие / Н. И. Мовчан, Е. Ю. Ситникова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИГУ, 2018. – 224 с.

ISBN 978-5-7882-2329-2

Кратко изложены теоретические основы химических методов анализа.

Приведен вывод основных расчетных формул, составляющих основу для проведения аналитических расчетов. На конкретных примерах рассмотрено решение типовых задач, наиболее часто встречающихся в практике работы аналитических лабораторий. Предложены задачи для самостоятельного решения.

Предназначено для бакалавров направлений подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и 27.03.01 «Стандартизация и метрология», а также для аспирантов технологических специальностей.

Подготовлено на кафедре аналитической химии, сертификации и менеджмента качества.

**УДК 54.062(07)
ББК Г442я7**

ISBN 978-5-7882-2329-2

© Мовчан Н. И., Ситникова Е. Ю., 2018

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2018

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема обеспечения студентов технологических специальностей учебно-методической литературой при изучении курса аналитической химии актуальна в связи с переходом на двухуровневую систему высшего профессионального образования. Данное пособие содержит краткие теоретические основы количественного химического анализа (основные законы, принципы, понятия, правила, расчетные формулы), методические указания для решения различных типов задач, а также перечень заданий для самостоятельного выполнения.

Пособие предназначено для организации самостоятельной работы бакалавров технологических специальностей различных форм обучения при изучении ими дисциплины «Аналитическая химия (и ФХМА)». Пользуясь данным пособием, студенты получают возможность самостоятельно усвоить основные приемы и алгоритмы вычислений результатов аналитических определений при проведении количественного химического анализа. Одновременно данное пособие представляет собой сборник заданий для выполнения студентами заочной формы обучения контрольной работы № 2 (количественный химический анализ). Перечень вариантов заданий, включающих шесть задач, представленный в конце данного пособия, предусматривает ротацию задач в зависимости от учебного года, в котором должна быть выполнена контрольная работа. Номер варианта соответствует двум последним цифрам шифра студенческого билета.

Настоящее пособие разработано в соответствии с требованиями ГОС ВПО по направлению подготовки бакалавров 18.03.01 – «Химическая технология» и отражает содержание рабочих программ КНИТУ по дисциплине «Аналитическая химия (и ФХМА)».

ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1.1. Термины и определения

Количество вещества – величина, пропорциональная числу элементарных объектов. Обозначают эту величину $n(X)$, (X – химическая формула элементарного объекта). Элементарный объект – это реальный или условно выделенный объект (молекула, ион, химический эквивалент вещества, протон и т.д.).

Единицей количества вещества является моль - количество вещества, содержащее столько частиц, сколько их содержится в 12 г изотопа ^{12}C . Один моль любого вещества содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ частиц (N_A - число Авогадро). На практике часто используют и дольную единицу – миллимоль (ммоль), равную $1 \cdot 10^{-3}$ моль.

Масса единицы количества вещества (1 моль) называется молярной массой, обозначается через $M(X)$, обычно имеет размерность г/моль или мг/моль и численно равна относительной молекулярной массе, которая вычисляется как сумма произведения атомного веса элемента (прил. А) на количество его атомов в составе химического соединения.

Молярная масса определяется как отношение массы вещества $m(X)$ к его количеству $n(X)$:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}. \quad (1.1)$$

Формула (1.1) позволяет вычислить количество вещества, если известна его масса и, наоборот, рассчитать массу, если известно количество вещества.

В основе проведения всех количественных расчетов при химическом взаимодействии веществ лежит *принцип (закон) эквивалентности или эквивалентных соотношений*, в соответствии с которым химические элементы и их соединения реагируют друг с другом в строго определенных массовых соотношениях в соответствии с их эквивалентами.

В системе СИ *под эквивалентом понимают некую реальную или условную частицу*, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентной одному иону водорода (в кислотно-основных реакциях) или одному электрону

(в окислительно-восстановительных реакциях). Эквиваленты веществ не являются постоянными, они зависят от химической реакции, в которой участвуют эти вещества.

В общем случае обозначение химического эквивалента для некоторого вещества X записывают в виде $(\frac{1}{z}X)$, где z численно равно числу протонов или электронов, участвующих в реакции с веществом X , а величину $(\frac{1}{z}) = f$ называют фактором эквивалентности. Фактор эквивалентности показывает, какая доля реальной частицы (молекулы, иона и др.) реагирует с одним протоном или одним электроном.

Используя введенные обозначения, закон эквивалентов, или эквивалентных соотношений можно выразить в виде математического уравнения

$$n(\frac{1}{z_1}X) = n(\frac{1}{z_2}R), \quad (1.2)$$

где $n(\frac{1}{z_1}X)$ и $n(\frac{1}{z_2}R)$ - количество эквивалентов определяемого вещества (X) и реагента (R) соответственно.

Молярная масса эквивалента $M(\frac{1}{z}X)$ связана с молярной массой вещества соотношением

$$M(\frac{1}{z}X) = \frac{1}{z}M(X). \quad (1.3)$$

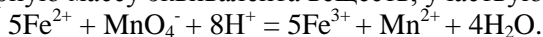
В реакциях кислотно-основного взаимодействия фактор эквивалентности рассчитывают исходя из количества протонов z , участвующих в реакции с рассматриваемым веществом.

К примеру, для реакции $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$ фактор эквивалентности H_3PO_4 равен единице: $\frac{1}{z} = 1$, поскольку в молекуле фосфорной кислоты ионом натрия замещается один протон ($z = 1$). Молярная масса эквивалента H_3PO_4 равна $M(1H_3PO_4) = 98$ г/моль.

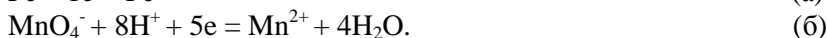
Для реакции $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$ фактор эквивалентности H_3PO_4 составляет $\frac{1}{z} = \frac{1}{2}$, так как замещаются два

протона фосфорной кислоты. Молярная масса эквивалента H_3PO_4 : $M(\frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49 \text{ г/моль}$.

В окислительно-восстановительных реакциях фактор эквивалентности вещества определяется числом электронов z , участвующих в полуреакции. В качестве примера определим молярную массу эквивалента веществ, участвующих в реакции:



Представим данную реакцию в виде двух полуреакций (окисления и восстановления соответственно):



Фактор эквивалентности для иона железа равен единице: $\frac{1}{z} = 1$,

так как в полуреакции окисления (а) участвует один электрон ($z = 1$). Следовательно, молярная масса эквивалента железа составит

$$M(1\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}.$$

Фактор эквивалентности перманганат-иона (и соответственно KMnO_4) равен одной пятой $\frac{1}{z} = \frac{1}{5}$, поскольку в полуреакции восстановления (б) один ион MnO_4^- принимает пять электронов. Откуда молярная масса эквивалента перманганата калия будет равна

$$M(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot M(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot 158 = 31,6 \text{ г/моль}.$$

1.2. Способы выражения концентраций

Концентрация показывает количество вещества, находящееся в единице объема (в г/мл, г/л, мг/м³, моль/л, ммоль/л и др.), если речь идет об анализе растворов или газов. Однако в том случае, когда проводится анализ твердых объектов, то чаще используется *массовая доля*, которая показывает, сколько частей одного компонента приходится на сто (миллион, миллиард) частей анализируемого объекта. В некоторых случаях бывает необходимо проанализировать, сколько вещества содержится на единице площади какой-либо поверхности (например, г/дм²). Поэтому в более широком плане под концентрацией следует понимать количество определенного

компонента, находящегося в стандартизованном количестве анализируемого объекта. Причем понятие «концентрация» не надо путать с *содержанием* – количеством определяемого вещества в объекте в целом.

Молярная концентрация $C(X)$ показывает количество растворенного вещества (моль) в единице объема раствора (обычно в литре):

$$C(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ра}}}, \quad (1.4)$$

где $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л (мл).

Численные значения молярной концентрации выражают в моль/л (моль/дм³), ммоль/л, ммоль/мл.

Зная массу вещества и учитывая соотношение (1.1), можно рассчитать молярную концентрацию вещества в растворе по формуле

$$C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}}. \quad (1.5)$$

При проведении точных количественных расчетов используют *активность ионов* (активную концентрацию), а не их расчетную концентрацию. Взаимосвязь активности a_X и концентрации выражается уравнением

$$a_X = \gamma_{\pm} \cdot C(X), \quad (1.6)$$

где γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности.

Значения средних ионных коэффициентов активности электролитов γ_{\pm} табулированы в справочниках.

Коэффициент активности зависит от электростатического взаимодействия между ионами и определяется ионной силой раствора:

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2, \quad (1.7)$$

где I – ионная сила раствора, C_i – концентрация каждого вида ионов в растворе, Z_i – заряд этих ионов.

В случае разбавленных растворов (при $C \leq 10^{-4}$ моль/л) ионная сила приближается к нулю ($I \rightarrow 0$), коэффициент активности – к единице ($\gamma_{\pm} = 1$), и, соответственно, активность ионов можно считать равной их концентрации ($a_X \approx C(X)$).

Пример 1.1. Рассчитайте молярную концентрацию раствора, в 200 мл которого содержится 1,55 г хлорида бария BaCl_2 .

Дано:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{BaCl}_2) = 200 \text{ мл}$$

$$m(\text{BaCl}_2) = 1,55 \text{ г}$$

Решение:

$$M(\text{BaCl}_2) = 208 \text{ г/моль.}$$

Молярную концентрацию раствора хлорида бария можно рассчитать по формуле (1.5):

Найти:

$$C(\text{BaCl}_2) = ?$$

$$C(\text{BaCl}_2) = \frac{m(\text{BaCl}_2)}{M(\text{BaCl}_2) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{BaCl}_2)} =$$

$$= \frac{1,55 \text{ г}}{208 \text{ г/моль} \cdot 0,200 \text{ л}} = 0,0373 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C(\text{BaCl}_2) = 0,0373 \text{ моль/л.}$

Молярная концентрация эквивалента (устаревшее – нормальная концентрация) показывает количество моль эквивалентов растворенного вещества в единице объема (обычно в 1 л) раствора.

Молярную концентрацию эквивалента растворенного вещества можно записать в виде

$$C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z} X\right)}{V_{\text{р-ра}}}, \quad (1.8)$$

где $n\left(\frac{1}{z} X\right)$ - количество моль эквивалентов растворенного вещества.

Молярную концентрацию эквивалента вещества можно выразить аналогично уравнению (1.5) через массу растворенного вещества:

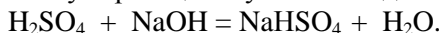
$$C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V_{\text{р-ра}}}. \quad (1.9)$$

Единицы измерения молярной концентрации эквивалента те же, что и у молярной концентрации вещества: моль/л (моль/дм³), ммоль/л, ммоль/мл. Растворы с молярной концентрацией эквивалента иногда называют нормальными (обозначают N, а размерность буквой н), хотя применение такого наименования в настоящее время IUPAC не рекомендовано.

Для того чтобы при написании концентрации была достигнута однозначность, при обозначении молярной концентрации эквивалента перед формулой химического вещества следует указывать фактор эквивалентности.

Например, при записи $C(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 1$ моль/л речь идет об одномолярной концентрации эквивалента серной кислоты, когда в химической реакции принимают участие два протона. Следовательно, под химическим эквивалентом серной кислоты в соответствии с уравнением реакции $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$ понимают такую условную частицу, как $\frac{1}{2}$ молекулы H_2SO_4 (фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$).

При записи $C(H_2SO_4) = 1$ моль/л речь идет об одномолярной концентрации серной кислоты или об одномолярной концентрации эквивалента серной кислоты, когда под химическим эквивалентом понимают такую реальную частицу, как молекула H_2SO_4 , что соответствует реакции с участием одного протона ($f_{\text{экв.}} = 1$):



Если фактор эквивалентности равен единице, то молярная концентрация эквивалента равна молярной концентрации вещества.

Пример 1.2. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора, в 150 мл которого содержится 25,0 г гидроксида натрия.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}}(NaOH) = 150 \text{ мл}$$

$$m(NaOH) = 25,0 \text{ г}$$

Найти:

$$C(\frac{1}{z}NaOH) = ?$$

Решение:

Молярная концентрация эквивалента рассчитывается по формуле:

$$C(\frac{1}{z}NaOH) = \frac{m(NaOH)}{M(\frac{1}{z}NaOH) \cdot V_{\text{р-ра}}(NaOH)}.$$

Молярная масса эквивалента $NaOH$ равна его молярной массе, так как $f_{\text{экв.}}(NaOH) = 1$: $M(\frac{1}{z}NaOH) = M(NaOH) = 40,0 \text{ г/моль}$, тогда

$$C(\frac{1}{z}NaOH) = \frac{25,0 \text{ г}}{40,0 \text{ г/моль} \cdot 0,150 \text{ л}} = 4,17 \text{ моль/л}.$$

Ответ: $C(\frac{1}{z}NaOH) = 4,17 \text{ моль/л}$.

Массовая концентрация или титр вещества $T(X)$ показывает, какая масса вещества содержится в единице объема раствора (наиболее часто - в 1 мл раствора):

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ра}}}. \quad (1.10)$$

Основной единицей измерения $T(X)$ является г/мл (в том числе и по умолчанию), но титр может быть выражен и в г/л, мг/мл, мкг/мл или мкг/л.

Пример 1.3. Рассчитайте титр раствора сульфата меди (II), в 350 мл которого содержится 28,0 г CuSO_4 .

Дано:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{CuSO}_4) = 350 \text{ мл}$$

$$m(\text{CuSO}_4) = 28,0 \text{ г}$$

Найти:

$$T(\text{CuSO}_4) = ?$$

Решение:

Массовая концентрация (титр) раствора CuSO_4 рассчитывается по формуле:

$$T(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{V_{\text{р-ра}}(\text{CuSO}_4)} = \frac{28,0 \text{ г}}{350 \text{ мл}} = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл.}$$

Ответ: $T(\text{CuSO}_4) = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл.}$

Титр по определяемому веществу $T(\frac{R}{X})$ показывает, какая масса анализируемого вещества $m(X)$ реагирует с 1 мл рабочего раствора реагента R:

$$T(\frac{R}{X}) = \frac{m(X)}{V(R)}. \quad (1.11)$$

Если известна молярная концентрация эквивалента раствора реагента R, то для вычисления титра этого раствора по определяемому веществу используют выражение

$$T(\frac{R}{X}) = \frac{C(\frac{1}{z_R} R) \cdot M(\frac{1}{z_X} X)}{1000}. \quad (1.12)$$

Пример 1.4. Рассчитайте титр раствора NaOH по хлороводородной кислоте, если известно, что 10,00 мл раствора HCl реагируют с 10,00 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1036 моль/л.

Дано:

$$C(\frac{1}{z} \text{NaOH}) = 0,1036 \text{ моль/л}$$

Найти:

$$T(\frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}}) = ?$$

Решение:

Титр раствора NaOH по хлороводородной кислоте можно рассчитать по формуле (1.12), но поскольку в соответствии с уравнением реакции $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, $z_{\text{NaOH}} = z_{\text{HCl}} = 1$, уравнение упрощается:

$$T\left(\frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}}\right) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl})}{1000} = \frac{0,1036 \text{ моль / л} \cdot 36,50 \text{ г / моль}}{1000 \text{ мл / л}} =$$

$$= 3,781 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$$

Ответ: $T\left(\frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}}\right) = 3,781 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$

Состав раствора или объекта, состоящего из смеси веществ, достаточно часто выражают в виде *доли компонента* от общего количества объекта. *Доля означает отношение числа частей данного компонента к общему числу частей объекта.* Различают массовую, мольную и объемную доли.

Массовая доля $\omega(X)$ показывает отношение массы определяемого вещества в смеси к общей массе смеси:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{(общ.)}}} . \quad (1.13)$$

Пример 1.5. Рассчитайте массовую долю сульфата натрия, содержащегося в 150 г глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Дано:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 150 \text{ г}$$

Найти:

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = ?$$

Решение:

Массовую долю Na_2SO_4 в глауберовой соли можно рассчитать по формуле:

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\% .$$

1 моль глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержит 1 моль Na_2SO_4 , то есть $n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$. Выразим количество соответствующих веществ через их массу и подставим в представленное выше выражение:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} ; \quad n(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} ;$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} ,$$

$$\text{откуда} \quad m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} .$$

Подставим соответствующие значения величин:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322 \text{ г/моль}, \quad M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}.$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г / моль} \cdot \frac{150 \text{ г}}{322 \text{ г / моль}} = 66,2 \text{ г}.$$

$$\text{Вычислим массовую долю } \text{Na}_2\text{SO}_4: \omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{66,2 \text{ г}}{150 \text{ г}} \cdot 100\% = 44,1 \text{ \%}.$$

Ответ: $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 44,1\%$.

Объемная доля $\varphi(X)$ показывает отношение объема определяемого вещества в смеси к общему объему смеси:

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V_{(\text{общ.})}}. \quad (1.14)$$

Мольная доля $\alpha(X)$ показывает отношение количества определяемого вещества (в моль) в смеси к общему количеству моль в объекте:

$$\alpha(X) = \frac{n(X)}{n_{(\text{общ.})}}. \quad (1.15)$$

Наиболее часто массовую (мольную или объемную) долю выражают *в процентах* (%), которые показывают число частей определяемого компонента, приходящихся на сто частей объекта:

$$\omega(X)\% = \frac{m(X)}{m_{(\text{общ.})}} \cdot 100\% . \quad (1.16)$$

Если речь идет о растворах, то $m_{(\text{общ.})} = m_{\text{р-ра}}$:

$$\omega(X)\% = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% , \quad (1.17)$$

при этом масса раствора равна сумме массы вещества и массы растворителя.

При оценке очень малых концентраций удобно использовать число частей компонента на тысячу *ppt* (*промилле*, %), число частей на миллион *ppm* (*пропромилле*) или на миллиард *ppb* частей объекта. Указанные единицы получают в результате умножения значения долей на соответствующие коэффициенты: % – на 100, *ppt* – на 10^3 , *ppm* – на 10^6 , *ppb* – на 10^9 .

1.3. Приготовление растворов заданной концентрации, вычисление концентрации полученных растворов

Приготовить растворы заданной концентрации можно несколькими способами.

1. Раствор требуемой концентрации можно получить с помощью растворения навески вещества (массы вещества, взвешенной с необходимой точностью) в определенном объеме раствора или растворителя.

Для приготовления растворов молярной концентрации, молярной концентрации эквивалента, или массовой концентрации (титра) используют мерные колбы на 10,00; 25,00; 50,0; 100,0; 200; 250; 500; 1000 и 2000 мл, в которых растворяют необходимую рассчитанную массу вещества, взятую, как правило, на аналитических весах с погрешностью, не превышающей $0,1 \div 1,0 \%$ (отн.), что обеспечивает соответствующую точность приготовления раствора. Поскольку мерные колбы другой емкости не встречаются, то приготовить на практике, например, 170 мл раствора определенной концентрации с высокой точностью невозможно. Можно либо теоретически рассчитать требуемую навеску, либо по навеске приготовить раствор приблизительной концентрации с использованием менее точной мерной посуды (стаканов, цилиндров), или приготовить больший объем раствора требуемой концентрации в мерной колбе (с проведением соответствующих расчетов необходимой массы вещества).

Для приготовления растворов с заданной массовой долей (процентной концентрацией) мерные колбы не нужны. В химический стакан или другую емкость взвешивают необходимую массу вещества и приливают соответствующую массу растворителя, при этом объем образовавшегося раствора не фиксируется, поскольку связан с плотностью образуемого раствора.

2. Другой способ приготовления раствора с определенной заданной концентрацией состоит в разбавлении раствора, имеющего более высокую известную концентрацию. Для расчетов в данном случае можно воспользоваться формулой разбавления, которая выражает закон сохранения материи (количество вещества в растворе, как и его масса, до разбавления и после разбавления остаются неизменными):

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2, \quad (1.18)$$

где C_1 и V_1 – концентрация и объем раствора до разбавления, а C_2 и V_2 – после разбавления раствора соответственно. Понятно, что C_1 и C_2 должны иметь одну и ту же размерность, причем концентрация может быть молярной, молярной концентрацией эквивалента или массовой концентрацией. Использование данной формулы для концентрации, выраженной в массовых долях (процентах), имеет ограничения - при разбавлении плотность раствора должна изменяться незначительно, чтобы изменением ρ можно было пренебречь. Если плотность раствора изменяется существенно, то нетрудно показать, что выражение (1.18) преобразуется:

$$\omega_1 \cdot \rho_1 \cdot V_1 = \omega_2 \cdot \rho_2 \cdot V_2. \quad (1.19)$$

3. Третий способ приготовления растворов связан с использованием фиксаналов. Фиксаналы представляют собой запаянные стеклянные ампулы, содержащие определенную массу вещества. Для приготовления раствора ампулу фиксанала разбивают с помощью пробивного устройства над воронкой и ее содержимое смывают растворителем (водой) в мерную колбу объемом 1,00 л. Концентрация полученного раствора указывается на ампуле (наиболее часто так готовятся растворы с концентрацией 0,1000 моль/л, предназначенные для титриметрии).

Задачи на вычисление массы вещества для приготовления определенного объема раствора заданной концентрации достаточно просты, поскольку между массой вещества, объемом раствора и его концентрацией существует взаимосвязь, выраженная уравнениями (1.5), (1.9 - 1.13), (1.16), (1.17).

Пример 1.6. Рассчитайте массу сульфата натрия Na_2SO_4 , необходимую для приготовления 150 мл раствора Na_2SO_4 с молярной концентрацией, равной 0,300 моль/л.

Дано:

$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,300$ моль/л

$V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 150$ мл

Найти:

$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = ?$

Решение:

Выразим количество вещества в твердом виде в моль:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4)_{\text{тв}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}.$$

Соответственно, количество вещества в растворе в моль связано с его концентрацией:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4)_{\text{раств}} = C(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{SO}_4).$$

Количество вещества в твердом виде и в растворе равны, поскольку должен выполняться закон сохранения материи:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = C(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{SO}_4), \text{ откуда}$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \\ = 0,150 \text{ л} \cdot 142 \text{ г/моль} \cdot 0,300 \text{ моль/л} = 6,39 \text{ г}.$$

Ответ: $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 6,39 \text{ г}$.

Пример 1.7. Рассчитайте, какую массу безводного карбоната натрия необходимо взвесить для приготовления раствора объёмом 300 мл с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,150 моль/л, если раствор предназначен для проведения реакции кислотно-основного взаимодействия с образованием угольной кислоты.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 300 \text{ мл}$$

$$C\left(\frac{1}{z}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = 0,150 \text{ моль/л}$$

Решение:

Напишем реакцию взаимодействия Na_2CO_3 с кислотой (например, с HCl): $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Найти:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = ?$$

$$\text{В данной реакции } f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2},$$

так как в молекуле Na_2CO_3 два иона натрия замещаются двумя протонами, то есть один протон эквивалентен 1/2 молекулы карбоната натрия, поэтому в данной реакции эквивалентом Na_2CO_3 является половина этой частицы. Соответственно, молярная масса эквивалента Na_2CO_3 равна половине ее молярной массы:

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 106 \text{ г / моль} = 53,0 \text{ г/моль}.$$

Выразим количество эквивалентов вещества Na_2CO_3 в твердом виде

$$\text{через его массу } n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)_{\text{тв.}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)} \text{ и в растворе через}$$

$$\text{концентрацию } n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)_{\text{раств}} = C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{CO}_3).$$

В соответствии с законом сохранения материи их можно приравнять:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)} = C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{CO}_3), \text{ откуда}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C\left(\frac{1}{z} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$$

$$= 0,150 \text{ моль/л} \cdot 53,0 \text{ г/моль} \cdot 0,300 \text{ л} = 2,39 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,39 \text{ г.}$

Пример 1.8. Рассчитайте массу навески дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, необходимую для приготовления 320 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,450 моль/л.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 320 \text{ мл}$$

$$C\left(\frac{1}{z} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0,450 \text{ моль/л}$$

Найти:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = ?$$

Решение:

Массу навески $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ можно рассчитать, исходя из закона сохранения материи, в соответствии

с которым количество эквивалентов вещества в твердом виде и в растворе

должны быть равны (см. вывод в примере 1.7):

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C\left(\frac{1}{z} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7).$$

Запишем уравнение полуреакции с участием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в ионном виде: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$.

В данном случае $f_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6}$, так как в полуреакции

участвуют шесть электронов, поэтому молярная масса эквивалента

$$M\left(\frac{1}{z} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{1}{6} \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6} \cdot 294 \text{ г / моль} = 49,0 \text{ г/моль.}$$

Подставив значения в исходную формулу, рассчитаем массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,450 \text{ моль/л} \cdot 49,0 \text{ г/моль} \cdot 0,320 \text{ л} = 7,06 \text{ г.}$

Ответ: $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 7,06 \text{ г.}$

Пример 1.9. Рассчитайте массу навески хлорида калия, необходимую для приготовления 300 мл раствора с массовой концентрацией (титром), равной 0,0376 г/мл.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{KCl}) = 300 \text{ мл}$$

$$T(\text{KCl}) = 0,0376 \text{ г/мл}$$

Найти:

$$m(\text{KCl}) = ?$$

Решение:

По определению титр раствора:

$$T(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{V_{\text{р-ра}}(\text{KCl})}, \text{ отсюда можно}$$

выразить массу навески KCl , необходимую для приготовления раствора:

$$m(\text{KCl}) = T(\text{KCl}) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{KCl}) = 0,0376 \text{ г/мл} \cdot 300 \text{ мл} = 11,3 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{KCl}) = 11,3 \text{ г.}$

Пример 1.10. В каком объеме дистиллированной воды нужно растворить 35,0 г железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 38,0%-ный раствор FeSO_4 ?

Дано:

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 35,0 \text{ г}$$

$$\omega(\text{FeSO}_4) = 38,0 \%$$

Решение:

Массовая доля FeSO_4 в растворе рассчитывается по формуле

$$\omega(\text{FeSO}_4) = \frac{m(\text{FeSO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%.$$

Найти:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = ?$$

Масса раствора FeSO_4 состоит из суммы массы растворенного вещества и массы растворителя $m_{\text{р-ра}} = m(\text{FeSO}_4) + m(\text{H}_2\text{O})$, отсюда $m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ра}} - m(\text{FeSO}_4)$. Масса растворенного FeSO_4 находится через массу железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Поскольку 1 моль железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержит 1 моль FeSO_4 , то $n(\text{FeSO}_4) = n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$.

Выразим количество соответствующих веществ (в моль) через их массу и подставим в полученное равенство:

$$n(\text{FeSO}_4) = \frac{m(\text{FeSO}_4)}{M(\text{FeSO}_4)}, \quad n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})};$$

$$\frac{m(\text{FeSO}_4)}{M(\text{FeSO}_4)} = \frac{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})},$$

$$\text{откуда } m(\text{FeSO}_4) = M(\text{FeSO}_4) \cdot \frac{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}.$$

Подставив в полученную формулу значения величин

$$M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278 \text{ г/моль}, \quad M(\text{FeSO}_4) = 152 \text{ г/моль}, \text{ получим}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = 152 \text{ г/моль} \cdot \frac{35,0 \text{ г}}{278 \text{ г/моль}} = 19,1 \text{ г.}$$

Преобразуем исходную формулу относительно $m_{\text{р-ра}}$ и найдем массу раствора FeSO_4 :

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{m(\text{FeSO}_4)}{\omega(\text{FeSO}_4)} \cdot 100\% = \frac{19,1 \text{ г}}{38,0\%} \cdot 100\% = 50,3 \text{ г.}$$

Масса воды, необходимая для приготовления раствора FeSO_4 :

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ра}} - m(\text{FeSO}_4) = 50,3 \text{ г} - 19,1 \text{ г} = 31,2 \text{ г.}$$

Объем воды, необходимый для приготовления раствора FeSO_4 :

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{31,2 \text{ г}}{1,00 \text{ г/мл}} = 31,2 \text{ мл.}$$

Ответ: $V(\text{H}_2\text{O}) = 31,2 \text{ мл.}$

Пример 1.11. Какую массу воды и оксида фосфора (V) необходимо взять для приготовления 600 г раствора фосфорной кислоты с массовой долей основного вещества 49,0 %?

Дано:

$$m_{\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 600 \text{ г}$$

$$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 49,0 \%$$

Решение:

В данном случае при растворении P_2O_5 в воде происходит их взаимодействие в соответствии с уравнением реакции $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$ (1)

Массовую долю кислоты в полученном растворе можно рассчитать по формуле

$$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

Найти:

$$m(\text{P}_2\text{O}_5) = ?$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = ?$$

Масса полученного раствора представляет собой сумму образовавшейся в результате реакции взаимодействия кислоты H_3PO_4 и воды $m_{\text{р-ра}} = m(\text{H}_3\text{PO}_4) + m(\text{H}_2\text{O})$. Массу содержащейся в растворе H_3PO_4 рассчитаем по формуле, полученной после преобразования исходного выражения:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot m_{\text{р-ра}}}{100\%} = \frac{49,0\% \cdot 600 \text{ г}}{100\%} = 294 \text{ г.}$$

Количество P_2O_5 , необходимое для образования 294 г H_3PO_4 , можно рассчитать, исходя из стехиометрии реакции (1):

$$n(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{1}{2} n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} \cdot \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{294 \text{ г}}{98,0 \text{ г/моль}} = 1,50 \text{ моль.}$$

Следовательно, масса оксида фосфора (V), необходимая для образования 294 г H_3PO_4 :

$$m(\text{P}_2\text{O}_5) = n(\text{P}_2\text{O}_5) \cdot M(\text{P}_2\text{O}_5) = 1,50 \text{ моль} \cdot 142 \text{ г/моль} = 213 \text{ г.}$$

Вычислим массу воды, необходимую для получения 600 г раствора H_3PO_4 : $m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ра}} - m(\text{P}_2\text{O}_5) = 600 \text{ г} - 213 \text{ г} = 387 \text{ г.}$

Ответ: $m(\text{P}_2\text{O}_5) = 213 \text{ г}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 387 \text{ г.}$

Пример 1.12. Рассчитайте, какой объем 24,0%-ного раствора хлороводородной кислоты плотностью 1,12 г/см³ необходимо взять для приготовления 250 г раствора HCl с массовой долей 10,0 %.

Дано:

$$\omega_1(\text{HCl}) = 24,0 \%$$

$$\rho_{1\text{р-ра}}(\text{HCl}) = 1,12 \text{ г/см}^3$$

$$\omega_2(\text{HCl}) = 10,0 \%$$

$$m_{2\text{р-ра}}(\text{HCl}) = 250 \text{ г}$$

Найти:

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{HCl}) = ?$$

Решение:

Обозначим все величины, характеризующие исходный раствор, индексом 1, а полученный при разбавлении – индексом 2. Массовая доля хлороводородной кислоты в растворе, который необходимо приготовить, связана с массой кислоты соотношением (1.17)

$$\omega_2(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m_{2\text{р-ра}}(\text{HCl})} \cdot 100\%,$$

откуда можно рассчитать необходимую для приготовления раствора

$$\text{массу HCl: } m(\text{HCl}) = \frac{\omega_2(\text{HCl}) \cdot m_{2\text{р-ра}}(\text{HCl})}{100\%} = \frac{10,0\% \cdot 250 \text{ г}}{100\%} = 25,0 \text{ г.}$$

Массовая доля HCl в исходном растворе также связана с массой:

$$\omega_1(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m_{1\text{р-ра}}(\text{HCl})} \cdot 100\%, \text{ откуда можно вычислить массу}$$

исходного раствора HCl, необходимую для приготовления 10,0 %-ного

$$\text{раствора: } m_{1\text{р-ра}}(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{\omega_1(\text{HCl})} \cdot 100\% = \frac{25,0 \text{ г} \cdot 100\%}{24,0\%} = 104 \text{ г.}$$

Объём исходного раствора кислоты:

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{HCl}) = \frac{m_{1\text{р-ра}}(\text{HCl})}{\rho_{1\text{р-ра}}(\text{HCl})} = \frac{104 \text{ г}}{1,12 \text{ г/мл}} = 92,9 \text{ мл.}$$

Ответ: $V_{1\text{р-ра}}(\text{HCl}) = 92,9 \text{ мл.}$

Пример 1.13. Определите массовую долю (в %) раствора H_2SO_4 , полученного при смешивании 120 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 25,0 % и плотностью 1,18 г/мл (раствор 1) с 250 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 17,0 % и плотностью 1,12 г/мл (раствор 2).

Дано:

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 120 \text{ мл}$$

$$\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25,0 \%$$

$$V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 250 \text{ мл}$$

$$\omega_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 17,0 \%$$

$$\rho_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,18 \text{ г/мл}$$

$$\rho_{2\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,12 \text{ г/мл}$$

Решение:

Массовая доля серной кислоты в растворе связана с массой кислоты соотношением

$$(1.17) \quad \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot 100\%,$$

откуда масса кислоты, содержащаяся в растворе 1:

Найти: $\omega_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$	$m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{100\%}$ $= \frac{\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{100\%} = \frac{25,0\% \cdot 120 \text{ мл} \cdot 1,18 \text{ г/мл}}{100\%} = 35,4 \text{ г.}$
---	---

Масса кислоты, содержащаяся в растворе 2:

$$m_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\omega_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_{2\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{100\%}$$

$$= \frac{17,0\% \cdot 250 \text{ мл} \cdot 1,12 \text{ г/мл}}{100\%} = 47,6 \text{ г.}$$

Масса кислоты в третьем растворе, полученном после смешивания двух исходных растворов, равна их сумме:

$$m_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) + m_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 35,4 \text{ г} + 47,6 \text{ г} = 83,0 \text{ г,}$$

а, соответственно, масса полученного раствора $m_{3\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = (V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)) + (V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_{2\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)) =$

$$= (120 \text{ мл} \cdot 1,18 \text{ г/мл}) + (250 \text{ мл} \cdot 1,12 \text{ г/мл}) = 422 \text{ г.}$$

Массовая доля кислоты в полученном растворе:

$$\omega_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_3(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{3\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot 100\% = \frac{83,0 \text{ г}}{422 \text{ г}} \cdot 100\% = 19,7 \text{ \%}.$$

Ответ: $\omega_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 19,7 \text{ \%}$.

Пример 1.14. Рассчитайте массовую долю H_2SO_4 в растворе, полученном при смешивании 200 мл 15,0%-ного раствора H_2SO_4 с плотностью 1,10 г/мл и 150 мл 10,0%-ного раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ плотностью 1,04 г/мл.

Дано:

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 200 \text{ мл}$$

$$\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15,0 \text{ \%}$$

$$\rho_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,10 \text{ г/мл}$$

$$V_{2\text{р-ра}}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 150 \text{ мл}$$

$$\omega_2(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 10,0 \text{ \%}$$

$$\rho_{2\text{р-ра}}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 1,04 \text{ г/мл}$$

Решение:

При смешивании растворов H_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ между этими веществами протекает химическая реакция $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2 \text{HNO}_3$, в соответствии с которым 1 моль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ реагирует с 1 моль H_2SO_4 , при этом образуется осадок BaSO_4 в количестве 1 моль, следовательно $n(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{BaSO}_4)$

Найти:

$$\omega_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$$

Рассчитаем массу и количество моль исходных компонентов с использованием уравнений (1.17) и (1.1). Для серной кислоты

$$\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{1\text{p-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot 100\%, \text{ откуда}$$

$$m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{1\text{p-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{100\%} =$$

$$= \frac{\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{1\text{p-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_{1\text{p-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{100\%} = \frac{15,0\% \cdot 200 \text{ мл} \cdot 1,10 \text{ г/мл}}{100\%} = 33,0 \text{ г.}$$

$$n_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{33,0 \text{ г}}{98,0 \text{ г/моль}} = 33,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

$$\text{Для } \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \quad \omega_2(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m_2(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)}{m_{2\text{p-ра}}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)} \cdot 100\%, \quad \text{откуда}$$

$$m_2(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = \frac{\omega_2(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)}{100\%} \cdot m_{2\text{p-ра}}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) =$$

$$= \frac{\omega_2(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)}{100\%} \cdot V_{2\text{p-ра}}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) \cdot \rho_{2\text{p-ра}}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) =$$

$$= \frac{10,0\%}{100\%} \cdot 150 \text{ мл} \cdot 1,04 \text{ г/мл} = 15,6 \text{ г.}$$

$$n(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)}{M(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{15,6 \text{ г}}{261 \text{ г/моль}} = 5,98 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

Таким образом, при сливании в растворе содержатся $5,98 \cdot 10^{-2}$ моль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $33,7 \cdot 10^{-2}$ моль H_2SO_4 . Серная кислота взята в избытке, в реакцию вступает только $5,98 \cdot 10^{-2}$ моль H_2SO_4 , то есть столько, сколько взято $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. После завершения реакции в системе образуется BaSO_4 в количестве $5,98 \cdot 10^{-2}$ моль, азотная кислота, и остается непрореагировавшая H_2SO_4 в количестве

$$n_{\text{непрореаг.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_1(\text{H}_2\text{SO}_4) - n_{\text{израсх.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = (33,7 \cdot 10^{-2} -$$

$- 5,98 \cdot 10^{-2}) \text{ моль} = 27,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$ Масса H_2SO_4 в полученном растворе после смешивания: $m_{\text{непрореаг.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{\text{непрореаг.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) =$
 $= 27,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 98,0 \text{ г/моль} = 27,1 \text{ г.}$ Масса раствора после смешивания: $m_{3\text{p-ра}} = m_{1\text{p-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) + m_{2\text{p-ра}}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) - m(\text{BaSO}_4)$, так как образовавшийся BaSO_4 выпадает в осадок, он не должен учитываться при расчете массы раствора, полученного после смешивания.

$$m(\text{BaSO}_4) = n(\text{BaSO}_4) \cdot M(\text{BaSO}_4) = 5,98 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 233 \text{ г/моль} = 13,9 \text{ г.}$$

$$m_{3\text{p-ра}} = (V_{1\text{p-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_{1\text{p-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)) + (V_{2\text{p-ра}}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) \cdot \rho_{2\text{p-ра}}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)) -$$

$$m(\text{BaSO}_4) = (200 \text{ мл} \cdot 1,10 \text{ г/мл}) + (150 \text{ мл} \cdot 1,04 \text{ г/мл}) - 13,9 \text{ г} = 362 \text{ г}.$$

Массовая доля H_2SO_4 в полученном растворе:

$$\omega_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_{\text{непрореаг.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{3р-ра}}} \cdot 100 \% = \frac{27,1 \text{ г}}{362 \text{ г}} \cdot 100 \% = 7,49 \%$$

Ответ: $\omega_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 7,49 \%$

Пример 1.15. В лаборатории имеются растворы сульфата меди (II) с массовых долей 5,0 и 0,5 %. Какую массу каждого раствора нужно взять для приготовления 40 г раствора с массовой долей CuSO_4 1,5 %?

Дано:

$$\omega_1(\text{CuSO}_4) = 5,0 \%$$

$$\omega_2(\text{CuSO}_4) = 0,5 \%$$

$$\omega_3(\text{CuSO}_4) = 1,5 \%$$

$$m_{\text{3р-ра}}(\text{CuSO}_4) = 40 \text{ г}$$

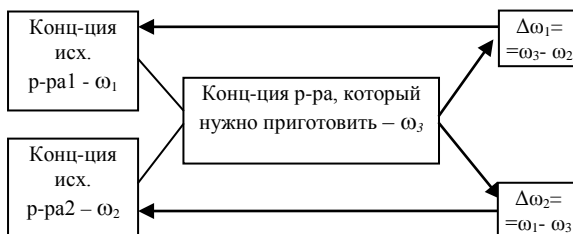
Найти:

$$m_{\text{1р-ра}}(\text{CuSO}_4) = ?$$

$$m_{\text{2р-ра}}(\text{CuSO}_4) = ?$$

Решение:

Для решения этой задачи используют «правило креста», суть которого описывается общей схемой:



В соответствии с этим

5,0 % ← 1,5 % → *1,0 % - из заданной ω вычитаем меньшую

0,5 % ← 1,5 % → *3,5 % - из большей ω вычитаем заданную

*Числа показывают, в каком массовом отношении нужно взять исходные растворы.

$$m_{\text{1р-ра}}(\text{CuSO}_4) = \frac{m_{\text{3р-ра}}(\text{CuSO}_4) \cdot 1,0 \%}{1,0 \% + 3,5 \%} = \frac{40 \text{ г} \cdot 1,0 \%}{4,5 \%} = 8,9 \text{ г},$$

$$m_{\text{2р-ра}}(\text{CuSO}_4) = \frac{m_{\text{3р-ра}}(\text{CuSO}_4) \cdot 3,5 \%}{1,0 \% + 3,5 \%} = \frac{40 \text{ г} \cdot 3,5 \%}{4,5 \%} = 31 \text{ г}.$$

Ответ: $m_{\text{1р-ра}}(\text{CuSO}_4) = 8,9 \text{ г}$, $m_{\text{2р-ра}}(\text{CuSO}_4) = 31 \text{ г}$.

Пример 1.16. Рассчитайте, какой объем 5,00 М раствора H_2SO_4 нужно взять для приготовления раствора объемом 500 мл с молярной концентрацией 2,10 моль/л.

Дано:

$$C_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,00 \text{ моль/л}$$

$$C_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,10 \text{ моль/л}$$

$$V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 500 \text{ мл}$$

Найти:

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$$

Решение:

Для решения задач данного типа используется закон разбавления, выражающейся формулой (1.18)

$$C_1(X) \cdot V_{1\text{р-ра}}(X) = C_2(X) \cdot V_{2\text{р-ра}}(X),$$

поскольку в соответствии с законом сохранения материи количество вещества в

исходном и приготовленном растворах равны:

$$n(X)_{\text{раств}} = C_1(X) \cdot V_{1\text{р-ра}}(X) = C_2(X) \cdot V_{2\text{р-ра}}(X). \text{ В данном случае}$$

$$C_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4), \text{ откуда}$$

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{C_1(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{2,10 \text{ моль/л} \cdot 500 \text{ мл}}{5,00 \text{ моль/л}} = 210 \text{ мл}.$$

Ответ: $V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 210 \text{ мл}$.

1.4. Задачи на пересчет одной концентрации в другую

Достаточно часто при проведении аналитических расчетов возникает необходимость перевести одну концентрацию раствора в другую.

1.4.1. Пересчет из молярной концентрации в молярную концентрацию эквивалента.

Выразим данные концентрации через массу вещества в растворе по формулам (1.5) и (1.9):

$$C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}}; \quad C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

Поскольку масса вещества в растворе должна оставаться неизменной (если речь идет об одном и том же растворе), то решим оба уравнения относительно $m(X)$ и приравняем их:

$$C(X) \cdot M(X) \cdot V_{\text{р-ра}} = C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_{\text{р-ра}}.$$

После сокращения одинаковых членов уравнения с учетом того, что $M\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{1}{z} \cdot M(X)$, получим

$$C(X) = \frac{1}{z} \cdot C\left(\frac{1}{z}X\right) \text{ или } C\left(\frac{1}{z}X\right) = z \cdot C(X). \quad (1.20)$$

Пример 1.17. Пусть нам известна молярная концентрация раствора серной кислоты, равная 0,1264 моль/л. Чему равна молярная концентрация эквивалента этого раствора?

Дано:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1264 \text{ моль/л}$$

Найти:

$$C\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = ?$$

Решение:

Поскольку серная кислота в химические реакции вступает практически всегда с замещением двух протонов $z = 2$, то фактор эквивалентности ее $f = \frac{1}{z} = \frac{1}{2}$.

Отсюда $C\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 2 \cdot C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,1264 \text{ моль/л} = 0,2528 \text{ моль/л}$.

Ответ: $C\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,2528 \text{ моль/л}$.

Пример 1.18. Рассчитайте, какой объем 0,200 М раствора фосфорной кислоты необходимо взять для приготовления раствора объемом 200 мл с молярной концентрацией эквивалента 0,150 моль/л, если известно, что фосфорная кислота вступает в химическую реакцию с замещением трех протонов.

Дано:

$$C_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,200 \text{ моль/л}$$

$$V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 200 \text{ мл}$$

$$C_2\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = 0,150 \text{ моль/л}$$

Решение:

1-ый способ. Пример реакции, идущей с H_3PO_4 с замещением трех протонов:
 $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

В данном случае $f_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}$, так

как в молекуле кислоты замещаются три протона.

Под химическим эквивалентом H_3PO_4 в данном случае следует понимать $\frac{1}{3}$ часть молекулы кислоты. Молярная масса эквивалента H_3PO_4 :

$$M\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{1}{3} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3} \cdot 98,0 \text{ г / моль} = 32,7 \text{ г/моль}.$$

Масса кислоты в растворе, который нужно приготовить:

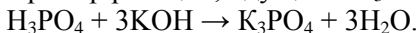
$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = C_2\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) \cdot V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = 0,150 \text{ моль/л} \cdot 0,200 \text{ л} \cdot 32,7 \text{ г/моль} = 0,981 \text{ г}.$$

Объем первого раствора, необходимый для приготовления второго:

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{C_1(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{0,981 \text{ г}}{0,200 \text{ моль / л} \cdot 98,0 \text{ г / моль}} = 0,050 \text{ л.}$$

2-ой способ.

Пример реакции, идущей с H_3PO_4 с замещением трех протонов:



В данном случае $f_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}$, так как в молекуле кислоты

замещаются все три протона, то есть под эквивалентом кислоты понимают $\frac{1}{3}$ часть молекулы кислоты. Молярная концентрация

второго раствора кислоты, который нужно приготовить, в соответствии с формулой (1.20):

$$C_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3} \cdot C_2\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{1}{3} \cdot 0,150 \text{ моль / л} = 0,0500 \text{ моль/л.}$$

Объем первого раствора кислоты рассчитывается с использованием закона разбавления (1.18), поскольку количество вещества в моль в растворе остается неизменным:

$C_1(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = C_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4)$, отсюда

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{C_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4)}{C_1(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{0,0500 \text{ моль / л} \cdot 200 \text{ мл}}{0,200 \text{ моль / л}} = 50,0 \text{ мл.}$$

Ответ: $V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 50,0 \text{ мл.}$

1.4.2. Переход от массовой концентрации (титра) к молярной концентрации раствора (к молярной концентрации эквивалента).

Выразим в общем виде указанные концентрации через массу вещества в растворе по формулам (1.5) и (1.10):

$$C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{л})}; \quad T(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ра}}(\text{мл})}.$$

Поскольку молярная концентрация показывает количество вещества в *литре*, а титр наиболее часто имеет размерность в *граммах на миллилитр*, то для приведения к одним единицам объема (*литру*), массовую концентрацию необходимо умножить на коэффициент пересчета 10^3 мл/л. Поскольку масса вещества в растворе остается неизменной, то решим оба уравнения относительно $m(X)$ и приравняем их:

$$C(X) \cdot M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{л}) = T(X) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{л}) \cdot 10^3.$$

После сокращения одинаковых членов уравнения получим

$$C(X) = \frac{T(X) \cdot 10^3}{M(X)} . \quad (1.21)$$

Аналогичным образом из уравнений (1.9) и (1.10) можно установить взаимосвязь молярной концентрации эквивалента с титром раствора:

$$C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{T(X) \cdot 10^3}{M\left(\frac{1}{z} X\right)} . \quad (1.22)$$

Пример 1.19. Вычислите титр раствора азотной кислоты HNO_3 с молярной концентрацией 0,25 моль/л.

Дано:

$C(\text{HNO}_3) = 0,25$ моль/л

Решение:

Титр раствора HNO_3 связан с молярной концентрацией формулой (1.21)

Найти:

$T(\text{HNO}_3) = ?$

$$T(\text{HNO}_3) = C(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) \cdot 10^{-3} =$$

$$= 0,25 \text{ моль/л} \cdot 63 \text{ г/моль} \cdot 10^{-3} = 0,016 \text{ г/мл}$$

Ответ: $T(\text{HNO}_3) = 0,016$ г/мл.

Пример 1.20. Вычислите титр раствора сульфата натрия Na_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,200 моль/л.

Дано:

$C\left(\frac{1}{z} \text{Na}_2\text{SO}_4\right) = 0,200$ моль/л

Решение:

Титр раствора Na_2SO_4 рассчитывается по формуле (1.22)

Найти:

$T(\text{Na}_2\text{SO}_4) = ?$

$$T(\text{Na}_2\text{SO}_4) = C\left(\frac{1}{z} \text{Na}_2\text{SO}_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} \text{Na}_2\text{SO}_4\right) \cdot 10^{-3} .$$

В данном случае $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$, эквивалент Na_2SO_4 равен половине его молекулы:

$$M\left(\frac{1}{z} \text{Na}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 142 \text{ г/моль} = 71,0 \text{ г/моль} .$$

$$T(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,200 \text{ моль/л} \cdot 71,0 \text{ г/моль} \cdot 10^{-3} = 0,0142 \text{ г/мл} .$$

Ответ: $T(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,0142$ г/мл.

1.4.3. Переход от массовой доли, выраженной в процентах, к молярной концентрации раствора (к молярной концентрации эквивалента).

Следует заметить, что для перехода от массовой доли кислот и оснований к их молярной концентрации можно воспользоваться

таблицами «Плотности и концентрации растворов кислот и оснований», приведенными в справочниках (см. прил. Б), однако не составит труда вывести и соответствующую формулу пересчета.

Массовая доля вещества в растворе, выраженная в процентах $\omega(X)$ показывает, сколько граммов вещества содержится в 100 граммах раствора. Для того чтобы узнать, какой объем занимают 100 г раствора, следует использовать известную зависимость $\rho = \frac{m}{V}$, где ρ – плотность раствора (г/мл, г/см³); m – масса раствора (г); V – объем раствора (мл, см³). Следовательно, 100 граммов раствора займут объем, равный $V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{\rho}$ (мл).

Составим пропорцию:

в объеме $\frac{100}{\rho}$ мл раствора содержится $\omega(X)$ граммов вещества,

в 1000 мл раствора (1 л) соответственно $m(X)$ граммов,
откуда масса вещества в граммах в 1 литре раствора:

$$m(X) = \frac{1000 \text{ мл / л} \cdot \omega(X)\%}{\frac{100 \text{ г}}{\rho \text{ г / мл}}} = 10 (\text{мл / л} \cdot \%) \cdot \rho (\text{г / мл}) \cdot \omega(X)\% \quad (1.23)$$

Подставим полученное выражение в уравнение (1.5), где $V(X)=1$ л:

$$C(X) = \frac{m(X)}{M(X)} = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega(X)}{M(X)} \quad (1.24)$$

Проведя аналогичные рассуждения из уравнения (1.9), можно получить выражение, устанавливающее взаимосвязь молярной концентрации эквивалента с массовой долей (процентом) вещества в растворе:

$$C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega(X)}{M\left(\frac{1}{z} X\right)} \quad (1.25)$$

Как следует из выражений (1.24) и (1.25), для проведения подобных расчетов необходимо использовать значения ρ , соответствующие заданным величинам $\omega(X)\%$, которые можно найти в справочниках в таблицах «Плотности и концентрации растворов...». Если массовая доля вещества в растворе менее 1 %, то при расчетах

плотность раствора можно принять равной 1,000 г/мл (плотность дистиллированной воды при нормальных условиях).

Пример 1.21. Определите молярную концентрацию 230 г раствора гидроксида натрия NaOH с массовой долей 20,0 % и плотностью $\rho = 1,22$ г/мл.

Дано:

$$\omega(\text{NaOH}) = 20,0 \%$$

$$\rho_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) = 1,22 \text{ г/мл}$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) = 230 \text{ г}$$

Решение:

1-ый способ. Молярная концентрация раствора NaOH рассчитывается по формуле (1.5)

$$C(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH})}.$$

Объем раствора можно рассчитать, поскольку известны его масса и

$$\text{плотность: } V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) = \frac{m_{\text{р-ра}}(\text{NaOH})}{\rho_{\text{р-ра}}(\text{NaOH})} = \frac{230 \text{ г}}{1,22 \text{ г/мл}} =$$

$$= 189 \text{ мл.}$$

Масса NaOH в растворе рассчитывается, исходя из массовой доли

$$\text{раствора } \omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_{\text{р-ра}}(\text{NaOH})} \cdot 100 \%, \text{ откуда}$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{\omega(\text{NaOH}) \cdot m_{\text{р-ра}}(\text{NaOH})}{100 \%} = \frac{20,0 \% \cdot 230 \text{ г}}{100 \%} = 46,0 \text{ г.}$$

Молярная концентрация раствора NaOH:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{46,0 \text{ г}}{40 \text{ г/моль} \cdot 0,189 \text{ л}} = 6,10 \text{ моль/л.}$$

2-ой способ. Молярную концентрацию раствора NaOH можно рассчитать по формуле (1.24)

$$C(\text{NaOH}) = \frac{10 \cdot \rho_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) \cdot \omega(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} =$$

$$= \frac{10 (\text{мл/л} \cdot \%) \cdot 1,22 \text{ г/мл} \cdot 20,0 \%}{40,0 \text{ г/моль}} = 6,10 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C(\text{NaOH}) = 6,10$ моль/л.

Пример 1.22. Определите молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты HCl с массовой долей 36,2 % и плотностью $\rho = 1,18$ г/мл.

Дано:
 $\omega(\text{HCl}) = 36,2 \%$
 $\rho_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = 1,18 \text{ г/мл}$

Найти:
 $C(\text{HCl}) = ?$

Решение:
1-ый способ. Для решения задач данного типа выбирается произвольное значение массы или объёма раствора. Примем для расчетов $m_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = 100 \text{ г}$.

По определению $\omega(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m_{\text{р-ра}}(\text{HCl})} \cdot 100 \%$, откуда можно рассчитать

массу хлороводородной кислоты в растворе:

$$m(\text{HCl}) = \frac{\omega(\text{HCl}) \cdot m_{\text{р-ра}}(\text{HCl})}{100 \%} = \frac{36,2 \% \cdot 100 \text{ г}}{100 \%} = 36,2 \text{ г}.$$

Молярная концентрация раствора HCl рассчитывается по формуле

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{HCl})},$$

$$\text{где } V_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = \frac{m_{\text{р-ра}}(\text{HCl})}{\rho_{\text{р-ра}}(\text{HCl})} = \frac{100 \text{ г}}{1,18 \text{ г/мл}} = 84,7 \text{ мл},$$

$$\text{тогда } C(\text{HCl}) = \frac{36,2 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль} \cdot 0,0847 \text{ л}} = 11,7 \text{ моль/л}.$$

2-ой способ. Молярная концентрация раствора HCl рассчитывается по формуле (1.24)

$$C(\text{HCl}) = \frac{10 \cdot \rho_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) \cdot \omega(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} =$$

$$= \frac{10 (\text{мл/л} \cdot \%) \cdot 1,18 \text{ г/мл} \cdot 36,2\%}{36,5 \text{ г/моль}} = 11,7 \text{ моль/л}.$$

Ответ: $C(\text{HCl}) = 11,7 \text{ моль/л}$.

Пример 1.23. Рассчитайте молярную концентрацию 1,84 %-ного раствора аммиака.

Дано:
 $\omega(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,84 \%$

Найти:
 $C(\text{NH}_4\text{OH}) = ?$

Решение:
 По справочнику найдем, что 1,84%-ный раствор аммиака имеет плотность $\rho = 0,992 \text{ г/мл}$. Молярную концентрацию раствора аммиака можно рассчитать по формуле (1.24)

$$C(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{10 \cdot \rho_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot \omega(\text{NH}_4\text{OH})}{M(\text{NH}_4\text{OH})} =$$

$$= \frac{10 \text{ (мл / л} \cdot \text{)} \cdot 0,992 \text{ г / мл} \cdot 1,84\%}{35,0 \text{ г / моль}} = 0,522 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,522 \text{ моль/л.}$

Пример 1.24. Рассчитайте, какой объем раствора азотной кислоты с плотностью 1,25 г/мл и массовой долей 40,0 % необходимо взять для приготовления 1,50 л 0,800М раствора HNO_3 .

Дано:

$$\omega(\text{HNO}_3) = 40,0 \%$$

$$\rho_{\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) = 1,25 \text{ г/мл}$$

$$V_{2\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) = 1,50 \text{ л}$$

$$C_2(\text{HNO}_3) = 0,800$$

моль/л

Найти:

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) = ?$$

Решение:

1-ый способ. Масса HNO_3 , которая должна содержаться в готовящемся растворе:

$$m(\text{HNO}_3) = C_2(\text{HNO}_3) \cdot V_{2\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) =$$

$$= 0,800 \text{ моль/л} \cdot 1,50 \text{ л} \cdot 63,0 \text{ г/моль} = 75,6 \text{ г.}$$

Массовая доля HNO_3 в растворе связана с массой кислоты соотношением (1.17)

$$\omega(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{m_{1\text{р-ра}}(\text{HNO}_3)} \cdot 100 \%,$$

откуда можно рассчитать массу 40,0%-ного раствора, в котором содержится 75,6 г HNO_3 :

$$m_{1\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{\omega(\text{HNO}_3)} \cdot 100 \% = \frac{75,6 \text{ г}}{40,0 \%} \cdot 100 \% = 189 \text{ г.}$$

Соответственно, можно вычислить необходимый объем раствора:

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) = \frac{m_{1\text{р-ра}}(\text{HNO}_3)}{\rho_{1\text{р-ра}}(\text{HNO}_3)} = \frac{189 \text{ г}}{1,25 \text{ г / мл}} = 151 \text{ мл.}$$

2-ой способ. Рассчитаем молярную концентрацию исходного раствора по формуле (1.24)

$$C_1(\text{HNO}_3) = \frac{10 \cdot \rho_{1\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) \cdot \omega(\text{HNO}_3)}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{10 \text{ (мл / л} \cdot \text{)} \cdot 1,25 \text{ г / мл} \cdot 40,0\%}{63,0 \text{ г / моль}} = 7,94 \text{ моль/л.}$$

Для нахождения необходимого объема исходного раствора кислоты используем формулу разбавления (см. формулу 1.18)

$$C_1(\text{HNO}_3) \cdot V_{1\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) = C_2(\text{HNO}_3) \cdot V_{2\text{р-ра}}(\text{HNO}_3), \text{ откуда}$$

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) = \frac{C_2(\text{HNO}_3) \cdot V_{2\text{р-ра}}(\text{HNO}_3)}{C_1(\text{HNO}_3)} = \frac{0,800 \text{ моль / л} \cdot 1,50 \text{ л}}{7,94 \text{ моль / л}} = 0,151 \text{ л.}$$

Ответ: $V_{1\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) = 151 \text{ мл.}$

Пример 1.25. Рассчитайте объём раствора H_2SO_4 с массовой долей 10,0 % и плотностью 1,07 г/мл, который необходимо взять для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,300 моль/л, если при реакции в молекуле серной кислоты замещаются оба протона.

Дано:

$$\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,0 \%$$

$$\rho_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,07 \text{ г/мл}$$

$$V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 250 \text{ мл}$$

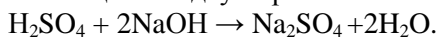
$$C_2\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,300 \text{ моль/л}$$

Найти:

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$$

Решение:

1-ый способ. Рассмотрим в качестве примера реакцию H_2SO_4 , протекающую с замещением двух протонов:



В данном случае $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$, так

как в молекуле H_2SO_4 замещаются два протона, под эквивалентом кислоты следует понимать половину ее молекулы.

Следовательно, молярная масса эквивалента H_2SO_4 равна половине молярной массы кислоты $M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49,0 \text{ г/моль}$.

Рассчитаем массу H_2SO_4 в растворе, который нужно приготовить:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_2\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V_{2\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) =$$

$$= 0,300 \text{ моль/л} \cdot 49,0 \text{ г/моль} \cdot 0,250 \text{ л} = 3,68 \text{ г}.$$

Масса исходного раствора H_2SO_4 , содержащего рассчитанную массу кислоты:

$$m_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot 100 \% = \frac{3,68 \text{ г}}{10,0 \%} \cdot 100 \% = 36,8 \text{ г}.$$

Объём исходного раствора кислоты:

$$V_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{36,8 \text{ г}}{1,07 \text{ г/мл}} = 34,4 \text{ мл}.$$

2-ой способ. Рассчитаем молярную концентрацию исходного раствора кислоты по формуле (1.25)

$$C_1\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{10 \cdot \rho_{1\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)} = \frac{10 \cdot 1,07 \cdot 10,0}{49,0} =$$

$$= 2,18 \text{ моль/л}.$$

Для нахождения объема исходного раствора кислоты используем закон разбавления (1.18)

$$C_1 \left(\frac{1}{Z} \text{H}_2\text{SO}_4 \right) \cdot V_{1\text{p-ра}} (\text{H}_2\text{SO}_4) = C_2 \left(\frac{1}{Z} \text{H}_2\text{SO}_4 \right) \cdot V_{2\text{p-ра}} (\text{H}_2\text{SO}_4), \text{ откуда}$$

$$V_{1\text{p-ра}} (\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C_2 \left(\frac{1}{Z} \text{H}_2\text{SO}_4 \right) \cdot V_{2\text{p-ра}} (\text{H}_2\text{SO}_4)}{C_1 \left(\frac{1}{Z} \text{H}_2\text{SO}_4 \right)} = \frac{0,300 \text{ моль / л} \cdot 250 \text{ мл}}{2,18 \text{ моль / л}} = 34,4 \text{ мл.}$$

Ответ: $V_{1\text{p-ра}} (\text{H}_2\text{SO}_4) = 34,4 \text{ мл.}$

Пример 1.26. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора хлороводородной кислоты HCl с массовой долей 37,5 % и плотностью 1,19 г/мл.

Дано:

$$\omega(\text{HCl}) = 37,5 \%$$

$$\rho_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = 1,19 \text{ г/мл}$$

Найти:

$$C \left(\frac{1}{Z} \text{HCl} \right) = ?$$

Решение:

1-ый способ. Молярную концентрацию эквивалента раствора HCl можно рассчитать, зная массу хлороводорода, по формуле:

$$C \left(\frac{1}{Z} \text{HCl} \right) = \frac{m(\text{HCl})}{M \left(\frac{1}{Z} \text{HCl} \right) \cdot V_{\text{р-ра}} (\text{HCl})}.$$

В данном случае $f_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = 1$, поскольку в молекуле кислоты может замещаться только один протон; молярная масса эквивалента кислоты равна ее молярной массе $M \left(\frac{1}{Z} \text{HCl} \right) = M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль.}$

По условию задачи известна массовая доля раствора HCl - 37,5 %, это означает, что в 100 г раствора содержится 37,5 г хлороводорода ($m(\text{HCl})$). Рассчитаем объем, который занимают 100 г раствора HCl:

$$V_{\text{р-ра}} (\text{HCl}) = \frac{m_{\text{р-ра}} (\text{HCl})}{\rho_{\text{р-ра}} (\text{HCl})} = \frac{100 \text{ г}}{1,19 \text{ г / мл}} = 84,0 \text{ мл} = 0,084 \text{ л.}$$

Подставим эти значения в первоначальное выражение

$$C \left(\frac{1}{Z} \text{HCl} \right) = \frac{37,5 \text{ г}}{36,5 \text{ г / моль} \cdot 0,0840 \text{ л}} = 12,2 \text{ моль/л.}$$

2-ой способ. Молярную концентрацию HCl в растворе можно рассчитать по формуле (1.25)

$$C \left(\frac{1}{Z} \text{HCl} \right) = \frac{10 \cdot \rho_{\text{р-ра}} (\text{HCl}) \cdot \omega(\text{HCl})}{M \left(\frac{1}{Z} \text{HCl} \right)} = \frac{10 \cdot 1,19 \cdot 37,5}{36,5} = 12,2 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C \left(\frac{1}{Z} \text{HCl} \right) = 12,2 \text{ моль/л.}$

1.4.4. Переход от массовой доли, выраженной в процентах, к массовой концентрации (титру) раствора.

В соответствии с определением под массовой концентрацией (титром) понимают массу вещества, содержащуюся в 1 мл раствора, что соответствует выражению (1.10) $T(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ра}}}$, где $m(X)$ – масса вещества в г (реже в мг); $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, выраженный в мл.

Как было показано выше, массу вещества, содержащегося в 1 л раствора с массовой долей $\omega(X)$, выраженной в процентах, можно вычислить по формуле (1.23) $m(X) = 10 \cdot \rho \cdot \omega(X)$, тогда масса вещества, содержащегося в 1 мл этого раствора, то есть титр:

$$T(X) = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega(X)}{1000}, \text{ откуда } T(X) = \frac{\rho \cdot \omega(X)}{100}. \quad (1.26)$$

Чтобы рассчитать титр раствора по массовой доле вещества, по справочнику следует найти соответствующее значение плотности раствора. Обратная задача сложнее, поскольку отсутствуют таблицы, в которых значению титра раствора соответствует определенная величина ρ .

Пример 1.27. Рассчитайте титр 2,50 л раствора серной кислоты с массовой долей 10,0 % и плотностью 1,07 г/мл.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,50 \text{ л}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,0 \%$$

$$\rho_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,07 \text{ г/мл}$$

Решение:

1-ый способ. Титр раствора связан с массой растворенного вещества формулой

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}.$$

Найти:

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$$

Из определения массовой доли раствора

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot 100\% \text{ можно}$$

рассчитать массу, находящейся в нем H_2SO_4 :

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \omega(\text{H}_2\text{SO}_4)}{100 \%} =$$

$$= \frac{V_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \omega(\text{H}_2\text{SO}_4)}{100 \%} =$$

$$= \frac{2,50 \cdot 10^3 \text{ мл} \cdot 1,07 \text{ г / мл} \cdot 10,0 \%}{100 \%} = 268 \text{ г},$$

$$\text{тогда } T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{268 \text{ г}}{2,50 \cdot 10^3 \text{ мл}} = 0,107 \text{ г/мл}.$$

2-ой способ. Титр раствора серной кислоты можно рассчитать по формуле (1.27)

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\rho_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \omega(\text{H}_2\text{SO}_4)}{100 \%} = \frac{1,07 \text{ г / мл} \cdot 10,0 \%}{100 \%} = 0,107 \text{ г/мл}.$$

Ответ: $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,107 \text{ г/мл}.$

Задачи для самостоятельного решения по теме 1

1. Рассчитайте молярную концентрацию раствора, в 500 мл которого содержится 0,150 моль хлорида калия KCl.
2. Рассчитайте молярную концентрацию раствора гидроксида натрия, если в 135 мл данного раствора содержится 27,0 г растворенного NaOH.
3. Вычислите молярную концентрацию 700 мл раствора хлорида натрия, если для его получения взяли 150 г NaCl, содержащего 98,7 % основного вещества.
4. Вычислите молярную концентрацию раствора сульфата меди (II), приготовленного растворением 12,0 г соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 340 мл воды.
5. Рассчитайте молярную концентрацию раствора аммиака объемом 400 мл, полученного пропусканием через воду 2,50 л аммиака (н.у.).
6. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента карбоната натрия в растворе, в 200 мл которого содержится 5,00 г Na_2CO_3 , если при химической реакции из карбоната натрия образуется угольная кислота.
7. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента водного раствора перманганата калия, в 400 мл которого содержится 15,0 г KMnO_4 . Раствор предназначен для использования в качестве титранта при окислительно-восстановительном титровании в кислой среде в соответствии со схемой реакции $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.
8. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ объемом 125 мл, полученного растворением 1,50 г безводной щавелевой кислоты, содержащей 4,80 % примесей. Раствор

предназначен для реакции кислотно-основного взаимодействия с образованием $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

9. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента водного раствора перманганата калия, в 600 мл которого содержится 3,5 г KMnO_4 . Раствор предназначен для использования в качестве титранта при окислительно-восстановительном титровании в кислой среде.

10. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора фосфорной кислоты, в 550 мл которого содержится 0,250 моль основного вещества. Раствор предназначен для реакции, сопровождающейся образованием двухзамещенного гидрофосфата.

11. Вычислите титр раствора хлорида натрия, в 520 мл которого содержится 45,0 г NaCl .

12. Вычислите массовую концентрацию раствора тиосульфата натрия, в 245 мл которого содержится 0,160 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

13. Рассчитайте титр раствора едкого натра, приготовленного растворением 6,00 г NaNO_3 , содержащего 98,6 % основного вещества, в 350 мл раствора.

14. Вычислите титр раствора хлорида бария объемом 400 мл, приготовленного растворением навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 5,55 г, содержащей 3,75 % примесей.

15. Рассчитайте массовую концентрацию раствора сульфата меди (II), приготовленного растворением 17,8 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 525 мл воды.

16. Рассчитайте массовую долю меди (II) в растворе, приготовленном растворением 1,80 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 250 мл воды.

17. Рассчитайте массовую долю железа (II) в растворе, приготовленном растворением 20,5 г соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в 200 мл воды.

18. Рассчитайте массу навески дихромата калия, необходимую для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л, если раствор предназначен для участия в окислительно-восстановительных реакциях в соответствии со схемой $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$.

19. Рассчитайте, какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 60 % и плотностью $\rho = 1,5$ г/мл необходимо взять для приготовления 5,0 л раствора H_2SO_4 с массовой концентрацией 0,0010 г/мл.

20. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора AgNO_3 , если титр данного раствора по хлороводородной кислоте составляет 0,000363 г/мл.

21. Рассчитайте объём раствора азотной кислоты с массовой долей 48,0 % и плотностью $\rho = 1,30$ г/мл, который необходимо взять для приготовления 2,00 л раствора HNO_3 с массовой концентрацией 0,105 г/мл.
22. Рассчитайте массовую долю кристаллизационной воды, содержащейся в кристаллогидрате $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 325 г.
23. При прокаливании 820 г образца гидроксида алюминия до постоянной массы получили 345 г оксида алюминия. Рассчитайте массовую долю воды, содержащуюся в образце $\text{Al}(\text{OH})_3$.
24. Рассчитайте массовую долю гидроксида калия в растворе, приготовленном растворением 15,6 г $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащем 98,5 % основного вещества, в 250 мл воды.
25. Для приготовления раствора аммиака через воду объёмом 500 мл пропустили 450 мл газообразного аммиака (н.у.). Рассчитайте массовую долю NH_3 в полученном растворе.
26. Рассчитайте массовую долю сульфата железа (II) в растворе, приготовленном растворением 25,5 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды.
27. Определите массу навески хлорида калия, которую необходимо взять для приготовления раствора объёмом 300 мл с молярной концентрацией 0,250 моль/л.
28. Вычислите массу навески дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которую необходимо взять для приготовления 50,0 мл раствора с молярной концентрацией 0,0109 моль/л.
29. Рассчитайте массу навески $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которую необходимо взять для приготовления раствора объёмом 550 мл с молярной концентрацией сульфата натрия, равной 0,116 моль/л.
30. Определите массу навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащей 3,00 % масс. примесей, которую необходимо взять для приготовления раствора BaCl_2 объёмом 250 мл с $C(\text{BaCl}_2) = 0,750$ моль/л.
31. Определите, какой объём газообразного хлороводорода необходимо растворить в воде для приготовления раствора HCl объёмом 550 мл с $C(\text{HCl}) = 2,50$ моль/л.
32. Рассчитайте массу навески карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которую необходимо взять для приготовления раствора объёмом 530 мл с молярной концентрацией эквивалента 0,245 моль/л, если раствор предназначен для реакции, идущей с образованием гидрокарбоната.
33. Рассчитайте массу навески щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 420 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с молярной

концентрацией эквивалента 0,750 моль/л, если в реакции кислотно-основного взаимодействия в кислоте замещаются оба протона.

34. Рассчитайте массу навески перманганата калия, необходимую для приготовления 250 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,150 моль/л, если раствор предназначен для участия в окислительно-восстановительных реакциях в кислой среде в соответствии со схемой $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

35. Определите объём воды, в котором необходимо растворить 20 г дихромата калия, чтобы приготовить раствор с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,15 моль/л, если раствор предназначен для участия в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в кислой среде в соответствии со схемой $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$.

36. Рассчитайте массу навески гидроксида натрия, содержащего 98,3 % основного вещества, необходимую для приготовления 500 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,250 моль/л.

37. Вычислите массу навески хлорида калия, которую необходимо взять для приготовления 500 мл раствора с массовой концентрацией 0,112 г/мл.

38. Вычислите массу навески гидроксида натрия, которую необходимо взять для приготовления 750 мл раствора с массовой концентрацией 0,212 г/мл.

39. Вычислите массу навески гидроксида натрия, содержащей 2,55 % примесей, которую необходимо взять для приготовления 400 мл раствора с массовой концентрацией 0,124 г/мл.

40. Рассчитайте массу навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащей 96,8% основного вещества, которую необходимо взять для приготовления 0,25 л раствора с массовой концентрацией по CuSO_4 , равной 0,0027 г/мл.

41. Рассчитайте объём воды, в котором необходимо растворить навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для приготовления 120 мл раствора BaCl_2 с титром 0,158 г/мл и плотностью 1,06 г/мл.

42. В каком объёме воды нужно растворить 15,0 г глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), чтобы приготовить 2,00 %-ный раствор Na_2SO_4 ?

43. Определите массу кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 100 мл раствора CuSO_4 с массовой долей 1,50 % и плотностью $\rho = 1,01$ г/мл.

44. Определите массу воды и соли $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которые необходимо взять для приготовления 200,0 мл раствора с $\omega(\text{MgSO}_4) = 15,00\%$.
45. Рассчитайте объем сероводорода H_2S (н.у.), необходимый для приготовления раствора сероводородной кислоты массой 250 г с $\omega(\text{H}_2\text{S}) = 0,300\%$.
46. Вычислите массу навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащей 2,50 % примесей, необходимую для приготовления 300 г раствора с $\omega(\text{BaCl}_2) = 16,5\%$.
47. В какой объеме воды нужно растворить оксид фосфора (V) массой 15,0 г, чтобы приготовить раствор фосфорной кислоты H_3PO_4 с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,00\%$.
48. Рассчитайте массу навески оксида кальция CaO , которую необходимо взять для приготовления 150 г раствора гидроксида кальция с $\omega(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,100\%$.
49. Вычислите объем (н.у.) оксида серы (VI), необходимый для приготовления 300 мл раствора серной кислоты с массовой долей 10,0 % и плотностью $\rho = 1,20$ г/мл.
50. Вычислите массу навески хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащей 2,93 % примесей, необходимую для получения 250 г раствора с $\omega(\text{CaCl}_2) = 10,6\%$.
51. Рассчитайте объем воды и массу оксида фосфора (III), необходимые для приготовления 320 г раствора фосфористой кислоты (H_3PO_3) с массовой долей 13,0 %.
52. Рассчитайте массу навески гидроксида калия $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую необходимо добавить к 120 г 40 %-ного раствора KOH для приготовления раствора с массовой долей KOH 50,0 %.
53. Какую массу оксида селена (VI) необходимо добавить к 150 г 2,00 %-ного раствора селеновой кислоты (H_2SeO_4), чтобы увеличить ее массовую долю вдвое?
54. Рассчитайте объем 48 %-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,3$ г/мл), который необходимо добавить к 40 мл 96 %-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,5$ г/мл), чтобы приготовить 99 г раствора HNO_3 с массовой долей 77 %.
55. Какой объем раствора гидроксида натрия с $\omega(\text{NaOH}) = 30,0\%$ и плотностью $\rho = 1,33$ г/мл необходимо взять для приготовления 250 мл раствора с массовой долей $\omega(\text{NaOH}) = 14,0\%$ и плотностью 1,15 г/мл?
56. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 60,0 % (плотностью $\rho = 1,50$ г/мл) и раствора H_2SO_4 с массовой долей 30,0 %

(плотностью $\rho = 1,20$ г/мл) необходимо взять, чтобы приготовить раствор H_2SO_4 массой 240 г с массовой долей 50,0 %?

57. Какую массу растворов NaCl с массовой долей 10,0 и 20,0 % нужно взять для приготовления 300 г раствора с $\omega(\text{NaCl}) = 12,0$ %?

58. В лаборатории имеются растворы с массовой долей гидроксида калия, равной 3,00 и 1,00 %. Какую массу каждого из растворов нужно взять для приготовления раствора массой 50,0 г с $\omega(\text{KOH}) = 2,50$ %?

59. В лаборатории имеются растворы с массовой долей гидроксида натрия 6,30 и 2,00 %. Какую массу каждого из растворов нужно взять для приготовления раствора массой 120 г с $\omega(\text{NaOH}) = 3,35$ %?

60. Какую массу растворов BaCl_2 с массовой долей 35,0 и 16,0 % нужно взять для приготовления 220 г раствора с $\omega(\text{BaCl}_2) = 19,5$ %?

61. Какую массу растворов HCl с массовой долей 55,0 и 12,0 % нужно взять для приготовления 450 г раствора с $\omega(\text{HCl}) = 49,5$ %?

62. Рассчитайте, какой объём 3,00 М раствора хлороводородной кислоты необходимо взять для приготовления 300 мл 1,00 М раствора HCl ?

63. Рассчитайте, какой объём 10,2 М раствора гидроксида натрия необходимо взять для приготовления 750 мл 2,50 М раствора NaOH ?

64. Рассчитайте, какой объём воды необходимо добавить к 6,00 М раствору азотной кислоты для приготовления 150 мл 1,50 М раствора HNO_3 ?

65. Рассчитайте, какой объём раствора щавелевой кислоты с концентрацией 1,25 М необходимо взять для приготовления 250 мл 0,50 М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

66. Определите объём раствора серной кислоты с $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,40$ М, который можно приготовить из 10 мл 2,5 М раствора H_2SO_4 . Сколько воды (в мл) для этого необходимо добавить?

67. Вычислите молярную концентрацию раствора щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) с молярной концентрацией эквивалента 0,356 моль/л.

68. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты, если $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,35$ моль/л.

69. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора дихромата калия, если $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,457$ моль/л, если раствор предназначен для участия в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в кислой среде в соответствии со схемой $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$.

70. Рассчитайте объём 1,6 М раствора карбоната натрия, необходимого для приготовления 3,5 л раствора Na_2CO_3 с молярной концентрацией

эквивалента, равной 0,67 моль/л, если карбонат натрия предназначен для реакции, протекающей по схеме $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}^+$.

71. Определите объём раствора фосфорной кислоты с молярной концентрацией 0,20 моль/л, который можно приготовить из раствора H_3PO_4 объемом 80 мл с молярной концентрацией эквивалента 0,90 моль/л, если H_3PO_4 вступает в химическую реакцию с образованием соответствующего гидрофосфата.

72. Рассчитайте объём 1,2 М раствора перманганата калия, необходимого для приготовления 1,6 л раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,15 моль/л, если раствор предназначен для участия в окислительно-восстановительных реакциях в нейтральной среде в соответствии со схемой $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

73. Вычислите титр 0,450 М раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

74. Вычислите титр раствора хлороводородной кислоты с $C(\text{HCl}) = 0,0985$ моль/л.

75. Вычислите молярную концентрацию раствора сульфата натрия с $T(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1055$ г/мл.

76. Вычислите молярную концентрацию раствора гидроксида калия с $T(\text{KOH}) = 0,0265$ г/мл.

77. Рассчитайте молярную концентрацию раствора серной кислоты с $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2575$ г/мл.

78. Вычислите массовую концентрацию раствора сульфата железа (III), если $C(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,0123$ моль/л.

79. Вычислите титр раствора карбоната натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,370 моль/л, если карбонат натрия вступает в реакцию, протекающую по схеме $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+ = \text{NaHCO}_3 + \text{Na}^+$.

80. Вычислите титр раствора фосфорной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,156 моль/л, если H_3PO_4 реагирует с основанием с образованием двухзамещенной соли.

81. Вычислите титр раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента KMnO_4 , равной 0,032 моль/л, если раствор предназначен для участия в окислительно-восстановительных реакциях в кислой среде в соответствии со схемой $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

82. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора гидроксида калия с титром, равным 0,0055 г/мл.

83. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора фосфорной кислоты с титром, равным 0,0975 г/мл, если H_3PO_4 реагирует со щелочным агентом с образованием дигидрофосфата.

84. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора перманганата калия с титром 0,0046 г/мл, если раствор KMnO_4 предназначен для участия в окислительно-восстановительных реакциях в нейтральной среде в соответствии со схемой $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

85. Определите молярную концентрацию раствора серной кислоты с массовой долей 9,50 % и плотностью $\rho = 1,06$ г/мл.

86. Определите молярную концентрацию раствора хлорида калия с массовой долей 8,0 % и плотностью $\rho = 1,1$ г/мл.

87. Рассчитайте молярную концентрацию раствора аммиака плотностью 0,963 г/мл, полученного при пропускании 30,5 л газообразного аммиака (н.у.) через 350 г 10,5 %-ного раствора NH_3 .

88. Рассчитайте, какой объём раствора карбоната натрия с массовой долей 15,0 % и плотностью $\rho = 1,16$ г/мл необходимо взять для приготовления 180 мл раствора Na_2CO_3 с молярной концентрацией 0,600 моль/л.

89. Рассчитайте, какой объём раствора серной кислоты с массовой долей 60 % и плотностью $\rho = 1,5$ г/мл необходимо взять для приготовления 60 мл раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией 0,40 моль/л.

90. Рассчитайте, какой объём воды и раствора азотной кислоты с массовой долей 96 % и плотностью $\rho = 1,5$ г/мл необходимо взять для приготовления 0,50 л раствора HNO_3 с молярной концентрацией 2,5 моль/л.

91. Определите массовую долю раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 9,30 моль/л и плотностью $\rho = 1,31$ г/мл.

92. Вычислите массовую долю раствора карбоната натрия с молярной концентрацией эквивалента 1,663 моль/л и плотностью $\rho = 1,16$ г/мл, если карбонат натрия вступает в реакцию, протекающую по схеме $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+ = \text{NaHCO}_3 + \text{Na}^+$.

93. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20,0$ % и плотностью $\rho = 1,14$ г/мл. Реакция серной кислоты протекает с образованием гидросульфата.

94. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора гидроксида натрия с массовой долей 30,0 % и плотностью $\rho = 1,33$ г/мл.

95. Рассчитайте объём раствора фосфорной кислоты с массовой долей 15,0 % и плотностью 1,07 г/мл, который необходимо взять для приготовления 100 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,360 моль/л, если H_3PO_4 реагирует с основанием с образованием однозамещенной соли.

96. Определите объём воды, который необходимо добавить к 38,0 %-ному раствору хлороводородной кислоты HCl плотностью $\rho = 1,19$ г/мл для приготовления 800 мл раствора кислоты с молярной концентрацией эквивалента 3,75 моль/л.

97. Вычислите титр раствора хлороводородной кислоты с $\omega(\text{HCl}) = 36,4$ % и плотностью $\rho = 1,18$ г/мл.

98. Вычислите массовую долю раствора фосфорной кислоты H_3PO_4 с титром 0,1323 г/мл и плотностью 1,07 г/мл.

99. Вычислите титр раствора серной кислоты с массовой долей 20,00 % и плотностью 1,115 г/мл.

100. Рассчитайте массовую долю раствора гидроксида натрия с титром 0,592 г/мл и плотностью 1,44 г/мл.

ТЕМА 2. ВВЕДЕНИЕ В ТИТРИМЕТРИЮ. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

2.1. Сущность титриметрического метода анализа

В основе титриметрического метода анализа, как и любого химического метода, лежит протекание химической реакции



где X – определяемый компонент; R – реагент; P – продукты реакции; z_1 , z_2 , z_3 – стехиометрические коэффициенты.

Для того чтобы можно было использовать химические реакции в титриметрическом анализе, они должны отвечать определенным требованиям. Реакции должны протекать:

1) стехиометрично, т.е. в соответствии с уравнением химической реакции;

2) быстро;

3) количественно, т.е. химическое равновесие должно быть смещено в сторону образования продуктов реакции (выход продукта реакции должен составлять не менее 99,9 %);

4) точка эквивалентности должна фиксироваться надежным, простым и быстрым способом (наиболее часто с помощью соответствующих индикаторов).

Перечисленным требованиям отвечают химические реакции следующих типов:

1) кислотно-основного взаимодействия (нейтрализации);

2) окислительно-восстановительные;

3) комплексообразования;

4) осаждения.

Титриметрический метод анализа (титриметрия) основан на измерении объема реагента известной концентрации (титранта), пошедшего на реакцию с определяемым веществом.

Процесс постепенного прибавления титранта (из бюретки по каплям) к раствору определяемого вещества называется *титрованием*.

Титрование продолжают до достижения *точки эквивалентности*, то есть такой точки, в которой количество титранта химически эквивалентно количеству определяемого вещества. В этой точке выполняется закон эквивалентов или эквивалентных соотношений в соответствии с формулой (1.2).

После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается состояние равновесия. До достижения точки эквивалентности в растворе практически отсутствует титрант, поэтому равновесие описывается свойствами определяемого (титруемого) вещества, после точки эквивалентности (в области избытка добавляемого реагента) – свойствами титранта. Такая смена систем равновесий в точке эквивалентности обуславливает резкое изменение свойств системы (рН, рМ, потенциала Е и др.). Если построить зависимость измеряемого свойства системы Y от объема добавленного раствора титранта $V(R)$ или от степени оттитровывания определяемого вещества τ , то получится S-образная кривая, которую называют *кривой титрования* (рис. 2.1).

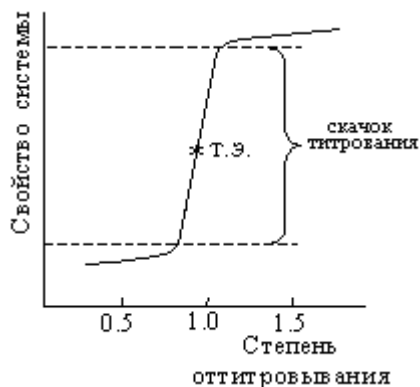


Рис. 2.1. Графическое отображение процесса титрования в виде кривой титрования

Степень оттитровывания – это отношение количества эквивалентов добавленного титранта к количеству эквивалентов определяемого вещества

$$\tau = \frac{n\left(\frac{1}{z_1} R\right)}{n\left(\frac{1}{z_1} X\right)} = \frac{C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R)}{C\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot V(X)}, \quad (2.1)$$

где $C\left(\frac{1}{z_2} X\right)$ и $C\left(\frac{1}{z_1} R\right)$ – молярные концентрации эквивалента определяемого вещества и титранта соответственно (моль/л); $V(X)$ и $V(R)$ – их объемы (мл).

Резкое изменение изучаемого свойства системы при изменении степени оттитровывания в интервале от 0,999 до 1,001 (от 0,99 до 1,01) называют *скачком титрования*.

Величина скачка зависит от свойств системы «определяемое вещество – титрант». Точка эквивалентности лежит в пределах скачка титрования. *В точке эквивалентности степень оттитровывания равна единице*, поскольку в соответствии с законом эквивалентов

$$C\left(\frac{1}{z_1}R\right) \cdot V(R) = C\left(\frac{1}{z_2}X\right) \cdot V(X) . \quad (2.2)$$

2.2. Определение точки эквивалентности в титриметрических методах

Точку эквивалентности в процессе титрования в химических методах анализа можно определить двумя способами:

1) по изменению окраски растворов в случае использования окрашенных веществ (титранта или определяемого вещества). Например, в перманганатометрии по появлению розовой окраски титруемого раствора за счет избытка титранта (KMnO_4). Такой способ установления точки эквивалентности называется *безиндикаторным*;

2) с использованием индикаторов.

Индикаторы – это вещества, которые резко реагируют на изменение концентрации определяемого компонента или титранта вблизи точки эквивалентности. При этом они переходят в другую равновесную форму, изменяя окраску, люминесценцию или образуя осадок. Точка при титровании, в которой наблюдается резкое изменение окраски индикатора и заканчивается титрование, называется *конечной точкой титрования (КТТ)*.

Обычно индикаторы по своей природе идентичны либо определяемому веществу, либо титранту. Действие индикатора основано на смещении равновесия



где x – продукт превращения индикатора, отражающий специфику реакции, в которой он участвует; Ind_1 , Ind_2 - две сопряженные формы индикатора. В таблице 2.1 представлены различные типы индикаторов в зависимости от типа реакции, лежащей в основе титрования.

Таблица 2.1

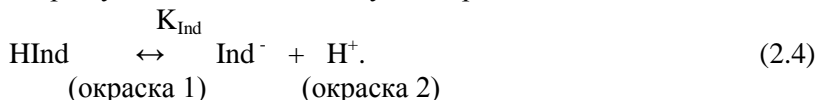
Типы индикаторов

Тип реакций, лежащих в основе титрования	Тип индикатора	x	Примеры индикаторов
Кислотно-основные	pH – индикаторы (или кислотно-основные индикаторы)	H ⁺	Метиловый оранжевый, фенолфталеин
Окислительно-восстановительные	Ред-окс-индикаторы	\bar{e}	Дифениламин, ферроин
Комплексообразования (в комплексонометрии)	Металл-индикаторы	Me ⁿ⁺	Эриохром-черный Т (ЭХЧТ), мурексид

Для каждого индикатора существует определенный *интервал перехода окраски* Δp_x . Для кислотно-основных индикаторов Δp_x - это ΔpH (см. прил. В), для ред-окс-индикаторов - интервал потенциала ΔE , для металл-индикаторов (применяемых в комплексонометрии) - ΔpMe , в пределах которого индикатор меняет окраску.

Кроме интервала перехода окраски индикатор характеризуют также величиной pT – *показателем титрования индикатора*. Показатель титрования - это величина pH , либо потенциала, либо pMe , при достижении которых происходит резкое изменение окраски индикатора и титрование заканчивается (достигается конечная точка титрования).

Кислотно-основные индикаторы $HInd$ – достаточно сильно окрашенные слабые органические кислоты или основания, у которых протонированная и депротонированная формы различаются по строению и окраске. В водных растворах кислотно-основных индикаторов устанавливается следующее равновесие:



При увеличении кислотности среды, когда возрастает концентрация ионов водорода (гидроксония), равновесие сдвигается влево, т.е. индикатор будет представлен в основном протонированной формой. Следовательно, раствор приобретет окраску 1. При добавлении в систему ионов гидроксила (при защелачивании среды),

концентрация ионов водорода (гидроксония) уменьшается за счет образования слабодиссоциирующего соединения - воды. Равновесие сдвигается вправо, индикатор в основном переходит в депротонированную форму – Ind⁻, имеющую другой цвет (окраска 2).

Приведенное равновесие можно охарактеризовать константой

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HInd}]} = \text{const}, \text{ откуда} \quad (2.5)$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{Ind}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad \text{или} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}. \quad (2.6)$$

Поскольку при соотношении $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \geq 10$ видна только окраска, соответствующая протонированной форме индикатора, а при соотношении $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \leq 0,1$ – только окраска формы Ind⁻, то в интервале pH, равном $\text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$, будет видна смешанная окраска индикатора, а за пределами данного интервала – чистая окраска одной из форм. Указанный интервал носит название интервала перехода окраски кислотно-основного индикатора: $\Delta\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$. Середина области перехода окраски индикатора – показатель титрования $\text{pT} = \text{p}K_{\text{Ind}}$ (совпадает не во всех случаях). pT – то значение pH, при котором заканчивают титрование с данным индикатором.

При выборе индикатора интервал перехода окраски индикатора или хотя бы его часть должны совпадать со скачком на кривой титрования изучаемой системы. Оптимальный случай, когда показатель титрования индикатора pT совпадает со значением изучаемого свойства в точке эквивалентности (см. рис. 2.1). В случае кислотно-основного титрования pT индикатора должно совпадать с pH в точке эквивалентности. Если изменение цвета индикатора происходит не в точке эквивалентности, то при расчетах результатов титрования возникает систематическая (индикаторная) погрешность.

2.3. Основные расчетные формулы титриметрии

Расчеты титриметрических определений основаны на использовании закона эквивалентов или эквивалентных соотношений (1.2). Данное уравнение можно выразить через молярную концентрацию эквивалента как определяемого вещества, так и

титранта в результате чего получим *первое основное уравнение титриметрии* согласно формуле (2.2)

$$C\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot V(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R) .$$

Зная молярную концентрацию титранта $C\left(\frac{1}{z_1} R\right)$ и объем раствора $V(X)$, взятого для анализа, определив в результате титрования объем титранта $V(R)$, пошедший на реакцию с определяемым веществом, можно вычислить молярную концентрацию эквивалента определяемого вещества в анализируемом растворе:

$$C\left(\frac{1}{z_2} X\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R)}{V(X)} . \quad (2.7)$$

Закон эквивалентов (1.2) можно выразить и через массу определяемого вещества:

$$\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z_2} X\right)} = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R) \cdot 10^{-3} , \quad (2.8)$$

где $V(R)$ - объем титранта, пошедший на реакцию с определяемым веществом (мл); 10^{-3} – коэффициент пересчета мл в л.

Решив последнее относительно $m(X)$, получим *вторую основную расчетную формулу титриметрии*:

$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot 10^{-3} , \quad (2.9)$$

которую используют для вычисления массы определяемого вещества в граммах в растворе, взятом для анализа.

В том случае, если титруется только часть пробы в виде аликвоты, отобранной с помощью пипетки из мерной колбы, в расчетную формулу необходимо ввести коэффициент, учитывающий данный эффект:

$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}}} \cdot 10^{-3} , \quad (2.10)$$

где $V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы (мл); $V_{\text{ал.}}$ – объем аликвоты (мл).

Например, если для титрования взята аликвота (равная доля) раствора объемом 20,0 мл из анализируемой пробы в мерной колбе на

200 мл, то масса определяемого вещества в колбе будет в 10 раз больше, чем в аликвоте ($\frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}}} = \frac{200}{20,0}$).

2.4. Приемы титрования

Экспериментально процесс титрования осуществляют с применением различных приемов: прямого, обратного титрования или титрования по заместителю.

1. Прямое титрование основано на непосредственном взаимодействии определяемого вещества X и титранта R. Массу анализируемого вещества находят по формуле (2.9) или (2.10).

2. Титрование по остатку (обратное титрование) проводят, когда прямое титрование невозможно. В этом случае выбирают вспомогательный реагент (вещество D), который способен взаимодействовать и с определяемым веществом X, и с титрантом R. Обычно, когда концентрация вспомогательного реагента неизвестна, титрование проводят в две стадии (титруют раствор D в присутствии определяемого вещества и без него):

1-ая стадия. К определяемому веществу добавляют вспомогательный реагент D, взятый в избытке:

$X + D(\text{избыток}) \rightarrow P + D(\text{остаток})$, оттитровывают остаток вспомогательного реагента титрантом R:

$D(\text{остаток}) + R \rightarrow P$, измеряют соответствующий объем титранта $V_1(R)$.

2-ая стадия. Титруют то же количество вспомогательного реагента D, которое было взято на первой стадии, но без добавления определяемого вещества:

$D(\text{избыток}) + R \rightarrow P$, измеряют объем титранта $V_2(R)$.

Вычисление массы определяемого вещества проводят по формулам, аналогичным (2.9) или (2.10), где вместо объема титранта, вступившего в реакцию с определяемым веществом, используют разницу объемов, найденных на второй и первой стадиях определения:

$$m(X) = C\left(\frac{1}{Z_R}R\right) \cdot [V_2(R) - V_1(R)] \cdot M\left(\frac{1}{Z_X}X\right) \cdot 10^{-3} \quad \text{или} \quad (2.11)$$

$$m(X) = C\left(\frac{1}{Z_R}R\right) \cdot [V_2(R) - V_1(R)] \cdot M\left(\frac{1}{Z_X}X\right) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}}} \quad (2.12)$$

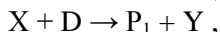
Если концентрация вспомогательного вещества известна, то титрование проводят только по первой стадии, а расчеты ведут по формулам

$$m(X) = \left[C\left(\frac{1}{z_D}\right) \cdot V(D) - C\left(\frac{1}{z_R}\right) \cdot V_1(R) \right] \cdot M\left(\frac{1}{z_X}\right) \cdot 10^{-3} \quad (2.13)$$

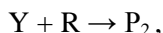
$$m(X) = \left[C\left(\frac{1}{z_D}\right) \cdot V(D) - C\left(\frac{1}{z_R}\right) \cdot V_1(R) \right] \cdot M\left(\frac{1}{z_X}\right) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}}}, \quad (2.14)$$

где $C\left(\frac{1}{z_D}\right)$ - молярная концентрация эквивалента вспомогательного реагента (моль/л); $V(D)$ - объем вспомогательного реагента, взятый для определения (мл); $V_1(R)$ - объем титранта, пошедший на титрование остатка вспомогательного реагента (мл).

3. *Титрование по заместителю* применяют, когда нет подходящей реакции или индикатора для прямого титрования. В этом случае к определяемому веществу X добавляют вспомогательный реагент D, с которым определяемое вещество образует эквивалентное количество нового соединения, называемого заместителем Y:



образовавшийся заместитель оттитровывают раствором титранта:



где P_1 и P_2 - продукты химических реакций.

Измеряют объем титранта, вступившего в реакцию с заместителем $V(R)$.

Поскольку выполняется закон эквивалентных соотношений $n\left(\frac{1}{z_X}\right) X = n\left(\frac{1}{z_Y}\right) Y = n\left(\frac{1}{z_R}\right) R$, то массу анализируемого вещества рассчитывают, как и в методе прямого титрования по формулам (2.9) или (2.10).

2.5. Протолитические (кисотно-основные) равновесия

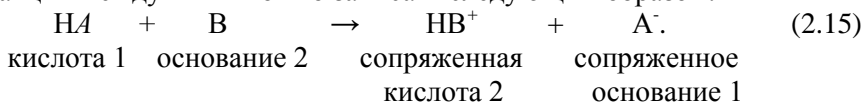
1. *Теория Аррениуса* была создана в конце XIX века. Согласно теории Аррениуса кислотой является электронейтральное вещество, которое при растворении диссоциирует с образованием иона водорода

H^+ , а основанием – вещество, которое диссоциирует с образованием гидроксид-иона OH^- .

2. Теория Бренстеда и Лоури была разработана в 1923 году. В соответствии с ней кислота – вещество, способное отдавать протон, а основание – вещество, способное принимать протон.

3. Теория Льюиса была также создана в 1923 году. Согласно теории Льюиса кислота – вещество, являющееся акцептором электронов, основание – донором электронов, а кислотно-основное взаимодействие сводится к образованию донорно-акцепторной связи. Данная теория применяется для объяснения механизмов органических реакций.

Применительно к аналитической химии удобнее всего использовать теорию Бренстеда-Лоури. Обозначим кислоту, способную отдавать протон, как HA , основание – как B , уравнение реакции между ними можно записать следующим образом:



Данное уравнение показывает, что кислота и основание взаимосвязаны: каждой кислоте соответствует сопряженное основание, образующееся при отщеплении протона, а каждому основанию – своя кислота, образующаяся в результате присоединения протона.

Сопряженную кислотно-основную пару называют протолитической парой. Примеры протолитических пар: 1) $HA - A^-$; 2) $BH^+ - B$. Кислоту и основание протолитической пары называют протолитами. Примеры протолитических пар представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

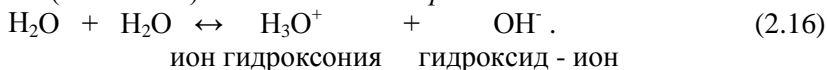
Примеры протолитических пар

Кислота	Основание	Протолитическая пара
HCl	Cl^-	$HCl - Cl^-$
HNO_3	NO_3^-	$HNO_3 - NO_3^-$
CH_3COOH	CH_3COO^-	$CH_3COOH - CH_3COO^-$
H_2O	OH^-	$H_2O - OH^-$
H_3O^+	H_2O	$H_3O^+ - H_2O$
NH_4^+	NH_3	$NH_4^+ - NH_3$
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$H_3PO_4 - H_2PO_4^-$
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$HPO_4^{2-} - PO_4^{3-}$

Из приведенных примеров видно, что протонодонорными свойствами обладают как молекулы, так и ионы.

Некоторые соединения могут проявлять как свойства кислот, так и свойства оснований; их называют *амфипротными соединениями* или *амфолитами*. Типичным представителем амфолитов является вода.

Протолитическая реакция между двумя молекулами амфипротного растворителя, одна из которых проявляет протонодонорные свойства (кислота), а другая – протонакцепторные свойства (основание) называется *автопротолизом*:



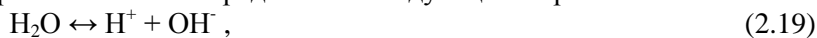
Выражение для константы равновесия автопротолиза воды будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad \text{или} \quad K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (2.17)$$

При постоянной температуре $a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$, поэтому произведение $K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2$ тоже является постоянной величиной и называется константой автопротолиза воды или ионным произведением воды и обозначается $K_{\text{H}_2\text{O}}$ или K_{w}

$$K_{\text{w}} = K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (2.18)$$

Для упрощения записи примем $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{H}^+}$, тогда процесс автопротолиза можно представить следующим образом:



откуда

$$K_{\text{w}} = K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}, \quad (2.20)$$

где $K_{\text{w}} = 10^{-14}$ – табличная величина при 25°C.

Исходя из уравнения (2.20) и значения K_{w} получим, что при 25°C в водном растворе $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л (среда нейтральная). Если $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л – среда кислая; при $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л – среда щелочная.

Поскольку концентрация протонов (правильнее – ионов гидроксония) в абсолютных единицах очень мала, на практике пользуются величиной pH – водородным показателем

$$pH = -\lg a_{H^+} \text{ (точнее: } pH = -\lg a_{H_3O^+} \text{)}. \quad (2.21)$$

В упрощенной форме $pH = -\lg[H^+]$; $pOH = -\lg[OH^-]$.

Если выражение (2.20) прологарифмировать с отрицательным знаком, то получим

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = 14 \text{ или } pH + pOH = 14. \quad (2.22)$$

Из уравнения (2.22) следует, что в водном растворе при $25^\circ C$ в нейтральной среде $pH = pOH = 7$; если среда щелочная, то $pH > 7$; в кислой среде $pH < 7$.

Кислоты (НА) и основания (ВОН) в водных растворах способны диссоциировать на ионы:



В зависимости от способности к диссоциации различают сильные и слабые кислоты (основания).

Сильные кислоты и основания диссоциируют в растворах практически полностью, т.е. приведенные выше равновесия смещены вправо. В качестве примеров сильных кислот можно привести HCl , HNO_3 , $HClO_4$; а сильных оснований: $NaOH$, KOH .

Слабые кислоты (основания) диссоциируют частично, т.е. в растворе устанавливается равновесие, которое можно охарактеризовать соответствующей константой диссоциации (ионизации) кислоты – K_A или основания – K_B

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}; \quad K_B = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}. \quad (2.25)$$

Чем больше константа диссоциации, тем сильнее проявляются свойства кислоты или основания.

$pK_A = -\lg K_A$ ($pK_B = -\lg K_B$) – показатель силы кислоты (основания): чем больше pK_A (pK_B), тем слабее кислота (основание).

Для сопряженных протолитических пар существует однозначная взаимосвязь их кислотно-основных свойств.

Рассмотрим равновесие диссоциации протолитической пары (2.23), обозначив A^- как B – сопряженное основание



В данном случае константу диссоциации можно представить в виде
$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [B]}{[HA]} . \quad (2.27)$$

С другой стороны, в процессе диссоциации основания (уравнение (2.24)) сопряженную кислоту BH^+ обозначим через HA :



откуда константа диссоциации основания равна:

$$K_B = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[B]} . \quad (2.29)$$

Вычислив произведение выражений (2.27) и (2.29), получим
$$K_A \cdot K_B = 10^{-14} . \quad (2.30)$$

Прологарифмируем выражение (2.30) с обратным знаком:

$$- \lg K_A - \lg K_B = 14 \quad \text{или} \quad pK_A + pK_B = 14. \quad (2.31)$$

Данное уравнение позволяет определять силу кислоты или основания с помощью одной из констант. Чем больше pK_A , тем слабее кислота и тем сильнее сопряженное с ним основание.

2.6. Вычисление pH растворов сильных кислот и оснований

В водном растворе сильной кислоты имеет место равновесие (2.23): $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$.

С целью упрощения записей введем следующие обозначения: $C(HA)$ – общая концентрация кислоты, $C(H^+)$ – общая концентрация протонов, $[H^+]$ – равновесная концентрация протонов (моль/л).

Так как кислота сильная, и она практически полностью диссоциирует в растворе, то

$$C(H^+) = [H^+] = C(HA). \quad (2.32)$$

Следовательно, **pH раствора сильной кислоты** можно вычислить по формуле

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C(HA), \quad \text{т.е.} \quad pH = -\lg C(HA). \quad (2.33)$$

Проведя аналогичные рассуждения **для сильных оснований**, полностью диссоциирующих в водных растворах по уравнению (2.24), получим:

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C(B), \quad \text{т.е.} \quad pOH = -\lg C(B). \quad (2.34)$$

Учитывая, что $pH = 14 - pOH$, получим:

$$pH = 14 + \lg C(B). \quad (2.35)$$

Пример 2.1. Рассчитайте pH водного раствора азотной кислоты, если молярная концентрация ее равна $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Дано: $C(\text{HNO}_3) = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Решение: Азотная кислота - сильный электролит, в водном растворе диссоциирует практически полностью $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$. $[\text{H}^+] = C(\text{HNO}_3)$, при этом pH раствора
Найти: pH = ?	

рассчитывается по формуле $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg C(\text{HNO}_3) = -\lg 5,0 \cdot 10^{-3} = 2,3$.

Ответ: pH = 2,3.

Пример 2.2. Рассчитайте pH водного раствора гидроксида калия KOH, в 50 мл которого содержится 0,035 моль вещества.

Дано: $V_{\text{р-ра}}(\text{KOH}) = 50,0$ мл $n(\text{KOH}) = 0,0350$ моль	Решение: Гидроксид калия - сильный электролит, в водном растворе диссоциирует практически полностью $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$, поэтому $[\text{OH}^-] = C(\text{KOH})$.
Найти: pH = ?	

Молярную концентрацию раствора KOH можно рассчитать по формуле $C(\text{KOH}) = \frac{n(\text{KOH})}{V_{\text{р-ра}}(\text{KOH})} = \frac{0,0350 \text{ моль}}{0,0500 \text{ л}} = 0,700 \text{ моль/л}$.

Соответственно, pH в растворах сильных оснований:

$\text{pH} = 14,0 - \text{pOH} = 14,0 + \lg[\text{OH}^-] = 14,0 + \lg C(\text{KOH}) = 14,0 + \lg 0,700 = 14,0 - 0,150 = 13,85$.

Ответ: pH = 13,85.

Пример 2.3. Рассчитайте молярную концентрацию водного раствора хлороводородной кислоты HCl с pH = 2.

Дано: pH = 2	Решение: Хлороводородная кислота - сильный электролит, в водном растворе диссоциирует практически полностью $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, $[\text{H}^+] = C(\text{HCl})$.
Найти: $[\text{H}^+] = ?$	

pH раствора сильной кислоты рассчитывается по формуле

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C(\text{HCl})$, отсюда молярная концентрация раствора кислоты $C(\text{HCl}) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ моль/л} = 0,01 \text{ моль/л}$.

Ответ: $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ моль/л}$.

2.7. Вычисление pH растворов слабых кислот и оснований

Пусть HA – слабая кислота, которая диссоциирует в водном растворе частично. При этом устанавливается равновесие, которое характеризуется соответствующей константой диссоциации – K_A :



Обозначим общую концентрацию слабой кислоты $C(HA)$, а равновесную концентрацию ионов водорода через x (для более точных расчетов следует использовать активную концентрацию a_{H^+}). Так как в результате диссоциации образуется столько же анионов кислотного остатка, сколько и ионов водорода, то $x = [H^+] = [A^-]$. Подставим соответствующие обозначения в формулу, отвечающую константе диссоциации слабой кислоты:

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{x \cdot x}{C(HA) - x} \quad (2.37)$$

Поскольку $C(HA) \gg x$, то $C(HA) - x \approx C(HA)$, тогда уравнение (2.34) можно упростить и представить в виде

$$K_A = \frac{x^2}{C(HA)}, \quad (2.38)$$

из которого

$$x = [H^+] = \sqrt{K_A \cdot C(HA)}. \quad (2.39)$$

При отрицательном логарифмировании выражения (2.39) получим уравнение для вычисления **pH в растворах слабых кислот**

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \lg C(HA). \quad (2.40)$$

Проведя аналогичные рассуждения **для слабого основания** с общей концентрацией $C(BOH)$, получим

$$pOH = \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} \lg C(BOH). \quad (2.41)$$

$$\text{Поскольку } pH = 14 - pOH, \text{ то } pH = 14 - \frac{1}{2} pK_B + \frac{1}{2} \lg C(BOH). \quad (2.42)$$

Пример 2.4. Рассчитайте pH водного раствора уксусной кислоты с $C(CH_3COOH) = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Дано: $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	Решение: Уксусная кислота CH_3COOH - слабый электролит, в водном растворе диссоциирует частично:
Найти: $\text{pH} = ?$	$\text{CH}_3\text{COOH} \xrightleftharpoons{K_A} \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-.$

pH водного раствора слабой кислоты рассчитывается по формуле (2.40)

$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \lg C(\text{HA})$. По справочнику (прил. Г) найдем значение константы ионизации уксусной кислоты: $K_A = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Подставим значения K_A и $C(\text{CH}_3\text{COOH})$ в расчетную формулу

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg 1,8 \cdot 10^{-5} - \frac{1}{2} \lg 4,5 \cdot 10^{-4} = 4,0.$$

Ответ: $\text{pH} = 4,0$.

Пример 2.5. Вычислите pH водного раствора аммиака, имеющего концентрацию $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Дано: $C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Решение: Аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - слабое основание, в водном растворе диссоциирует частично:
Найти: $\text{pH} = ?$	

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_B} \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-.$$
 pH в растворах слабых оснований рассчитывается по формуле (2.42) $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \lg C(\text{BOH})$. По справочнику найдем показатель константы ионизации аммиака $\text{p}K_B = 4,76$. Подставим значения K_B и $C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ в расчетную формулу

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \lg C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \lg 1,00 \cdot 10^{-3} = 10,1.$$

Ответ: $\text{pH} = 10,1$.

Пример 2.6. Рассчитайте молярную концентрацию азотистой кислоты, если водный раствор HNO_2 имеет $\text{pH} = 4,00$.

Дано: $\text{pH} = 4,00$	Решение: Азотистая кислота - слабый электролит, в водном растворе диссоциирует частично:
Найти: $C(\text{HNO}_2) = ?$	

$\text{HNO}_2 \xrightleftharpoons{K_A} \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$
 pH водного раствора слабой кислоты рассчитывается по формуле (2.40)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \lg C(\text{HA}).$$

По условию задачи известно, что $\text{pH} = 4,00$.

По справочнику (прил. Г) найдем показатель константы ионизации азотистой кислоты $\text{pK}_A = 3,29$. В формуле (2.40) осталась одна неизвестная величина, которую можно рассчитать:
 $\lg C(\text{HNO}_2) = \text{pK}_A - 2\text{pH} = 3,29 - 2 \cdot 4,0 = -4,71$.

Соответственно, $C(\text{HNO}_2) = 10^{-4,71} = 1,95 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Ответ: $C(\text{HNO}_2) = 1,95 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2.8. Вычисление pH буферных растворов

Буферные растворы – растворы, сохраняющие постоянное значение pH при добавлении к ним растворов кислот и оснований. В качестве буферных растворов обычно используют растворы слабых кислот и их солей или слабых оснований и их солей, т.е. слабых кислот и сопряженных оснований или слабых оснований и сопряженных кислот, например:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ – ацетатный буферный раствор;

$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$

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

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$

} фосфатные буферные растворы;

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – аммиачный буферный раствор.

Величина pH буферного раствора, образованного слабой кислотой и ее солью рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \text{pK}_A - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}} \quad (2.43)$$

Аналогично величина pOH и pH буферного раствора, образованного слабым основанием и его солью, рассчитываются по формулам

$$\text{pOH} = \text{pK}_B - \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}, \quad (2.44)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_B + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}. \quad (2.45)$$

Пример 2.7. Вычислите значение pH буферного раствора, в 1 л которого содержится 0,10 моль уксусной кислоты и 0,010 моль ацетата натрия.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}} = 1,0 \text{ л}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,10 \text{ моль}$$

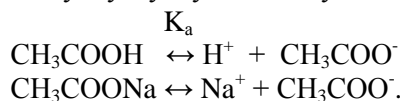
$$n(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,010 \text{ моль}$$

Найти:

$$\text{pH} = ?$$

Решение:

В растворе находится ацетатный буферный раствор, который содержит слабую уксусную кислоту и ее соль:



Значение pH для кислого буферного раствора рассчитывается по формуле (2.43) $\text{pH} = \text{pK}_A - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}} = \text{pK}_A - \lg \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COONa})}$

Рассчитаем молярную концентрацию кислоты в растворе:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,10 \text{ моль}}{1,0 \text{ л}} = 0,10 \text{ моль/л.}$$

Аналогично рассчитаем молярную концентрацию CH_3COONa :

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COONa})}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,010 \text{ моль}}{1,0 \text{ л}} = 0,010 \text{ моль/л.}$$

Подставим полученные значения в расчетную формулу

$$\text{pH} = 4,8 - \lg \frac{0,10}{0,010} = 3,8.$$

Ответ: pH = 3,8.

Пример 2.8. Рассчитайте pH буферного раствора, который приготовили путем смешивания 150 мл раствора, содержащего 0,350 моль аммиака и 200 мл раствора, содержащего $5,00 \cdot 10^{-2}$ моль нитрата аммония.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 150 \text{ мл}$$

$$n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,350 \text{ моль}$$

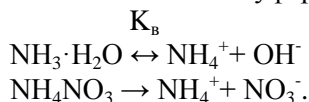
$$V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 200 \text{ мл}$$

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

Найти: pH = ?

Решение:

В результате смешивания слабого основания (аммиака) и его соли (нитрата аммония) в растворе образуется аммиачный буферный раствор:



Значение pH для щелочного буферного раствора рассчитывается по формуле (2.45)

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_B + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}} = 14 - \text{pK}_B + \lg \frac{C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{C(\text{NH}_4\text{NO}_3)}.$$

По справочнику найдем показатель константы ионизации аммиака $\text{pK}_B = 4,76$.

Молярная концентрация аммиака в приготовленном растворе:

$$C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = \frac{0,350 \text{ моль}}{0,150 \text{ л} + 0,200 \text{ л}} = 1,00 \text{ моль/л}.$$

Молярная концентрация нитрата аммония в приготовленном буферном растворе:

$$C(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{n(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = \frac{5,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль}}{0,150 \text{ л} + 0,200 \text{ л}} = 0,143 \text{ моль/л}.$$

Подставим полученные значения в формулу для расчета pH

$$\text{pH} = 14,0 - 4,76 + \lg \frac{1,00 \text{ моль/л}}{0,143 \text{ моль/л}} = 10,1.$$

Ответ: $\text{pH} = 10,1$.

Пример 2.9. Рассчитайте pH раствора, полученного добавлением 40 мл 0,075 М раствора гидроксида калия к 20 мл 0,25 М раствора муравьиной кислоты.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{KOH}) = 40 \text{ мл}$$

$$C(\text{KOH}) = 0,075 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{НСООН}) = 20 \text{ мл}$$

$$C(\text{НСООН}) = 0,25 \text{ моль/л}$$

Найти:

$$\text{pH} = ?$$

Решение:

При смешивании двух растворов происходит взаимодействие между кислотой и основанием по уравнению $\text{НСООН} + \text{KOH} \rightarrow \text{НСОOK} + \text{H}_2\text{O}$.

Количество муравьиной кислоты в исходном растворе:

$$n_{\text{исх.}}(\text{НСООН}) = C(\text{НСООН}) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{НСООН}) = 0,25 \text{ моль/л} \cdot 0,020 \text{ л} = 0,0050 \text{ моль}.$$

Количество добавленного гидроксида калия в растворе:

$$n(\text{KOH}) = C(\text{KOH}) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{KOH}) = 0,075 \text{ моль/л} \cdot 0,040 \text{ л} = 0,0030 \text{ моль}.$$

Поскольку $n(\text{HCOOH}) > n(\text{KOH})$, то кислота находится в растворе в избытке: часть ее прореагировала с эквивалентным количеством KOH , при этом образовалось эквивалентное количество соли – формиата калия $n(\text{HCOOK}) = n(\text{KOH}) = 0,0030$ моль.

Соответственно, количество непрореагировавшей кислоты, оставшееся в растворе: $n_{\text{ост.}}(\text{HCOOH}) = n_{\text{исх.}}(\text{HCOOH}) - n(\text{HCOOK}) = (0,0050 - 0,0030)$ моль $= 0,0020$ моль.

После окончания реакции в растворе будет содержаться соль – формиат калия и непрореагировавшая муравьиная кислота, то есть образуется формиатный буфер. pH кислых буферных растворов рассчитывается по формуле (2.43)

$$\text{pH} = \text{pK}_A - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}} = \text{pK}_A - \lg \frac{C(\text{HCOOH})}{C(\text{HCOOK})}.$$

По справочнику (прил. Г) найдем показатель константы ионизации муравьиной кислоты $\text{pK}_A = 3,8$.

Рассчитаем молярную концентрацию муравьиной кислоты в полученном растворе:

$$C(\text{HCOOH}) = \frac{n_{\text{ост.}}(\text{HCOOH})}{V_{\text{р-ра}}(\text{HCOOH}) + V_{\text{р-ра}}(\text{KOH})} = \frac{0,0020 \text{ моль}}{0,040 \text{ л} + 0,020 \text{ л}} = 0,033 \text{ моль/л}.$$

Молярная концентрация формиата калия в буферном растворе:

$$C(\text{HCOOK}) = \frac{n(\text{HCOOK})}{V_{\text{р-ра}}(\text{HCOOH}) + V_{\text{р-ра}}(\text{KOH})} = \frac{0,0030 \text{ моль}}{0,040 \text{ л} + 0,020 \text{ л}} = 0,050 \text{ моль/л}.$$

После подстановки данных в формулу (2.43), получим

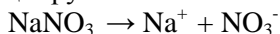
$$\text{pH} = 3,8 - \lg \frac{0,033}{0,050} = 4,0.$$

Ответ: $\text{pH} = 4,0$.

2.9. Гидролиз солей. Константа гидролиза и степень гидролиза. Вычисление pH в растворах гидролизующихся солей

Гидролиз – процесс взаимодействия ионов растворенного вещества с молекулами воды, а точнее – с протонами или гидроксильными группами нейтральных (непродиссоциированных) молекул воды, в результате которого образуются новые малодиссоциирующие вещества. В основном в водных растворах

гидролизу подвергаются соли, содержащие катионы слабых оснований или анионы слабых кислот, в результате чего и образуются слабые основания или слабые кислоты. Соли, одновременно содержащие катионы сильных оснований и анионы сильных кислот, в водных растворах практически не гидролизуются. Так, к примеру, соль нитрат натрия NaNO_3 , являясь сильным электролитом, в водном растворе диссоциирует на катион натрия и нитрат-анион:



Na^+ - катион сильного основания (NaOH), NO_3^- - анион сильной кислоты. Указанные ионы в водных растворах не гидролизуются.

Рассмотрим три основных случая гидролиза:

1) Соль, образованная катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, например, NaCN (цианид натрия). Данная соль, являясь сильным электролитом, в водном растворе диссоциирует на ионы $\text{NaCN} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^-$

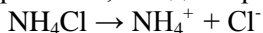
Na^+ - катион сильного основания, в водном растворе не гидролизуются. В данном случае гидролизу подвергается цианид-анион CN^- , который является анионом слабой циановодородной кислоты HCN :



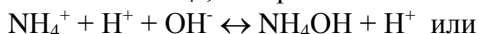
или $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ (молекулярное уравнение).

В результате процесса гидролиза образуется слабая циановодородная кислота HCN , при этом в растворе накапливаются гидроксильные группы OH^- , обуславливающие щелочную реакцию среды.

2) Соль, образованная катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, например, NH_4Cl . Данная соль, являясь сильным электролитом, в водном растворе диссоциирует на ионы:

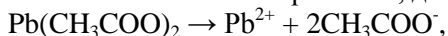


Хлорид-анион Cl^- , являясь анионом сильной кислоты, в водном растворе не гидролизуются. В данном случае гидролизу подвергается катион аммония NH_4^+ , который является катионом слабого основания:

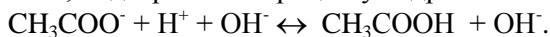


В результате процесса гидролиза образуется слабое основание - NH_4OH , при этом в растворе накапливаются протоны H^+ , обуславливающие кислую реакцию среды.

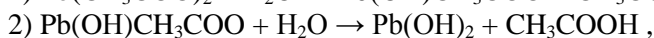
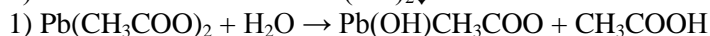
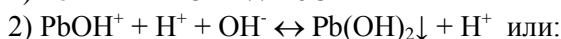
3) Соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, например, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В водном растворе данная соль, являясь сильным электролитом, диссоциирует на ионы:



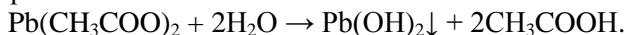
из которых катион свинца Pb^{2+} , являясь катионом слабого основания $\text{Pb}(\text{OH})_2$, а ацетат-анион – анионом слабой уксусной кислоты CH_3COOH , подвергаются процессу гидролиза:



При этом гидролиз катиона свинца протекает в две стадии:



суммарно:



В данном случае образуются слабое основание – гидроксид свинца и слабая уксусная кислота, в растворе одновременно накапливаются как протоны H^+ , так и гидроксильные группы OH^- . Реакция среды зависит от силы образующихся в процессе гидролиза кислоты и основания, оценивающейся величиной константы кислотности K_A или основности K_B соответственно. В том случае, если $K_A \approx K_B$, катион и анион подвергаются гидролизу практически в равной степени, и реакция среды будет нейтральной. При $K_A > K_B$ катион соли гидролизует в большей степени по сравнению с анионом, что обуславливает большую концентрацию протонов H^+ в растворе и, как следствие, кислую реакцию среды. Если $K_A < K_B$, то преимущественно гидролизует анион, в растворе преобладают гидроксильные группы OH^- , и реакция среды будет щелочной.

В растворах солей, подвергающихся процессу гидролиза, являющегося обратимым, устанавливается гидролитическое равновесие, которое описывается константой гидролитического равновесия или константой гидролиза K_h . Для соли, образованной анионом слабой кислоты и катионом сильного основания, константа гидролиза выражается следующим образом:



$$K_h = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_A}, \quad (2.47)$$

где $K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$ - ионное произведение воды,

$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]}$ - константа диссоциации кислоты.

Из данного выражения следует, что чем слабее кислота (т.е. чем меньше K_A), тем больше константа гидролиза ее соли.

Для соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, константа гидролиза выражается следующим образом:



$$K_h = \frac{[H^+] \cdot [KatOH]}{[Kat^+] \cdot [H_2O]} = \frac{K_{H_2O}}{K_B}, \quad (2.49)$$

где

$K_B = \frac{[Kat^+] \cdot [OH^-]}{[KatOH]}$ - константа диссоциации основания.

Из данного выражения следует, что чем слабее основание (т.е. чем меньше K_B), тем больше константа гидролиза его соли.

Доля частиц растворенного вещества, подвергшегося процессу гидролиза, называется степенью гидролиза h . Степень гидролиза выражается как отношение числа прогидролизовавшихся ионов (частиц) растворенного вещества - n_h к общему числу исходных ионов (частиц) растворенного вещества - $n_{исх}$:

$$h = \frac{n_h}{n_{исх}} \quad (2.50)$$

или:

$$h = \frac{n_h}{n_{исх}} \cdot 100 \% \quad (2.51)$$

Данная величина связана с константой гидролиза уравнением

$$K_h = \frac{h^2 \cdot C}{1 - h}, \quad (2.52)$$

где C – концентрация растворенного вещества (в моль/л).

В большинстве случаев доля растворенного вещества, подвергшегося процессу гидролиза и, следовательно, концентрация продуктов гидролиза, очень незначительна, т.е. $h \ll 1$, и данной величиной можно пренебречь. В соответствии с этим уравнение связи

между константой и степенью гидролиза (формула (2.52)) преобразуется в

$$K_h = h^2 \cdot C, \quad (2.53)$$

отсюда $h = \sqrt{\frac{K_h}{C}}. \quad (2.54)$

Из данного выражения следует, что степень гидролиза растворенного вещества увеличивается с уменьшением его концентрации, т.е. при разбавлении раствора гидролизующегося вещества степень его гидролиза возрастает.

Как уже было отмечено ранее, раствор гидролизующегося вещества имеет определенную реакцию среды, которую количественно можно описать с помощью величины рН среды. Для вещества, в водном растворе которого гидролизуется анион (соль, содержащая катион сильного основания и анион слабой кислоты), рН среды рассчитывается в соответствии с уравнением

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \cdot \lg K_A + \frac{1}{2} \cdot \lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot pK_A - \frac{1}{2} pC_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot (pK_A - pC_{\text{соли}}) \quad (2.55)$$

где pK_{HA} – показатель константы кислотности слабой кислоты, $C_{\text{соли}}$ – исходная концентрация анионов слабой кислоты в растворе, $pC_{\text{соли}}$ – показатель концентрации анионов слабой кислоты в растворе ($pC_{\text{соли}} = -\lg C_{\text{соли}}$).

Для вещества, в водном растворе которого гидролизуется катион (соль, образованная катионом слабого основания и анионом сильной кислоты), рН среды рассчитывается в соответствии с формулой

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot \lg K_B - \frac{1}{2} \cdot \lg C_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot pK_B + \frac{1}{2} \cdot pC_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot (pK_B - pC_{\text{соли}}), \quad (2.56)$$

где pK_B – показатель константы основности слабого основания.

Для вещества, в водном растворе которого гидролизуются и катион, и анион (соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты), рН среды рассчитывается по формуле

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (\lg K_w - \lg K_{HA} + \lg K_B) = \frac{1}{2} \cdot (pK_w + pK_{HA} - pK_B), \quad (2.57)$$

где pK_w – показатель ионного произведения воды ($pK_w = -\lg K_w$).

Пример 2.10. Вычислите константу и степень гидролиза формиата натрия в водном растворе с молярной концентрацией 0,050 моль/л.

Дано: $C(\text{HCOONa}) = 0,050$ моль/л	Решение: Формиат натрия – соль слабой кислоты и сильного основания, в водном растворе подвергается процессу гидролиза в соответствии с уравнением
Найти: $K_h = ?$, $h = ?$	

$\text{HCOO}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HCOOH} + \text{OH}^-$ или $\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOOH} + \text{NaOH}$.

Поскольку муравьиная кислота является слабой кислотой, по справочнику найдем ее константу диссоциации $K_A = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Константу гидролиза соли можно рассчитать по формуле (2.47)

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_A} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 0,56 \cdot 10^{-10}.$$

Степень гидролиза рассчитаем по формуле (2.54)

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C(\text{HCOONa})}} = \sqrt{\frac{0,56 \cdot 10^{-10}}{0,050}} = 3,3 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ: $K_h = 5,6 \cdot 10^{-11}$; $h = 3,3 \cdot 10^{-5}$.

Пример 2.11. Рассчитайте константу и степень гидролиза нитрата аммония в водном растворе, в 100 мл которого содержится 5,00 г растворенного вещества. Определите pH данного раствора.

Дано: $m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 5,00$ г $V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 100$ мл	Решение: Нитрат аммония является солью слабого основания - NH_4OH и сильной кислоты - HNO_3 . В водном растворе данная соль подвергается процессу гидролиза в соответствии с уравнением
Найти: $K_h = ?$, $h = ?$, $\text{pH} = ?$	

$\text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ или $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_3$.

По справочнику найдем константу диссоциации NH_4OH $K_B = 1,80 \cdot 10^{-5}$ ($\text{p}K_B = 4,75$).

Константу гидролиза соли в данном случае можно рассчитать в

соответствии с формулой (2.49) $K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_B} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,80 \cdot 10^{-5}} = 5,60 \cdot 10^{-10}$.

Степень гидролиза соли можно рассчитать по формуле (2.54)

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C(\text{NH}_4\text{NO}_3)}}.$$

Рассчитаем молярную концентрацию NH_4NO_3 в растворе:

$$C(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{M(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{NO}_3)} =$$

$$= \frac{5,00 \text{ г}}{80,0 \text{ г/моль} \cdot 0,100 \text{ л}} = 0,623 \text{ моль/л.}$$

Используем полученное значение для расчета степени гидролиза:

$$h = \sqrt{\frac{5,60 \cdot 10^{-10}}{0,623}} = 2,99 \cdot 10^{-5}.$$

Вычислим pH в растворе нитрата аммония:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot \text{p}K_{\text{в}} - \frac{1}{2} \cdot \lg C_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,630 = 4,73.$$

Ответ: $K_{\text{h}} = 5,60 \cdot 10^{-10}$; $h = 2,99 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 4,73$.

Пример 2.12. Рассчитайте, как изменится степень гидролиза формиата калия в водном растворе, в 1,0 л которого содержится 0,35 моль растворенного вещества, при разбавлении данного раствора в 1,5 раза.

Дано:

$$n(\text{НСООК}) = 0,35 \text{ моль}$$

$$V_{\text{1р-ра}}(\text{НСООК}) = 1,0 \text{ л}$$

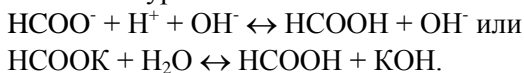
$$V_{\text{2р-ра}}(\text{НСООК}) = 1,5 \text{ л}$$

Найти:

$$\frac{h_2}{h_1} = ?$$

Решение:

Формиат калия – соль слабой кислоты и сильного основания, в водном растворе подвергается процессу гидролиза в соответствии с уравнением



Степень гидролиза соли в исходном растворе рассчитаем по формуле

$$(2.54) \quad h_1 = \sqrt{\frac{K_{\text{h}}}{C_1(\text{НСООК})}}, \text{ где } K_{\text{h}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{НА}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= 0,56 \cdot 10^{-10}.$$

Рассчитаем молярную концентрацию исходного раствора формиата

$$\text{калия: } C_1(\text{НСООК}) = \frac{n(\text{НСООК})}{V_{\text{1р-ра}}(\text{НСООК})} = \frac{0,35 \text{ моль}}{1,0 \text{ л}} =$$

$$= 0,35 \text{ моль/л.}$$

После подстановки значений в формулу (2.54) найдем степень

$$\text{гидролиза соли в исходном растворе: } h_1 = \sqrt{\frac{0,56 \cdot 10^{-10}}{0,35}} = 1,3 \cdot 10^{-5}.$$

После разбавления раствора формиата калия его объем увеличится в 1,5 раза: $V_{2p-ра}(\text{HCOOK}) = V_{1p-ра}(\text{HCOOK}) \cdot 1,5 = 1,0 \text{ л} \cdot 1,5 = 1,5 \text{ л}$.

Соответственно концентрация формиата калия в разбавленном растворе уменьшится в 1,5 раза:

$$C_2(\text{HCOOK}) = \frac{n(\text{HCOOK})}{V_{2p-ра}(\text{HCOOK})} = \frac{0,35 \text{ моль}}{1,5 \text{ л}} = 0,23 \text{ моль/л.}$$

Степень гидролиза формиата калия в растворе после разбавления:

$$h_2 = \sqrt{\frac{K_h}{C_2(\text{HCOOK})}} = \sqrt{\frac{0,56 \cdot 10^{-10}}{0,23}} = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

Вычислим отношение h_2 к h_1 : $\frac{h_2}{h_1} = \frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{1,3 \cdot 10^{-5}} = 1,2$.

Ответ: при разбавлении раствора формиата калия в 1,5 раза степень его гидролиза увеличится в 1,2 раза.

2.10. Вычисление рН в процессе кислотно-основного титрования.

Построение и анализ кривых титрования. Выбор индикатора.

Вычисление результатов кислотно-основного титрования

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях кислотно-основного взаимодействия между определяемым веществом и титрантом. В качестве титрантов обычно используют растворы сильных кислот и оснований. С их помощью можно определять массу и концентрацию как сильных, так и слабых кислот и оснований, а также некоторых солей.

В общем случае реакции, протекающие между кислотой и основанием, можно описать в упрощенном виде уравнением:



а процесс титрования представить графически в виде кривых титрования (см. рис. 2.1).

Построение кривых кислотно-основного титрования позволяет подобрать оптимальные условия для определения конкретного вещества и осуществить правильный выбор подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности.

2.10.1. Титрование сильных кислот растворами сильных оснований.

Построим кривую титрования раствора сильной кислоты НА раствором сильного основания ВОН.

Для построения кривой необходимо рассчитать значения рН и степени оттитровывания τ (характеризует долю количества прореагировавшего вещества по отношению к исходному).

$$\text{Зададимся условием: } C\left(\frac{1}{z_2}\text{НА}\right) = C\left(\frac{1}{z_1}\text{ВОН}\right) = C_0.$$

Степень оттитровывания при заданных условиях рассчитывается по формуле (2.1):

$$\tau = \frac{n\left(\frac{1}{z_1}\text{ВОН}\right)}{n\left(\frac{1}{z_2}\text{НА}\right)} = \frac{C\left(\frac{1}{z_1}\text{ВОН}\right) \cdot V(\text{ВОН})}{C\left(\frac{1}{z_2}\text{НА}\right) \cdot V(\text{НА})} = \frac{V(\text{ВОН})}{V(\text{НА})}, \quad (2.58)$$

где $C\left(\frac{1}{z_2}\text{НА}\right)$ и $C\left(\frac{1}{z_1}\text{ВОН}\right)$ – молярные концентрации эквивалента титруемого раствора и титранта, соответственно (моль/л); $V(\text{НА})$ и $V(\text{ВОН})$ – объемы титруемого раствора и титранта (мл).

Для построения кривой титрования следует провести расчет значений рН в области: 1) до точки эквивалентности ($\tau < 1$); 2) в точке эквивалентности ($\tau = 1$); 3) после точки эквивалентности ($\tau > 1$).

1) При $\tau < 1$ для сильной кислоты $\text{pH} = -\lg C(\text{НА})$.

Если обозначим начальную концентрацию кислоты через C_0 , то в результате химической реакции в растворе останется избыточное количество сильной кислоты с концентрацией

$$C(\text{НА}) = C_0 - C_0 \cdot \tau \quad \text{или} \quad C(\text{НА}) = C_0 \cdot (1 - \tau)$$

осталось было оттитровали

Тогда формула, по которой можно рассчитать любую точку на кривой титрования до достижения точки эквивалентности, будет иметь вид $\text{pH} = -\lg C_0 \cdot (1 - \tau)$. (2.59)

2) При $\tau = 1$ будет достигнута точка эквивалентности.

В этом случае ионы водорода присутствуют в растворе только за счет диссоциации молекул воды. Из ионного произведения воды:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7. \quad (2.60)$$

Точка эквивалентности совпадает с точкой нейтрализации (нейтральности раствора) $\text{pH}_{\text{т.э.}} = 7$.

3) При $\tau > 1$ НА полностью вступила в реакцию, поэтому pH раствора определяется добавленным избытком сильного основания (титранта).

Для сильного основания

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \lg C(\text{BOH}) = 14 + \lg C(\text{BOH}).$$

$$\text{Поскольку } C(\text{BOH}) = \underbrace{C_0 \cdot \tau}_{\text{избыток}} - \underbrace{C_0}_{\text{добавлено}} = C_0 \cdot (\tau - 1),$$

формула, по которой можно рассчитать любую точку на кривой титрования после точки эквивалентности будет иметь вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \lg C_0 \cdot (\tau - 1) = 14 + \lg C_0 \cdot (\tau - 1), \quad (2.61)$$

где C_0 – исходная концентрация титранта (BOH).

Используем приведенные выше выражения для построения кривой титрования 10,00 мл хлороводородной кислоты HCl с концентрацией 0,1000 моль/л раствором NaOH той же концентрации. В процессе титрования протекает химическая реакция, описываемая уравнением $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Соответствующие расчеты приведены в таблице 2.3, а кривая титрования представлена на рис. 2.2.

Таблица 2.3

Расчет pH для построения кривой титрования HCl раствором NaOH

$V(\text{NaOH}),$ мл	$\tau = \frac{V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})}$	pH
0	0	$\text{pH} = -\lg C_0(1 - \tau) = -\lg 10^{-1} = \mathbf{1,0}$
5,00	$5,00/10,00 = \mathbf{0,500}$	$\text{pH} = -\lg C_0(1 - \tau) = -\lg(10^{-1} \cdot 0,5) = \mathbf{1,3}$
9,00	$9,00/10,00 = \mathbf{0,900}$	$\text{pH} = -\lg C_0(1 - \tau) = -\lg(10^{-1} \cdot 0,1) = \mathbf{2,0}$
9,90	$9,90/10,00 = \mathbf{0,990}$ (р-р недотитрован на 1,0 %)	$\text{pH} = -\lg C_0(1 - \tau) = -\lg(10^{-1} \cdot 0,01) = \mathbf{3,0}$
9,99	$9,99/10,00 = \mathbf{0,999}$ (р-р недотитрован на 0,1 %)	$\text{pH} = -\lg C_0(1 - \tau) = -\lg(10^{-1} \cdot 0,001) = \mathbf{4,0}$

Окончание табл. 2.3

$V(\text{NaOH}),$ мл	$\tau = \frac{V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})}$	pH
10,00	$10,00/10,00 = \mathbf{1,000}$ (т. эквивалентности)	pH = 7,0
10,01	$10,01/10,00 = \mathbf{1,001}$ (р-р перетитрован на 0,1 %)	$\text{pH} = 14 + \lg C_0(\tau - 1) =$ $= 14 + \lg(10^{-1} \cdot 0,001) =$ $= 14,0 - 4,0 = \mathbf{10,0}$
10,10	$10,10/10,00 = \mathbf{1,010}$ (р-р перетитрован на 1,0 %)	$\text{pH} = 14 + \lg C_0(\tau - 1) =$ $= 14 + \lg(10^{-1} \cdot 0,01) =$ $= 14,0 - 3,0 = \mathbf{11,0}$
11,00	$11,00/10,00 = \mathbf{1,100}$	$\text{pH} = 14 + \lg C_0(\tau - 1) = 14 +$ $+ \lg(10^{-1} \cdot 0,100) = 14,0 - 2,0 = \mathbf{12,0}$
15,00	$15,00/10,00 = \mathbf{1,500}$	$\text{pH} = 14 + \lg C_0(\tau - 1) = 14 +$ $+ \lg(10^{-1} \cdot 0,500) = 14,0 - 1,3 = \mathbf{12,7}$

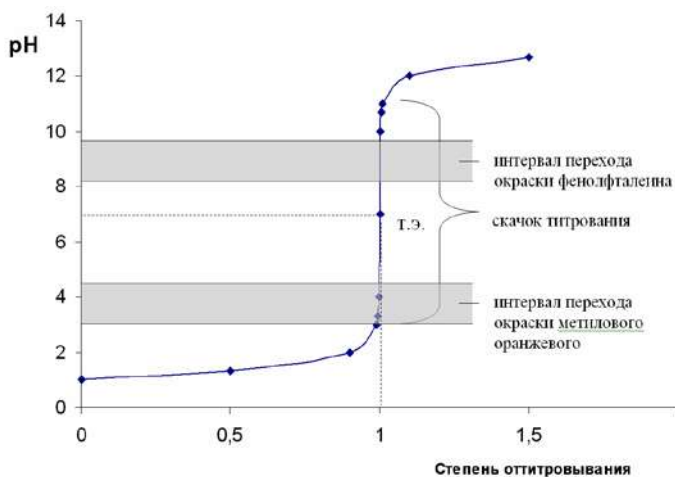


Рис. 2.2. Кривая титрования раствора HCl раствором NaOH

Проведем анализ кривой титрования. Поскольку относительная погрешность титриметрических методов анализа составляет 0,1 %, то область, где раствор будет недотитрован или перетитрован на эту

величину, то есть скачок титрования ΔpH , можно рассчитать по уравнению

$$\Delta pH = pH_{\tau=1,001} - pH_{\tau=0,999} = pK_{H_2O} + \lg(C_0 \cdot 0,001) + \lg(C_0 \cdot 0,001) = pK_{H_2O} - 6 + 2 \lg C_0.$$

$$\text{Для } t^0C = 25^0C \quad \Delta pH = pH_{\tau=1,001} - pH_{\tau=0,999} = 14 + \lg(C_0 \cdot 0,001) + \lg(C_0 \cdot 0,001) = 14 - 6 + 2 \lg C_0.$$

Таким образом, величина скачка на кривой титрования для сильных кислот (оснований) зависит:

- от концентрации титранта и титруемого раствора. Чем меньше C_0 , тем меньше ΔpH и, следовательно, выше погрешность (при $C_0 \leq 10^{-4}$ моль/л на кривой титрования скачок будет отсутствовать, что следует из условия $\Delta pH = 14 - 6 + 2 \lg C_0 = 8 + 2 \lg C_0 = 0$);

- от температуры, поскольку с изменением температуры меняется K_{H_2O} (pK_{H_2O}): при температуре 100^0C $K_{H_2O} = 10^{-12}$; $pK_{H_2O} = 12$.

Чем выше температура, тем меньше ΔpH .

При относительной погрешности 0,1% величина скачка при титровании HCl с концентрацией 0,1000 моль/л децимолярным раствором $NaOH$:

$$\Delta pH = pH_{\tau=1,001} - pH_{\tau=0,999} = 14 + \lg(C_0 \cdot 0,001) + \lg(C_0 \cdot 0,001) = 14 - 4 - 4 = 6.$$

При относительной погрешности 1,0% величина скачка:

$$\Delta pH = pH_{\tau=1,010} - pH_{\tau=0,990} = 14 + \lg(C_0 \cdot 0,01) + \lg(C_0 \cdot 0,01) = 14 - 3 - 3 = 8.$$

Следовательно, для фиксирования конечной точки титрования можно использовать приведенные в таблице прил. Г индикаторы: бромтимоловый синий, метиловый красный, а также фенолфталеин. При необходимости возможно использование и метилового оранжевого.

Аналогичным образом проводят построение и анализ кривых титрования растворов сильных оснований сильными кислотами.

2.10.2. Титрование слабых кислот растворами сильных оснований.

Построим кривую титрования раствора слабой кислоты HA раствором сильного основания BOH .

Для построения кривой необходимо рассчитать значения pH и степени оттитровывания τ .

Зададимся условием: $C(\frac{1}{z_2} \text{HA}) = C(\frac{1}{z_1} \text{BOH}) = C_0$.

Для упрощения расчетов разбавлением растворов в процессе титрования будем пренебрегать, поскольку его влияние на результаты расчетов невелико: $\lg 2 \approx 0,3$. Степень оттитровывания при заданных условиях рассчитывается по формуле (2.1).

Для построения кривой титрования рассчитываем значения pH:

- 1) до начала титрования ($\tau = 0$);
- 2) до точки эквивалентности ($\tau < 1$);
- 3) в точке эквивалентности ($\tau = 1$);
- 4) после точки эквивалентности ($\tau > 1$).

1) При $\tau = 0$ имеем раствор слабой кислоты с концентрацией C_0 , поэтому расчет pH проводится по формуле (2.40)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \lg C_0.$$

2) при $0 < \tau < 1$ в растворе присутствует остаток кислоты, не вступившей в реакцию с сильным основанием (щелочью), и ее соль, образовавшаяся в результате этой реакции, т.е. – буферный раствор, pH которого рассчитывают по формуле (2.43)

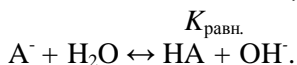
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кисл.}}}.$$

Если в какой-либо точке кривой титрования на данном участке степень оттитровывания составляет τ , то в растворе образуется соль с концентрацией $C_{\text{соли}} = C_0 \cdot \tau$, и остается кислота в концентрации $C_{\text{кисл.}} = C_0 \cdot (1 - \tau)$.

Подставим эти значения в формулу (2.43) и получим расчетную формулу для вычисления pH в этой области:

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \lg \frac{C_0 \cdot \tau}{C_0 \cdot (1 - \tau)} = \text{pK}_A + \lg \frac{\tau}{1 - \tau}. \quad (2.62)$$

3) При $\tau = 1$: в отличие от сильной кислоты имеем соль сильного основания и слабой кислоты, которая подвергается гидролизу:



pH таких растворов вычисляют по формуле (2.55)

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_A + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}},$$

где концентрацию образовавшейся соли без учета разбавления можно принять равной исходной концентрации кислоты $C_{\text{соли}} \approx C_0$, тогда выражение (2.58) можно представить в виде:

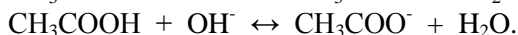
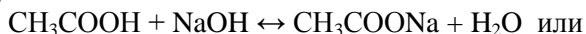
$$\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_A + \frac{1}{2} \lg C_0. \quad (2.63)$$

4) При $\tau > 1$ pH определяется избытком добавленного титранта – сильного основания, то есть данная ветвь кривой совпадает с кривой титрования сильной кислоты (см. формулу (2.61):

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} + \lg C_0 \cdot (\tau - 1) = 14 + \lg C_0 \cdot (\tau - 1).$$

В качестве примера в таблице 2.4 представлен расчет pH для построения кривой титрования 10,00 мл децимолярного раствора CH_3COOH 0,1000 молярным раствором NaOH .

В процессе титрования происходит следующая химическая реакция:



По полученным данным на рис. 2.3 построена соответствующая кривая титрования.

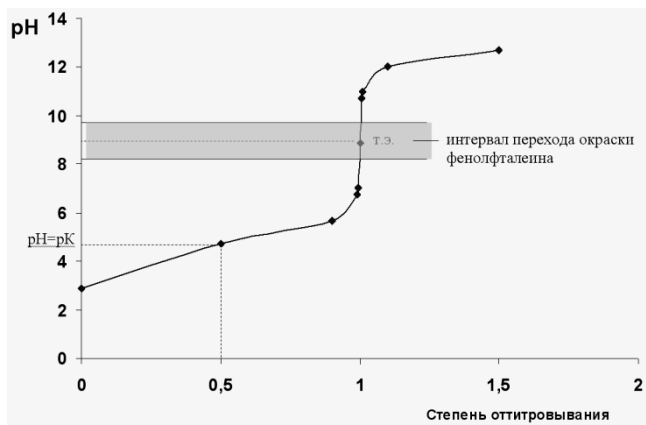


Рис. 2.3. Кривая титрования CH_3COOH раствором NaOH при $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{NaOH}) = 0,1000$ моль/л; $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10,00$ мл

Проведем анализ кривой титрования. При относительной погрешности 0,1% величину скачка титрования ΔpH можно рассчитать по уравнению

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\tau=1,001} - \text{pH}_{\tau=0,999} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} + \lg C_0 - 3 - \text{pK}_A - 3 = \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} - 6 + \lg C_0 - \text{pK}_A.$$

Для $t^0\text{C} = 25^0\text{C}$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\tau=1,001} - \text{pH}_{\tau=0,999} = 14 + \lg C_0 - 3 - \text{pK}_A - 3 = 14 - 6 + \lg C_0 - \text{pK}_A.$$

Таким образом, величина скачка на кривой титрования для слабых кислот (слабых оснований) зависит:

- от концентрации титранта и титруемого раствора - чем меньше C_0 , тем меньше ΔpH ;

- от температуры, поскольку с изменением температуры меняется $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}$) и K_A (pK_A) (так при температуре 100^0C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-12}$; $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} = 12$) - чем выше температура, тем меньше ΔpH ;

- от силы кислоты K_A (и, соответственно, основания K_B) - чем сильнее кислота (основание), тем больше скачок; чем слабее кислота (основание), тем меньше скачок.

При $K \leq 10^{-7}$ ($\text{pK} \geq 7$) на кривой титрования скачок будет отсутствовать, что следует из условия:

$$\Delta \text{pH} = 14 - 6 + \lg C_0 - \text{pK} = 8 + \lg C_0 - \text{pK} = 0 \text{ при } C_0 = 10^{-1} \text{ моль/л.}$$

В целом кривые титрования слабых одноосновных кислот (однокислотных оснований) растворами сильных оснований (кислот) характеризуются небольшим скачком титрования, составляющим обычно 2-3 единицы pH , а также несовпадением точки эквивалентности и точки нейтрализации (нейтральности раствора) $\text{pH}_{\text{т.э.}} \neq 7$.

Следует отметить, что в точке полуоттитровывания (то есть при $\tau = 0,5$ или $V_{1/2}$), когда концентрация слабой кислоты (слабого основания) в ходе титрования становится равна концентрации образовавшейся соли $\text{pH} = \text{pK}_A$ (если титруется слабая кислота) и $\text{pOH} = \text{pK}_B$ (если титруется слабое основание).

При относительной погрешности 0,1% величина скачка при титровании CH_3COOH с концентрацией 0,1000 моль/л децимолярным раствором NaOH :

Таблица 2.4

Расчет pH для построения кривой титрования CH_3COOH раствором NaOH ($C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{NaOH}) = C_0 = 0,1000$ моль/л;
 $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10,00$ мл; $K_A = 1,7 \cdot 10^{-5}$, $\text{p}K_A = 4,75$)

$V(\text{NaOH})$, мл	$\tau = \frac{V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})}$	pH
0	0	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \lg C_0 =$ $= \frac{1}{2} \cdot 4,74 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 2,37 +$ $+ 0,5 = \mathbf{2,87}$
5,00	$5,00/10,00 = \mathbf{0,500}$ (т. полутитрования)	$\text{pH} = \text{p}K_A + \lg[\tau/(1 - \tau)] =$ $= 4,74 + \lg 0,5 = \mathbf{4,71}$
9,00	$9,00/10,00 = \mathbf{0,900}$	$\text{pH} = \text{p}K_A + \lg[\tau/(1 - \tau)] =$ $= 4,74 + \lg 9 = \mathbf{5,65}$
9,90	$9,90/10,00 = \mathbf{0,990}$ (p-p недотитрован на 1,0%)	$\text{pH} = \text{p}K_A + \lg[\tau/(1 - \tau)] =$ $= 4,74 + \lg 99 = \mathbf{6,74}$
9,99	$9,99/10,00 = \mathbf{0,999}$ (p-p недотитрован на 0,1%)	$\text{pH} = \text{p}K_A + \lg[\tau/(1 - \tau)] =$ $= 4,74 + \lg 999 = \mathbf{7,74}$
10,00	$10,00/10,00 = \mathbf{1,000}$ (т. эквивалентности)	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \lg C_0 =$ $= 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,74 + \frac{1}{2} \lg 0,1 =$ $= 9,37 - 0,5 = \mathbf{8,87}$
10,01	$10,01/10,00 = \mathbf{1,001}$ (p-p перетитрован на 0,1%)	$\text{pH} = 14 + \lg C_0(\tau - 1) =$ $= 14 + \lg(10^{-1} \cdot 0,001) =$ $= 14,0 - 4,0 = \mathbf{10,0}$
10,10	$10,01/10,00 = \mathbf{1,010}$ (p-p перетитрован на 1,0%)	$\text{pH} = 14 + \lg C_0(\tau - 1) =$ $= 14 + \lg(10^{-1} \cdot 0,001) =$ $= 14,0 - 3,0 = \mathbf{11,0}$
11,00	$11,00/10,00 = \mathbf{1,100}$	$\text{pH} = 14 + \lg C_0(\tau - 1) =$ $= 14 + \lg(10^{-1} \cdot 0,100) =$ $= 14,0 - 2,0 = \mathbf{12,0}$
15,00	$15,00/10,00 = \mathbf{1,500}$	$\text{pH} = 14 + \lg C_0(\tau - 1) = 14 +$ $+ \lg(10^{-1} \cdot 0,500) = 14,0 - 1,3 =$ $= \mathbf{12,7}$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\tau=1,001} - \text{pH}_{\tau=0,999} = [14 + \lg(C_0 \cdot 0,001)] - [\text{pK}_A + \lg 999] = \\ = [14 + \lg(10^{-1} \cdot 0,001)] - [4,74 + \lg 999] = 10 - 7,74 = 2,26.$$

Соответственно, скачок титрования будет находиться в интервале pH от 7,74 до 10,0. Следовательно, в качестве индикатора можно использовать фенолфталеин (см. прил. Г).

При относительной погрешности 1,0% величина скачка:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\tau=1,010} - \text{pH}_{\tau=0,990} = [14 + \lg(C_0 \cdot 0,01)] - [\text{pK}_A + \lg 99] = \\ = [14 + \lg(10^{-1} \cdot 0,01)] - [4,74 + \lg 99] = 11 - 6,74 = 4,26.$$

Скачок титрования будет находиться в интервале pH от 6,74 до 11,0, что расширяет перечень индикаторов, пригодных для титрования.

Сравнение кривых титрования сильной и слабой кислот (рис. 2.2 и 2.3) позволяет сделать некоторые заключения о применимости наиболее часто используемых кислотно-основных индикаторов – метилового оранжевого и фенолфталеина для фиксирования точки эквивалентности. Если в случае титрования сильных кислот могут использоваться оба индикатора (хотя они не являются оптимальными, так как $\text{pH}_{\text{т.э.}} \neq \text{pT}$), то в случае слабой кислоты метиловый оранжевый вообще неприменим, т.к. его интервал перехода окраски лежит за пределами скачка титрования.

Перечисленные положения определяют граничные условия применимости титриметрии для определения кислот и оснований:

- на кривой титрования сильных кислот или оснований будет наблюдаться скачок, если концентрация титруемого раствора более 10^{-4} моль/л;

- в случае титрования 0,1молярных растворов слабых кислот или оснований их константа диссоциации (ионизации) должна быть больше или равна 10^{-7} ($\text{pK} \leq 7$).

Расчеты показывают, что уменьшение концентрации даже сильных кислот (оснований) приводит к уменьшению скачка на кривой титрования. Погрешность при таких определениях достигает нескольких процентов, то есть не обеспечивается точность метода на уровне 0,1% и даже 1,0%. То же наблюдается и в случае титрования слабых кислот или оснований, значение K_A (K_B) которых менее 10^{-7} .

2.10.3 Титрование многопротонных кислот.

В растворах многопротонных кислот диссоциация слабых электролитов подавлена диссоциацией более сильных электролитов, поэтому при добавлении сильного основания к смеси кислот или к растворам многопротонных кислот (которые также можно

рассматривать как смесь нескольких кислот), сначала должна вступать в реакцию (оттитровываться) более сильная кислота, а затем та, которая слабее.

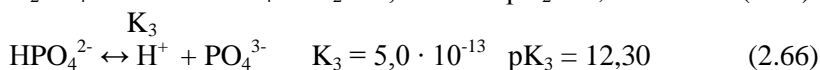
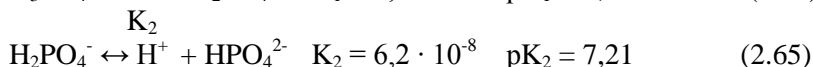
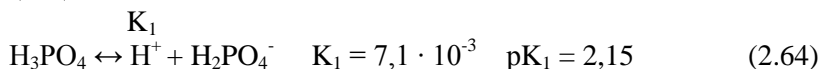
Ступенчатое титрование становится возможным, если выполняются следующие условия:

1) $K_A \geq 10^{-7}$ ($pK_A \leq 7$), то есть на кривой титрования наблюдается скачок, достаточный для титриметрических определений;

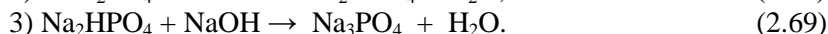
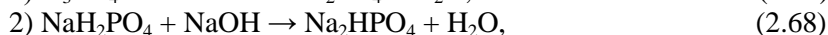
2) $K_i/K_{i+1} \geq 10^4$ – только в этом случае возможно раздельное титрование кислот.

Например, при титровании двухосновной кислоты сначала в химическую реакцию с NaOH вступает более сильная кислота с константой диссоциации K_1 , и когда она практически полностью прореагировала, в реакцию начинает вступать более слабая кислота с константой диссоциации K_2 . То есть в этом случае замещение каждого протона в многопротонной кислоте (или в смеси кислот) сопровождается отдельным скачком на кривой титрования. Если K_1 и K_2 различаются меньше, чем на четыре порядка, то кислоты по силе близки, и при реакции с едким натром происходит замещение протонов в обеих кислотах практически одновременно. На кривой титрования стадии замещения двух протонов сливаются в один скачок.

Рассмотрим кривую титрования фосфорной кислоты. По справочнику кислотные свойства H_3PO_4 можно охарактеризовать тремя константами, которые соответствуют следующим процессам диссоциации:



В процессе титрования фосфорной кислоты раствором гидроксида натрия могут протекать следующие химические реакции:



Казалось бы, что каждой из приведенных реакций на кривой титрования фосфорной кислоты должен соответствовать свой скачок. Однако, несмотря на то, что в растворе будут протекать все три реакции

(включая третью, сопровождающуюся образованием Na_3PO_4), последний скачок на кривой титрования не проявляется, поскольку $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13} \ll 10^{-7}$. Поэтому H_3PO_4 будет титроваться как двухпротонная кислота (см. рис. 2.4), причем замещение первого и второго протонов будет сопровождаться двумя отдельными скачками на кривой титрования, так как отношение K_1/K_2 больше, чем 10^4 .

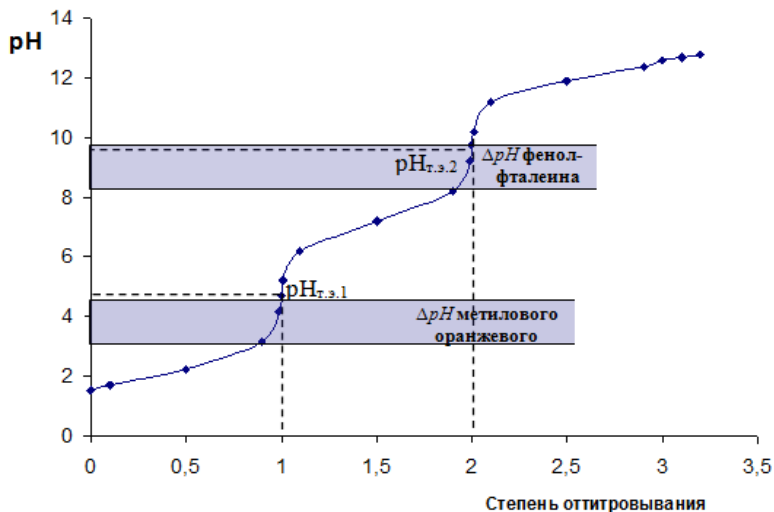


Рис. 2.4. Кривая титрования H_3PO_4 раствором NaOH при $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1$ моль/л; $V(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10,00$ мл; $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л

Рассчитаем значения pH в точках эквивалентности и подберем соответствующие индикаторы для титрования H_3PO_4 . В обеих точках эквивалентности образуются кислые соли, pH которых в общем виде рассчитывают по формуле

$$\text{pH}_{\text{т.э.}i} = \frac{\text{p}K_i + \text{p}K_{i+1}}{2} \quad (2.70)$$

В первой точке эквивалентности образуется соль NaH_2PO_4 , при диссоциации которой возникают ионы H_2PO_4^- , участвующие в равновесиях (2.64) и (2.65), характеризующихся K_1 и K_2 . Поэтому pH в первой точке эквивалентности:

$$\text{pH}_{\text{т.э.}1} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = \frac{2,15 + 7,21}{2} = 4,68.$$

Во второй точке эквивалентности образуется кислая соль Na_2HPO_4 . Соответственно, ионы HPO_4^{2-} участвуют в равновесиях (2.65) и (2.66), которые характеризуются K_2 и K_3 . Следовательно

$$\text{pH}_{\text{т.э.2}} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2} = \frac{7,21 + 12,30}{2} = 9,76.$$

Поэтому, если титровать фосфорную кислоту с индикатором метиловым оранжевым, который меняет свою окраску в области pH, соответствующей первому скачку на кривой титрования ($\text{pH}_{\text{т.э.1}} = 4,68$), то при расчете массы H_3PO_4 следует использовать фактор эквивалентности $f_1 = 1$, поскольку в растворе протекает реакция (2.67) с замещением одного протона ($z = 1$). Под эквивалентом фосфорной кислоты в данном случае будем понимать реальную частицу - молекулу H_3PO_4 .

Если титрование H_3PO_4 проводить по фенолфталеину, переход окраски которого попадает в пределы второго скачка на кривой титрования $\text{pH}_{\text{т.э.2}} = 9,76$, то в соответствии с уравнением реакции



в H_3PO_4 замещаются два протона ($z = 2$). Следовательно, фактор эквивалентности фосфорной кислоты по фенолфталеину f_2 будет равен $\frac{1}{2}$. Под эквивалентом фосфорной кислоты в данном случае следует понимать половину молекулы H_3PO_4 (гипотетическая частица).

Рассмотрим кривую титрования щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. По справочнику кислотные свойства этой кислоты характеризуются константами $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$.

Значения K_1 и K_2 больше 10^{-7} , следовательно, на кривой титрования должны наблюдаться скачки, отвечающие замещению первого и второго протонов. Однако K_1 и K_2 различаются между собой менее чем на 4 порядка (условие $K_1/K_2 \geq 10^4$ в данном случае не выполняется), значит, на кривой титрования будет наблюдаться один (общий) скачок. Поэтому щавелевая кислота титруется сразу как двухосновная с образованием $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($f = \frac{1}{2}$), то есть оттитровать ее

до кислой соли NaHC_2O_4 невозможно. С учетом некоторых допущений pH в точке эквивалентности можно рассчитать по формуле, соответствующей вычислению pH для солей, образованных слабой

кислотой и сильным основанием, которые в водных растворах подвергаются гидролизу (см. 2.55)

$$\text{pH}_{\text{т.э.}} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_A + \frac{1}{2} \lg C_0,$$

где $K_A = K_2$, а C_0 – исходная молярная концентрация эквивалента щавелевой кислоты. Наиболее подходящим индикатором в данном случае является фенолфталеин, поскольку $\text{pH}_{\text{т.э.}} \sim 9$.

Пример 2.13. Вычислите массовую и молярную концентрацию эквивалента фосфорной кислоты в растворе, если на титрование 20,0 мл этого раствора с индикатором фенолфталеином уходит 27,5 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/л.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 20,0 \text{ мл}$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) = 27,5 \text{ мл}$$

$$C\left(\frac{1}{z} \text{NaOH}\right) = 0,100 \text{ моль/л}$$

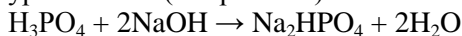
Найти:

$$C\left(\frac{1}{z} \text{H}_3\text{PO}_4\right) = ?$$

$$T(\text{H}_3\text{PO}_4) = ?$$

Решение:

Поскольку проводят прямое титрование H_3PO_4 раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина, то между ними протекает реакция в соответствии с уравнением (см. рис. 2.4)



Поскольку в молекуле фосфорной кислоты замещаются 2 протона, то фактор эквивалентности H_3PO_4 равен $\frac{1}{2}$, то есть

под эквивалентом фосфорной кислоты следует понимать половину молекулы H_3PO_4 . Поэтому

$$M\left(\frac{1}{z} \text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 \text{ г / моль} = 49 \text{ г / моль}.$$

В соответствии с принципом эквивалентности в точке эквивалентности выполняется следующее условие:

$$C\left(\frac{1}{z} \text{H}_3\text{PO}_4\right) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = C\left(\frac{1}{z} \text{NaOH}\right) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}).$$

Из этого уравнения можно рассчитать молярную концентрацию эквивалента фосфорной кислоты в растворе:

$$C\left(\frac{1}{z} \text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z} \text{NaOH}\right) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH})}{V_{\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 0,138 \text{ моль/л}.$$

Массовую концентрацию фосфорной кислоты в растворе можно рассчитать по формуле (1.10) $T(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V_{\text{р-ра}}(\text{H}_3\text{PO}_4)}$.

В свою очередь масса вещества в растворе связана с молярной концентрацией соотношением (1.9) $C(\frac{1}{Z}\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\frac{1}{Z}\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}}$.

Приравняем $m(X)$, выраженные из формул (1.10) и (1.9), и в результате перестановки величин получим (1.22):

$$T(\text{H}_3\text{PO}_4) = C(\frac{1}{Z}\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\frac{1}{Z}\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot 10^{-3}.$$

Подставим значения величин и рассчитаем массовую концентрацию (титр) раствора фосфорной кислоты:

$$T(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,138 \text{ моль/л} \cdot 49 \text{ г/моль} \cdot 10^{-3} \text{ л/мл} = 6,76 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}.$$

Ответ: $C(\frac{1}{Z}\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,138 \text{ моль/л}$, $T(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,76 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$.

Пример 2.14. Навеску щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) массой 3,513 г растворили в мерной колбе объемом 500,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 22,35 мл раствора гидроксида натрия. Вычислите молярную концентрацию раствора NaOH.

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 3,513 \text{ г}$$

$$V_{\text{мк}} = 500,0 \text{ мл}$$

$$V_{\text{ал}} = 25,00 \text{ мл}$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) = 22,35 \text{ мл}$$

Найти:

$$C(\text{NaOH}) = ?$$

Решение:

В процессе прямого титрования между определяемым веществом и титрантом протекает взаимодействие в соответствии с уравнением



Содержание (в г) щавелевой кислоты в растворе по результатам титрования можно рассчитать по формуле

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C(\frac{1}{Z}\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{Z}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{V_{\text{мк}}}{V_{\text{ал}}} \cdot 10^{-3},$$

которое можно преобразовать относительно $C(\frac{1}{Z}\text{NaOH})$:

$$C(\frac{1}{Z}\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^3 \cdot V_{\text{ал}}}{V(\text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{Z}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{мк}}},$$

причем $C(\frac{1}{z}\text{NaOH}) = C(\text{NaOH})$, поскольку в реакции едкого натра с кислотой участвует один протон: $\text{NaOH} + \text{H}^+ = \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ($z = 1$);

$$M(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} \cdot 126,0 \text{ г / моль} = 63,0 \text{ г / моль}$$

После подстановки значений в формулу (2.72) рассчитаем молярную концентрацию гидроксида натрия в растворе:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{3,513 \text{ г} \cdot 10^3 \text{ мл / л} \cdot 25,00 \text{ мл}}{22,35 \text{ мл} \cdot 63,00 \text{ г / моль} \cdot 500,0 \text{ мл}} = 0,1247 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C(\text{NaOH}) = 0,1247 \text{ моль/л.}$

2.11. Метрологическая обработка результатов анализа

Один единственный результат количественного определения в аналитической практике не представляет ценности, поскольку остается открытым вопрос о достоверности этого результата и о погрешности, с которой он получен. С целью оценки метрологических характеристик аналитических определений проводят серию параллельных измерений X_i , которые подвергают математической обработке для представления результата измерения в стандартизованном виде.

Алгоритм расчета результата измерения включает:

$$1) \text{ расчет среднего арифметического } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}; \quad (2.72)$$

$$2) \text{ расчет отклонения результата наблюдения от среднего арифметического } d_i = \text{Abs}(\bar{X} - X_i); \quad (2.73)$$

3) расчет стандартного отклонения (среднего квадратического отклонения - СКО), которое характеризует рассеяние (разброс) результатов

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{(n-1)}}. \quad (2.74)$$

Часто вместо абсолютного значения СКО для характеристики рассеяния используют относительную величину (относительное стандартное отклонение S_r или коэффициент вариации V)

$$S_r = \frac{S_n}{X} (\cdot 100 \%) ; \quad (2.75)$$

4) расчет стандартного отклонения среднего арифметического

$$S(\bar{X}) = \frac{S_n}{\sqrt{n}} ; \quad (2.76)$$

5) расчет значения доверительного интервала, характеризующего абсолютную погрешность результата анализа (в настоящее время вместо «доверительного интервала» рекомендовано использовать термин «неопределенность»)

$$\varepsilon = S(\bar{X}) \cdot t_{p,n} , \quad (2.77)$$

где $t_{p,n}$ - коэффициент Стьюдента, величина которого зависит от доверительной вероятности P и количества параллельных измерений n (см. прил. Д). Обычно, при технических измерениях по умолчанию принимают $P = 0,95$;

6) вычисление относительной погрешности анализа (при необходимости) $\Delta X (\%) = e \cdot 100\% / \bar{X}$. (2.78)

Результат анализа представляется в виде

$$X = \bar{X} \pm e, \text{ размерность.} \quad (2.79)$$

Такая запись означает, что истинное значение искомой (определяемой) величины X с принятой доверительной вероятностью P может отличаться от рассчитанного среднего арифметического \bar{X} на величину $\pm e$ (или: что истинное значение искомой (определяемой) величины X с принятой доверительной вероятностью P находится в интервале значений от $(\bar{X} - e)$ до $(\bar{X} + e)$ единиц размерности).*

Пример 2.15. Рассчитайте и представьте в стандартизованном виде массовую концентрацию аммиака в водном растворе, если к 50,00 мл анализируемого раствора было добавлено 20,00 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1824 моль/л. Избыток последней оттитровали раствором едкого натра с молярной концентрацией, равной 0,1036 моль/л. На титрование трех параллельных определений ушло 12,45; 12,48 и 12,41 мл раствора NaOH соответственно.

*При проведении вычислений следует использовать правила работы со значащими цифрами и правила их округления. При представлении результата величина абсолютной и относительной погрешности должна содержать не более двух значащих цифр. Разряд последней (недоуверенной) цифры в \bar{x} и e должен

быть одинаков (например, у обоих заканчиваться в четвертом знаке после запятой: $C(\text{HCl}) = 0,1072 \pm 0,0003$ моль/л.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 50,00 \text{ мл}$$

$$V_1(\text{HCl}) = 20,00 \text{ мл}$$

$$C(\text{HCl}) = 0,1824 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{NaOH}) = 12,45 \text{ мл}$$

$$C(\text{NaOH}) = 0,1036 \text{ моль/л}$$

Найти:

$$T(\text{NH}_4\text{OH}) = ?$$

Решение:

При определении аммиака использован метод обратного титрования. В качестве вспомогательного вещества взят раствор хлороводородной кислоты в избытке. В растворе протекает следующая реакция:
 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \text{ изб.} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}.$

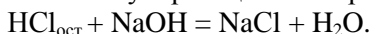
В реакцию вступает количество моль эквивалентов хлороводородной кислоты $n_1(\frac{1}{z} \text{HCl})$, равное количеству моль

эквивалентов аммиака $n(\frac{1}{z} \text{NH}_4\text{OH})$, и образуется эквивалентное

количество соли $n(\frac{1}{z} \text{NH}_4\text{Cl})$. При этом в растворе остается избыточное

количество хлороводородной кислоты $n_2(\frac{1}{z} \text{HCl})$, которое вступает в

химическую реакцию с титрантом – раствором NaOH:



Данная реакция протекает в соответствии с законом эквивалентных

соотношений $n(\frac{1}{z} \text{NaOH}) = n_2(\frac{1}{z} \text{HCl})$. Поскольку фактор

эквивалентности для всех веществ, участвующих в реакциях, равен 1,

(так как реакции протекают с замещением 1 протона $\frac{1}{z} = 1$), то с

учетом коэффициента пересчета мл в л (10^{-3}) получаем:

$$n(\text{NH}_4\text{OH}) = n_1(\text{HCl}) - n_2(\text{HCl}) = n_1(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}) =$$

$$= [C(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})] \cdot 10^{-3}.$$

Зная количество моль эквивалентов аммиака, можно рассчитать его массу в растворе:

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = n(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot M(\text{NH}_4\text{OH}) =$$

$$= [C(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})] \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{NH}_4\text{OH}),$$

где $M(\text{NH}_4\text{OH}) = 35,0$ г/моль – молярная масса (эквивалента) аммиака.

Подставив значения в полученную формулу, рассчитаем массу аммиака по результатам трех определений:

$$m_1(\text{NH}_4\text{OH}) = [0,1824 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \text{ мл} - 0,1036 \text{ моль/л} \cdot 12,45 \text{ мл}] \cdot 10^{-3} \cdot 35,00 \text{ г/моль} = 82,54 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

$$m_2(\text{NH}_4\text{OH}) = [0,1824 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \text{ мл} - 0,1036 \text{ моль/л} \cdot 12,48 \text{ мл}] \cdot 10^{-3} \cdot 35,00 \text{ г/моль} = 82,43 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

$$m_3(\text{NH}_4\text{OH}) = [0,1824 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \text{ мл} - 0,1036 \text{ моль/л} \cdot 12,41 \text{ мл}] \cdot 10^{-3} \cdot 35,00 \text{ г/моль} = 82,67 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

Соответственно массовая концентрация аммиака:

$$T_1(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{OH})}{V(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{82,54 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{50,00 \text{ мл}} = 1,651 \cdot 10^{-3} \text{ г / мл},$$

$$T_2(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{OH})}{V(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{82,43 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{50,00 \text{ мл}} = 1,649 \cdot 10^{-3} \text{ г / мл},$$

$$T_3(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{OH})}{V(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{82,54 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{50,00 \text{ мл}} = 1,653 \cdot 10^{-3} \text{ г / мл}.$$

Метрологическая обработка результатов анализа:

$$\bar{T}(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3} = \frac{0,001651 + 0,001649 + 0,001653}{3} = 0,001651 \text{ г / мл};$$

$$S(\bar{X}) = \sqrt{\frac{(T_1 - \bar{T})^2 + (T_2 - \bar{T})^2 + (T_3 - \bar{T})^2}{n \cdot (n - 1)}} = \sqrt{\frac{(0)^2 + (2 \cdot 10^{-6})^2 + (2 \cdot 10^{-6})^2}{n \cdot (n - 1)}} = 1,15 \cdot 10^{-6};$$

при $P = 0,95$ и $n = 3$ $t_{p,n} = 4,30$;

$$\varepsilon = S(\bar{X}) \cdot t_{p,n} = 1,15 \cdot 10^{-6} \cdot 4,30 = 4,95 \cdot 10^{-6} \sim 5 \cdot 10^{-6} = 0,000005 \text{ г/мл}.$$

Ответ: $T(\text{NH}_4\text{OH}) = \bar{T}(\text{NH}_4\text{OH}) \pm \varepsilon = (0,001651 \pm 0,000005) \text{ г / мл}.$

Задачи для самостоятельного решения по теме 2

101. Рассчитайте pH раствора соляной кислоты HCl с молярной концентрацией 0,0001 моль/л.

102. Вычислите pH раствора азотной кислоты с массовой долей 1,26% и плотностью 1,00 г/см³.

103. Вычислите pH раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента $3,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

104. Рассчитайте pH раствора хлороводородной кислоты с массовой концентрацией 0,00650 г/мл.

- 105.** Вычислите концентрацию ионов водорода (гидроксония) в растворе азотной кислоты, если pH данного раствора равен 1,24.
- 106.** Вычислите концентрацию раствора хлороводородной кислоты, pH которого равен 4,75.
- 107.** Рассчитайте pH раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,0320 моль/л.
- 108.** Рассчитайте pH раствора гидроксида калия с молярной концентрацией эквивалента $2,50 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 109.** Вычислите pH раствора гидроксида натрия с массовой долей, равной 1,05 % и плотностью 1,01 г/см³.
- 110.** Вычислите pH раствора гидроксида лития с массовой концентрацией $5,70 \cdot 10^{-3}$ г/мл.
- 111.** Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в растворе едкого натра, pH которого составляет 11,2.
- 112.** Вычислите концентрацию раствора гидроксида калия, pH которого составляет 9,75.
- 113.** Определите pH раствора, в 1,00 л которого содержится 0,100 г гидроксида натрия.
- 114.** Рассчитайте pH раствора, в 1,50 л которого содержится 3,40 г гидроксида лития.
- 115.** Определите pH раствора, в 3,50 л которого содержится 1,75 г хлороводорода.
- 116.** Определите pH раствора, полученного при добавлении к 20 мл 0,10М раствора соляной кислоты 0,50 л воды.
- 117.** Определите pH раствора, полученного разбавлением 50,0 мл 0,0100М раствора серной кислоты до 750 мл.
- 118.** Вычислите pH раствора, полученного разбавлением 10,0 мл 20 %-ного раствора гидроксида калия плотностью 1,19 г/см³ до 250 мл.
- 119.** Рассчитайте pH раствора, полученного при добавлении к 50 мл раствора азотной кислоты с массовой концентрацией 0,0075 г/мл 30 мл воды.
- 120.** Вычислите pH раствора, полученного при добавлении к 100 мл раствора гидроксида натрия с массовой концентрацией $6,30 \cdot 10^{-3}$ г/мл 60,0 мл воды.
- 121.** Вычислите pH раствора, полученного при добавлении к 60,0 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией эквивалента 0,560 моль/л 120 мл воды.

- 122.** Рассчитайте pH раствора, полученного добавлением 300 мл воды к 120 мл раствора гидроксида натрия NaOH с молярной концентрацией эквивалента $4,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
- 123.** Рассчитайте pH водного раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,0050$ моль/л.
- 124.** Рассчитайте pH водного раствора азотистой кислоты HNO_2 с молярной концентрацией 0,30 моль/л.
- 125.** Рассчитайте молярную концентрацию раствора муравьиной кислоты HCOOH с $\text{pH} = 3,6$.
- 126.** Рассчитайте молярную концентрацию раствора сероводородной кислоты H_2S , pH которого составляет 4,7 (диссоциацией кислоты по второй ступени можно пренебречь).
- 127.** Вычислите pH раствора синильной кислоты HCN , в 150 мл которого содержится 35,0 г растворенного вещества.
- 128.** Вычислите pH раствора муравьиной кислоты с массовой концентрацией 0,0573 г/мл.
- 129.** Вычислите pH раствора хлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH с молярной концентрацией эквивалента 0,350 моль/л.
- 130.** Рассчитайте pH раствора трихлоруксусной кислоты CCl_3COOH , в 200 мл которого содержится 7,50 г растворенного вещества.
- 131.** Вычислите pH раствора синильной кислоты с массовой концентрацией $T(\text{HCN}) = 0,0532$ г/мл.
- 132.** Вычислите pH раствора, полученного при разбавлении 250 мл раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,550$ моль/л до 1,00 л.
- 133.** Вычислите pH раствора, полученного при добавлении 100 мл воды к 50,0 мл раствора лауриновой кислоты, содержащего 0,360 моль растворенного вещества.
- 134.** Рассчитайте pH раствора аммиака с молярной концентрацией $C(\text{NH}_3) = 0,370$ моль/л.
- 135.** Рассчитайте pH раствора диэтиламина с молярной концентрацией $C((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,470$ моль/л.
- 136.** Рассчитайте массу иодной (мета) кислоты, которую необходимо взять для приготовления 250 мл раствора HIO_4 с $\text{pH} = 2,30$.
- 137.** Рассчитайте молярную концентрацию анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в растворе, pH которого равен 8,85.
- 138.** Рассчитайте массовую концентрацию раствора пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, pH которого равен 9,30.

- 139.** Вычислите pH раствора метиламина CH_3NH_2 в 290 мл которого содержится 5,50 г растворенного вещества.
- 140.** Вычислите pH раствора аммиака с $T(\text{NH}_3) = 0,0253$ г/мл.
- 141.** Вычислите pH раствора этиламина $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ с массовой концентрацией 0,0029 г/мл.
- 142.** Рассчитайте pH раствора, полученного добавлением 250 мл воды к 450 мл раствора гидроксилamina с молярной концентрацией $\text{C}(\text{NH}_2\text{OH}) = 1,35$ моль/л.
- 143.** Вычислите pH раствора, полученного разбавлением 60,0 мл раствора аммиака с $T(\text{NH}_3) = 0,258$ г/мл до 1,50 л.
- 144.** Вычислите pH раствора, полученного при добавлении 200 мл воды к 120 мл раствора анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, содержащего 0,440 моль растворенного вещества.
- 145.** Вычислите pH раствора, полученного при добавлении к 350 мл раствора, содержащего 1,50 г метиламина CH_3NH_2 , 240 мл воды.
- 146.** Рассчитайте массу пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, которую необходимо взять для приготовления 450 мл раствора с $\text{pH} = 9,50$.
- 147.** Рассчитайте объем аммиака (н.у.), который необходимо взять для приготовления раствора объемом 150 мл с $\text{pH} = 10,5$.
- 148.** Вычислите pH буферного раствора, в 1,00 л которого содержится 0,300 моль уксусной кислоты и 0,0500 моль ацетата натрия.
- 149.** Вычислите pH буферного раствора, в 500 мл которого содержится 0,250 моль муравьиной кислоты и 0,150 моль формиата натрия.
- 150.** Вычислите pH буферного раствора, в 350 мл которого содержится 0,500 моль гидрофосфата натрия и 36,0 г дигидрофосфата натрия.
- 151.** Рассчитайте pH буферного раствора, полученного путем смешивания 120 мл раствора уксусной кислоты с $\text{C}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,550$ моль/л и 350 мл раствора ацетата натрия с $\text{C}(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,350$ моль/л.
- 152.** Рассчитайте pH буферного раствора, приготовленного путем смешивания 150 мл раствора, содержащего 1,60 г муравьиной кислоты и 330 мл раствора, содержащего 0,750 г формиата натрия.
- 153.** Вычислите pH буферного раствора, в 1,0 л которого содержится 0,10 моль аммиака NH_3 и 0,20 моль нитрата аммония.
- 154.** Рассчитайте pH буферного раствора, полученного смешиванием 180 мл раствора аммиака NH_3 с молярной концентрацией 0,450 моль/л и 250 мл раствора хлорида аммония с $\text{C}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,830$ моль/л.

- 155.** Рассчитайте pH буферного раствора, полученного при смешивании 240 мл раствора, содержащего 0,300 г аммиака NH_3 и 130 мл раствора, содержащего 0,900 г NH_4NO_3 .
- 156.** Вычислите pH раствора, полученного добавлением 55 мл 0,050М раствора гидроксида натрия NaOH к 30 мл 0,12 М раствора муравьиной кислоты.
- 157.** Вычислите pH раствора, полученного добавлением 110 мл раствора, содержащего 1,20 г уксусной кислоты, к 50,0 мл раствора, содержащего 0,700 г гидроксида натрия.
- 158.** Вычислите pH раствора, приготовленного добавлением 250 мл раствора аммиака с $C(\text{NH}_3) = 0,130$ моль/л к 100 мл раствора хлороводородной кислоты с $C(\text{HCl}) = 0,250$ моль/л.
- 159.** Вычислите pH раствора, полученного добавлением 50 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,15 моль/л к 70 мл раствора соляной кислоты с $C(\text{HCl}) = 0,25$ моль/л.
- 160.** Вычислите pH раствора, полученного добавлением 65 мл раствора, содержащего 1,3 г гидроксида натрия NaOH , к 30 мл раствора, содержащего 0,50 г азотной кислоты HNO_3 .
- 161.** Вычислите pH раствора, полученного при смешивании 45,0 мл раствора гидроксида натрия с $T(\text{NaOH}) = 0,0576$ г/мл и 55,0 мл раствора серной кислоты с $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,350$ моль/л.
- 162.** Рассчитайте константу и степень гидролиза ацетата калия в водном растворе с молярной концентрацией 0,030 моль/л.
- 163.** Рассчитайте константу и степень гидролиза цианида натрия NaCN в водном растворе, в 150 мл которого содержится 0,100 моль растворенного вещества.
- 164.** Вычислите константу и степень гидролиза хлорида аммония в водном растворе, если в 350 мл данного раствора содержится 4,00 г растворенного вещества.
- 165.** Вычислите константу и степень гидролиза ацетата калия в водном растворе, если в 500 мл данного раствора содержится 5,60 г CH_3COOK .
- 166.** Рассчитайте, как изменится степень гидролиза нитрита калия KNO_2 в водном растворе с молярной концентрацией 0,70 моль/л при разбавлении данного раствора в два раза.
- 167.** Рассчитайте, как изменится степень гидролиза цианида натрия NaCN в водном растворе объемом 250 мл, в котором содержится 0,250

моль растворенного вещества, если к этому раствору добавить 100 мл воды.

168. Оцените, как изменится степень гидролиза оксалата калия в водном растворе, в 200 мл которого содержится 3,00 г растворенного вещества, при увеличении объема раствора до 500 мл.

169. Рассчитайте степень гидролиза формиата натрия в водном растворе, в 200 мл которого содержится 0,350 моль растворенного вещества. Определите pH раствора.

170. Рассчитайте степень гидролиза бензоата калия в водном растворе, в 450 мл которого содержится 6,50 г растворенного вещества. Определите pH раствора.

171. Вычислите значение pH 2%-ного раствора ацетата аммония.

172. Вычислите значение pH 3%-ного раствора нитрита аммония.

173. Вычислите значение pH 1%-ного раствора цианида аммония.

174. Вычислите значение pH водного раствора бензоата натрия C_6H_5COONa , если в 650 мл данного раствора содержится 1,00 г растворенного вещества.

175. Вычислите значение pH водного раствора цианида калия KCN с молярной концентрацией эквивалента 0,10 моль/л.

176. Вычислите значение pH водного раствора валерата калия (калиевой соли валериановой кислоты), в 150 мл которого содержится 1,50 г растворенного вещества C_4H_9COOK .

177. Определите значение pH водного раствора гипохлорита лития $LiClO$ с молярной концентрацией эквивалента 0,200 моль/л.

178. Определите, как изменится pH водного раствора ацетата натрия, в 100 мл которого содержится 0,100 моль растворенного вещества, при разбавлении данного раствора в десять раз.

179. Оцените, как изменится pH водного раствора цианида калия KCN, в 250 мл которого содержится 2,00 г растворенного вещества, при добавлении к данному раствору такого же количества (в г) цианида калия.

180. Оцените, как изменится pH водного раствора хлорида аммония NH_4Cl , в 450 мл которого содержится 0,0450 моль растворенного вещества, при добавлении к данному раствору 500 мл воды.

181. Рассчитайте, как изменится pH водного раствора нитрата аммония NH_4NO_3 объемом 300 мл, в котором содержится 2,50 г растворенного вещества, при разбавлении данного раствора в два раза.

182. Рассчитайте, как изменится рН водного раствора HCl , имеющего молярную концентрацию, равную 0,0985 моль/л при разбавлении раствора в 50,0 раз.

183. Рассчитайте, как изменится рН 0,51%-ного раствора аммиака с плотностью 0,996 г/см³, если 50,0 мл его разбавить водой в мерной колбе на 1,00 л.

184. Рассчитайте, как изменится рН 26,5%-ного раствора серной кислоты с плотностью 1,16 г/см³, если к 20,0 мл его добавить 100 мл раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,106 моль/л.

185. Рассчитайте, как изменится рН раствора азотной кислоты с титром 0,00126 г/мл, если к 25,0 мл его добавить 10,0 мл раствора NaOH с титром, равным 0,000404 г/мл.

186. Рассчитайте, как изменится рН раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1261 моль/л, если к 20,00 мл его добавить 25,00 мл раствора NH_4OH с титром, равным 0,0002404 г/мл.

187. Рассчитайте, как изменится рН раствора NaOH с титром 0,002450 г/мл, если к 50,00 мл его добавить 25,00 мл 0,1000 молярного раствора серной кислоты.

188. Рассчитайте, какой объем раствора едкого калия с массовой долей 4,030 % и плотностью 1,035 г/см³ необходимо взять для приготовления 500,0 мл раствора с рН = 12,00.

189. Вычислите рН раствора, полученного разбавлением 15,00 мл 92,00%-ной серной кислоты с плотностью 1,824 г/см³ в мерной колбе на 2,000 л.

190. Какой объем 30,00%-ной муравьиной кислоты плотностью 1,073 г/см³ необходимо взять для приготовления 250,0 мл буферного раствора с рН = 3,760, если в мерную колбу внесена навеска формиата натрия массой 17,00 г?

191. Какой объем 36,2%-ной хлороводородной кислоты плотностью 1,18 г/см³ необходимо взять для приготовления 2,00 л буферного раствора с рН = 9,18, если в мерную колбу внесено 20,0 мл раствора аммиака, имеющего плотность 0,990 г/см³?

192. Какой объем 96,0%-ной уксусной кислоты плотностью 1,06 г/см³ необходимо взять для приготовления 1,00 л буферного раствора с рН = 4,00, если в мерную колбу внесена навеска ацетата натрия массой 16,2 г?

193. Какой объем 10,0%-ной уксусной кислоты плотностью 1,01 г/см³ необходимо взять для приготовления 0,500 л буферного раствора с pH = 5,00, если в мерную колбу внесено 25,0 мл 20,0%-ного раствора NaOH, имеющего плотность 1,22 г/см³?

194. Вычислите навеску ацетата натрия, которую необходимо взять для приготовления 200 мл раствора с pH = 8,50.

195. Вычислите навеску формиата калия, которую необходимо взять для приготовления 500 мл раствора с pH = 8,00.

196. Вычислите навеску бензоата натрия, которую необходимо взять для приготовления 2,00 л раствора с pH = 8,90.

197. Вычислите массу бензойной кислоты, содержащуюся в 250 мл раствора с pH = 4,12.

198. Вычислите массу формиата калия, содержащуюся в 2,00 л буферного раствора с pH = 3,85, если установлено, что массовая концентрация муравьиной кислоты в растворе равна 0,00525 г/мл.

199. Вычислите массу ацетата натрия, содержащуюся в 0,500 л буферного раствора с pH = 5,05, если установлено, что концентрация уксусной кислоты в растворе равна 0,224 моль/л.

200. Вычислите массу хлорида аммония, содержащуюся в 250 мл буферного раствора с pH = 9,05, если установлено, что концентрация аммиака в растворе равна 0,841 моль/л.

201. Вычислите молярную концентрацию раствора фосфорной кислоты, если на титрование 25,0 мл кислоты с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 12,4 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,200 моль/л.

202. Вычислите массовую концентрацию раствора гидроксида натрия, если на титрование 20,0 мл данного раствора было израсходовано 9,55 мл раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,0967 моль/л.

203. Вычислите массовую концентрацию раствора фосфорной кислоты, если на титрование 10,0 мл раствора с индикатором фенолфталеином израсходовано 9,80 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,150 моль/л.

204. На титрование раствора хлороводородной кислоты объемом 45,55 мл израсходовано 23,36 мл раствора гидроксида калия KOH с массовой концентрацией $T(\text{KOH}) = 2,900 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Вычислите молярную концентрацию раствора HCl.

205. Рассчитайте содержание (в г) карбоната натрия Na_2CO_3 в растворе, если на титрование его с применением в качестве индикатора фенолфталеина расходуется 15,35 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой концентрацией $T(\text{HCl}) = 1,900 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

206. Рассчитайте массу фосфорной кислоты H_3PO_4 в растворе, если на титрование 15,0 мл его с индикатором фенолфталеином расходуется 16,5 мл раствора гидроксида калия с массовой концентрацией $T(\text{KOH}) = 0,00650$ г/мл.

207. Вычислите массовую концентрацию раствора гидроксида натрия, если на титрование 0,1575 г щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ израсходовано 18,35 мл раствора гидроксида натрия.

208. Вычислите молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты, если на титрование 0,3576 г буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ израсходовано 25,75 мл раствора HCl .

209. Рассчитайте массовую долю основного вещества в навеске карбоната натрия, если на титрование 0,3235 г Na_2CO_3 израсходовано 47,35 мл раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией, равной 0,1275 моль/л.

210. Рассчитайте массовую долю примесей в навеске гидроксида натрия, если на титрование 0,1575 г NaOH израсходовано 25,65 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой концентрацией $5,300 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

211. Определите объем раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л, который уйдет на титрование по метиловому оранжевому навески карбоната натрия Na_2CO_3 массой 0,1216 г, содержащей 5,60% индифферентных примесей.

212. Определите объем раствора гидроксида натрия с массовой концентрацией $T(\text{NaOH}) = 0,00750$ г/мл, который уйдет на титрование навески щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,268 г.

213. Навеску щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 1,252 г растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 23,45 мл раствора гидроксида натрия NaOH . Вычислите молярную концентрацию раствора гидроксида натрия.

214. Навеску карбоната натрия Na_2CO_3 массой 0,875 г растворили в мерной колбе объемом 200 мл. На титрование 20,0 мл полученного

раствора по метиловому оранжевому израсходовано 18,7 мл раствора хлороводородной кислоты. Вычислите массовую концентрацию раствора титранта.

215. Навеску буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе объемом 500 мл. На титрование 25,0 мл полученного раствора израсходовано 2,00 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой концентрацией 0,00570 г/мл. Рассчитайте массу навески буры, взятую для анализа.

216. Навеску щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 1,574 г растворили в мерной колбе объемом 200,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 17,75 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1375 моль/л. Вычислите массовую долю основного вещества в щавелевой кислоте.

217. Навеску карбоната натрия массой 2,564 г, содержащую 1,50% индифферентных примесей, растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл. Аликвоту объемом 20,00 мл оттитровали раствором хлороводородной кислоты с массовой концентрацией $7,600 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Рассчитайте объем раствора титранта, пошедший на титрование алиquotы раствора карбоната натрия.

218. Навеску буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 3,964 г растворили в мерной колбе объемом 200,0 мл. На титрование алиquotы данного раствора объемом 20,00 мл было затрачено 20,75 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой концентрацией $3,500 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Вычислите массовую долю примесей в буре.

219. Какую навеску (в г), содержащую 95,00% карбоната натрия Na_2CO_3 и 5,00% индифферентных примесей, необходимо взять, чтобы на титрование ее до NaHCO_3 было израсходовано 21,56 мл раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,1286 моль/л, если для титрования была отобрана алиquota объемом 25,00 мл из раствора, приготовленного путем растворения исходной навески в мерной колбе на 250,0 мл.

220. Навеску щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 1,563 г растворили в мерной колбе объемом 200,0 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 25,00 мл оттитровали раствором гидроксида калия с массовой концентрацией $8,800 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Рассчитайте объем раствора титранта, ушедший на титрование.

221. Вычислите массовую концентрацию раствора фосфорной кислоты, если на титрование 25,0 мл кислоты с индикатором

метиловым оранжевым израсходовано 6,20 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,200 моль/л.

222. Вычислите молярную концентрацию раствора гидроксида натрия, если на титрование 10,0 мл данного раствора было израсходовано 9,55 мл раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,0967 моль/л.

223. Вычислите молярную концентрацию раствора фосфорной кислоты, если на титрование 20,0 мл раствора с индикатором фенолфталеином израсходовано 19,6 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,150 моль/л.

224. Сколько граммов карбоната натрия содержится в растворе, если на его титрование по фенолфталеину уходит 20,10 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой концентрацией 0,003450 г/мл?

225. Сколько граммов карбоната натрия содержится в растворе, если на его титрование по метиловому оранжевому уходит 28,12 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой концентрацией 0,005340 г/мл?

226. Какую массу вещества, содержащего 85,00 % карбоната натрия, необходимо взять чтобы на ее титрование с фенолфталеином расходовалось 20,00 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1000 моль/л?

227. Какую массу вещества, содержащего 95,00 % карбоната натрия, необходимо взять чтобы на ее титрование с метиловым оранжевым расходовалось 15,00 мл 0,1000 молярного раствора серной кислоты?

228. Вычислите титр раствора хлороводородной кислоты, если на титрование 0,0986 г карбоната натрия с индикатором фенолфталеином затрачено 6,20 мл раствора этой кислоты.

229. Вычислите титр раствора хлороводородной кислоты, если на титрование 0,101 г карбоната натрия с индикатором метиловым оранжевым затрачено 7,52 мл раствора этой кислоты.

230. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора хлороводородной кислоты, если на титрование навески карбоната кальция массой 0,01883 г затрачено 15,32 мл этого раствора.

231. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора серной кислоты, если на титрование навески карбоната кальция массой 0,02383 г затрачено 18,32 мл этого раствора.

232. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора азотной кислоты, если на титрование навески буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1426 г затрачено 22,63 мл раствора кислоты?

233. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора гидроксида калия, если на титрование навески двухводной щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,2276 г затрачено 22,63 мл раствора КОН.

234. При титровании навески технического образца щавелевой кислоты массой 0,2765 г было затрачено 17,36 мл раствора гидроксида натрия с титром 0,01364 г/мл. Вычислите массовую долю щавелевой кислоты в образце.

235. Какой объем 0,1000 молярного раствора хлороводородной кислоты потребуется на титрование 0,1061 г образца, состоящего из 95,50 % карбоната натрия и 4,500 % индифферентных примесей, если при титровании в качестве индикатора используется метиловый оранжевый?

236. Какой объем 0,0500 молярного раствора серной кислоты потребуется на титрование 0,0257 г образца, состоящего из 96,5 % карбоната натрия и 3,50 % индифферентных примесей, если при титровании в качестве индикатора используется фенолфталеин?

237. Какой объем 0,2000 молярного раствора хлороводородной кислоты потребуется на титрование 0,2318 г образца, состоящего из 96,50 % карбоната калия и 3,50 % индифферентных примесей, если при титровании в качестве индикатора используется метиловый оранжевый?

238. Какую массу вещества, содержащего 90,00 % карбоната натрия и 10,00 % индифферентных примесей, необходимо взять для анализа, чтобы на ее титрование по фенолфталеину было израсходовано 16,50 мл раствора хлороводородной кислоты с титром 0,001500 г/мл?

239. Какую массу вещества, содержащего 90,00 % буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 10,00 % индифферентных примесей, необходимо взять, чтобы на ее титрование было израсходовано 10,00 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1650 моль/л?

240. Какую массу щавелевой кислоты, содержащей в своем составе 6,32 % воды, необходимо взять для анализа, чтобы на ее титрование было израсходовано 13,5 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 0,0567 моль/л?

- 241.** Рассчитайте массовую долю серной кислоты, содержащейся в растворе, если на титрование образца массой 0,2000 г расходуется 20,52 мл раствора гидроксида натрия с титром 0,005563 г/мл.
- 242.** Рассчитайте массовую долю азотной кислоты, содержащейся в растворе, если на титрование образца массой 0,5200 г расходуется 11,62 мл раствора гидроксида калия с титром 0,01576 г/мл.
- 243.** Рассчитайте массовую долю фосфорной кислоты, содержащейся в растворе, если на титрование образца массой 0,2520 г по фенолфталеину расходуется 18,52 мл раствора гидроксида натрия с титром 0,004863 г/мл.
- 244.** Рассчитайте титр раствора щавелевой кислоты, если на титрование 20,00 мл этого раствора расходуется 12,48 мл раствора гидроксида натрия с титром 0,006845 г/мл.
- 245.** Рассчитайте массовую концентрацию хлороводородной кислоты, если на титрование 50,00 мл этого раствора расходуется 10,45 мл раствора гидроксида калия с титром 0,004786 г/мл.
- 246.** Рассчитайте массовую долю основного компонента $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в загрязненном образце буры, если при титровании 0,6254 г его уходит 17,10 мл 0,1200 моль/л раствора хлороводородной кислоты.
- 247.** Рассчитайте массовую долю основного компонента (карбоната натрия) в загрязненном образце, если при титровании 0,5641 г его по фенолфталеину уходит 15,40 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 0,1015 моль/л.
- 248.** Рассчитайте массовую долю карбоната калия в загрязненном образце, если при титровании 0,675 г его по метиловому оранжевому уходит 9,18 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,110 моль/л.
- 249.** Рассчитайте массовую долю карбоната кальция в образце известняка, если при титровании его навески массой 0,09650 г по метиловому оранжевому уходит 16,75 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,08951 моль/л.
- 250.** Сколько граммов Na_2CO_3 содержится в растворе, если на титрование по фенолфталеину расходуется 12,40 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой концентрацией (титром) 0,002864 г/мл?

- 251.** Сколько граммов Na_2CO_3 содержится в растворе, если на его титрование по метиловому оранжевому расходуется 20,30 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1120 моль/л?
- 252.** Вычислите молярную концентрацию хлороводородной кислоты, если на титрование навески карбоната натрия массой 0,2026 г по метиловому оранжевому затрачено 18,65 мл раствора HCl .
- 253.** Вычислите молярную концентрацию и титр раствора хлороводородной кислоты, если на титрование навески тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 0,3721 г израсходовано 17,50 мл этой кислоты.
- 254.** Вычислите массовую концентрацию гидроксида натрия, если на титрование навески $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,2065 г затрачено 23,13 мл NaOH .
- 255.** Вычислите массовую концентрацию раствора хлороводородной кислоты, если на титрование 16,08 мл этого раствора затрачено 18,07 мл раствора KOH с массовой концентрацией 0,003441 г/мл.
- 256.** Определите молярную концентрацию раствора KOH , если на титрование 25,00 мл его израсходовано 18,32 мл раствора хлороводородной кислоты с $T(\text{HCl}) = 0,002864$ г/мл.
- 257.** Навеска щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,6000 г растворена в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. На титрование 10,00 мл полученного раствора израсходовано 10,34 мл раствора гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию раствора NaOH .
- 258.** Какую массу вещества, содержащего 94,50 % Na_2CO_3 и 5,50 % индифферентных примесей нужно взять, чтобы приготовить 250,0 мл раствора, на титрование аликвоты которого объемом 20,00 мл с метиловым оранжевым расходовалось бы 20,00 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1096 моль/л?
- 259.** Какой объем раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1202 моль/л потребуется на титрование по фенолфталеину образца массой 0,1825 г, состоящего из 99,30 % Na_2CO_3 и 0,70 % индифферентных примесей?
- 260.** Навеска Na_2CO_3 массой 1,500 г растворена в мерной колбе вместимостью 500,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора по метиловому оранжевому израсходовано 14,85 мл хлороводородной кислоты. Определите молярную концентрацию раствора HCl .

261. Рассчитайте массовую долю основного компонента $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в загрязненной буре, если ее навеску массой 3,058 г растворили в мерной колбе на 200,0 мл, аликвоту полученного раствора объемом 25,00 мл оттитровали хлороводородной кислотой с концентрацией 0,1102 моль/л, при этом на титрование ушло 16,20 мл раствора HCl .

262. Рассчитайте массовую долю серной кислоты в растворе, если на титрование навески массой 20,00 г израсходовано 21,52 мл раствора гидроксида калия с титром 0,006574 г/мл?

263. Какую навеску щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 200,0 мл раствора, чтобы на титрование аликвоты полученного раствора объемом 25,00 мл затрачивалось не более 20,00 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1023 моль/л?

264. Навеску оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой 0,8246 г перевели в карбонат натрия путем нагревания в платиновом тигле по реакции

t°

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$. Образовавшийся при этом карбонат натрия растворили в мерной колбе на 250,0 мл. На титрование 10,00 мл полученного раствора по метиловому оранжевому затрачено 18,45 мл хлороводородной кислоты. Определите молярную концентрацию раствора HCl .

265. Навеску оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой 1,483 г перевели в карбонат натрия путем нагревания в платиновом тигле по реакции

t°

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$. Образовавшийся при этом карбонат натрия растворили в мерной колбе на 500,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора по фенолфталеину затрачено 12,84 мл хлороводородной кислоты. Определите молярную концентрацию эквивалента HCl .

266. С целью определения точной концентрации хлороводородной кислоты навеску химически чистого оксида ртути массой 1,896 г растворили в нейтральном растворе йодида калия и довели объем раствора дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 200,0 мл (растворение HgO происходит за счет протекания реакции $\text{HgO} + 4\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + 2\text{OH}^-$). На титрование 25,00 мл полученного раствора по фенолфталеину затрачено 15,24 мл хлороводородной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию раствора HCl .

267. Навеску химически чистого оксида ртути массой 2,361 г растворили в нейтральном растворе йодида калия и довели объем раствора дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 500,0 мл (растворение HgO происходит за счет протекания реакции $\text{HgO} + 4\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + 2\text{OH}^-$). На титрование 25,00 мл полученного раствора по фенолфталеину затрачено 13,72 мл хлороводородной кислоты. Рассчитайте массовую концентрацию раствора HCl .

268. Навеску химически чистого бифталата калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ массой 0,6244 г растворили в мерной колбе на 500,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора по фенолфталеину затрачено 18,17 мл гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию раствора NaOH .

269. К 10,00 мл анализируемого раствора, содержащему хлорид аммония, добавили в избытке раствор формальдегида, выдержали в течение двух минут для полного протекания реакции $4\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{CO} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$, добавили 2-3 капли фенолфталеина и оттитровали раствором гидроксида натрия. Рассчитайте массовую концентрацию NH_4Cl в анализируемом растворе, если на титрование ушло 14,58 мл NaOH с массовой концентрацией 0,004124 г/мл.

270. Навеску технической соли, содержащей сульфат аммония, массой 0,3814 г растворили в мерной колбе на 100,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора добавили в избытке раствор формальдегида, выдержали в течение двух минут для полного протекания реакции $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{CO} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, добавили 2-3 капли фенолфталеина и оттитровали раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией равной 0,1004 моль/л. Рассчитайте массовую долю $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в анализируемом образце, если на титрование ушло 10,45 мл NaOH .

271. Навеску технической соли, содержащей сульфат аммония, массой 1,931 г растворили в мерной колбе на 200,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили в избытке раствор формальдегида, выдержали в течение двух минут для полного протекания реакции $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{CO} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, добавили 2-3 капли фенолфталеина и оттитровали раствором гидроксида натрия с массовой концентрацией 0,005041 г/мл. Рассчитайте массовую долю $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в анализируемом образце, если на титрование ушло 18,85 мл NaOH .

272. Навеску технической соли, содержащей хлорид аммония, массой 1,464 г растворили в мерной колбе на 250,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора добавили в избытке раствор формальдегида, выдержали в течение двух минут для полного протекания реакции $4\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{CO} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$, добавили 2-3 капли фенолфталеина и оттитровали раствором гидроксида натрия. Рассчитайте массовую долю NH_4Cl в анализируемом образце, если на титрование ушло 11,68 мл NaOH с молярной концентрацией равной 0,1120 моль/л.

273. Навеску удобрения, содержащего нитрат аммония, массой 5,004 г растворили в мерной колбе на 500,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили в избытке раствор формальдегида, выдержали в течение двух минут для полного протекания реакции $4\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{CO} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{HNO}_3$, добавили 2-3 капли фенолфталеина и оттитровали раствором гидроксида натрия. Рассчитайте массовую долю NH_4NO_3 в анализируемом образце, если на титрование ушло 12,08 мл NaOH с молярной концентрацией равной 0,1201 моль/л.

274. Навеску удобрения, содержащего нитрат аммония, массой 2,644 г растворили в мерной колбе на 250,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили в избытке раствор формальдегида, выдержали в течение двух минут для полного протекания реакции $4\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{CO} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{HNO}_3$, добавили 2-3 капли фенолфталеина и оттитровали раствором гидроксида натрия. Рассчитайте массовую долю азота в анализируемом образце, если на титрование ушло 9,880 мл NaOH с молярной концентрацией равной 0,1062 моль/л.

275. К 25,00 мл анализируемого раствора, содержащему сульфат аммония, добавили в избытке раствор формальдегида, выдержали в течение двух минут для полного протекания реакции $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{CO} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, добавили 2-3 капли фенолфталеина и оттитровали раствором гидроксида натрия. Рассчитайте массовую концентрацию $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в анализируемом растворе, если на титрование ушло 11,58 мл NaOH с массовой концентрацией 0,003844 г/мл.

276. К 50,00 мл анализируемого раствора, содержащему сульфат аммония, добавили в избытке раствор формальдегида, выдержали в течение двух минут для полного протекания реакции $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 +$

+ $6\text{H}_2\text{CO} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, добавили 2-3 капли фенолфталеина и оттитровали раствором гидроксида калия. Рассчитайте массу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в анализируемом растворе, если на титрование ушло 19,82 мл KOH с массовой концентрацией 0,005894 г/мл.

277. К 100,0 мл анализируемого раствора, содержащему хлорид аммония, добавили в избытке раствор формальдегида, выдержали в течение двух минут для полного протекания реакции $4\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{CO} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$, добавили 2-3 капли фенолфталеина и оттитровали раствором гидроксида калия. Рассчитайте массу NH_4Cl в анализируемом растворе, если на титрование ушло 22,61 мл KOH с молярной концентрацией 0,2059 моль/л.

278. К 25,00 мл раствора хлорида аммония добавили 20,00 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1132 моль/л и нагрели на водяной бане. Затем раствор остудили и оттитровали раствором хлороводородной кислоты с концентрацией 0,09682 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию NH_4Cl в исходном растворе, если на титрование ушло 11,42 мл раствора HCl.

279. К 10,00 мл раствора хлорида аммония добавили 25,00 мл раствора гидроксида натрия и нагрели на водяной бане. Затем раствор остудили и оттитровали раствором хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1098 моль/л, при этом на титрование ушло 11,54 мл HCl. Рассчитайте массовую концентрацию NH_4Cl в исходном растворе, если предварительно было установлено, что на титрование 25,00 мл раствора NaOH уходит 21,31 мл раствора HCl.

280. К 5,00 мл раствора хлорида аммония добавили 20,00 мл раствора гидроксида натрия и нагрели на водяной бане. Затем раствор остудили и оттитровали раствором хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1208 моль/л, при этом на титрование ушло 10,81 мл HCl. Рассчитайте массу NH_4Cl в исходном растворе, если предварительно было установлено, что на титрование 10,00 мл раствора NaOH уходит 17,31 мл раствора HCl.

281. К 50,00 мл раствора хлорида аммония добавили 25,00 мл раствора гидроксида натрия и нагрели на водяной бане. Затем раствор остудили и оттитровали раствором серной кислоты с молярной концентрацией 0,1482 моль/л, при этом на титрование ушло 11,62 мл H_2SO_4 . Рассчитайте молярную концентрацию NH_4Cl в исходном растворе,

если предварительно было установлено, что на титрование 20,00 мл раствора NaOH уходит 16,53 мл раствора H_2SO_4 .

282. Навеску жидкого удобрения, содержащего аммиак, массой 2,500 г растворили в мерной колбе на 250,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора добавили 50,00 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой концентрацией 0,004032 г/мл, затем раствор оттитровали раствором гидроксида калия с концентрацией 0,1256 моль/л. Рассчитайте массовую долю NH_3 в удобрении, если на титрование ушло 23,44 мл раствора KOH.

283. Навеску удобрения, содержащего аммонийную селитру NH_4NO_3 , массой 2,201 г растворили в мерной колбе на 200,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили 25,00 мл раствора гидроксида натрия с массовой концентрацией 0,005842 г/мл и нагрели на водяной бане. Затем раствор остудили и оттитровали раствором серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1328 моль/л; при этом на титрование ушло 12,22 мл H_2SO_4 . Рассчитайте массовую долю азота в исходном растворе.

284. Навеску удобрения, содержащего аммонийную селитру NH_4NO_3 , массой 1,120 г растворили в мерной колбе на 250,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора добавили 20,00 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1238 моль/л и нагрели на водяной бане. Затем раствор остудили и оттитровали раствором серной кислоты с массовой концентрацией 0,004582 г/мл; при этом на титрование ушло 11,62 мл H_2SO_4 . Рассчитайте массовую долю азота в исходном растворе.

285. Навеску жидкого удобрения, содержащего аммиак, массой 4,521 г растворили в мерной колбе на 500,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора добавили 25,00 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой концентрацией 0,003803 г/мл, затем раствор оттитровали раствором гидроксида калия с концентрацией 0,1025 моль/л. Рассчитайте массовую долю азота в удобрении, если на титрование ушло 20,84 мл раствора KOH.

286. Сколько процентов Na_2CO_3 и NaOH содержит образец, если на его титрование массой 0,1525 г с фенолфталеином затрачено 20,20 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1065 моль/л. При продолжении титрования с метиловым оранжевым затрачено еще 9,450 мл того же раствора.

287. Сколько процентов Na_2CO_3 , NaOH и NaCl содержит образец, если на его титрование массой 0,2875 г с фенолфталеином затрачено 26,95 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1126 моль/л. При продолжении титрования с метиловым оранжевым затрачено еще 10,94 мл того же раствора.

288. Сколько процентов NaCl содержит образец, состоящий из смеси Na_2CO_3 , NaOH и NaCl , если на его титрование массой 0,1415 г с фенолфталеином затрачено 22,69 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1083 моль/л. При продолжении титрования с метиловым оранжевым затрачено еще 5,02 мл того же раствора.

289. Сколько процентов Na_2CO_3 и NaHCO_3 содержит образец, если на его титрование массой 0,1733 г с фенолфталеином затрачено 10,42 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1012 моль/л. При продолжении титрования с метиловым оранжевым затрачено еще 17,66 мл того же раствора.

290. Сколько процентов NaCl содержит образец, состоящий из смеси Na_2CO_3 , NaHCO_3 и NaCl , если на его титрование массой 0,3604 г с фенолфталеином затрачено 24,65 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1178 моль/л. При продолжении титрования с метиловым оранжевым затрачено еще 15,35 мл того же раствора.

291. Постройте кривую титрования 20,00 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л раствором хлороводородной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л. Рассчитайте pH в точках кривой титрования, когда степень оттитровывания равна 0; 0,5000; 0,9000; 0,9900; 0,9990; 1,000; 1,001; 1,010 и 1,100. Определите, какие кислотно-основные индикаторы можно использовать для фиксирования точки эквивалентности с погрешностью не превышающей 0,10 %.

292. Постройте кривую титрования 20,00 мл раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л. Рассчитайте pH в точках кривой титрования, когда степень оттитровывания равна 0; 0,5000; 0,9000; 0,9900; 0,9990; 1,000; 1,001; 1,010 и 1,100. Определите, какие кислотно-основные индикаторы можно использовать для фиксирования точки эквивалентности с погрешностью не превышающей 0,10 %.

293. Постройте кривую титрования 50,00 мл раствора гидроксида аммония с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором хлороводородной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте pH в точках кривой титрования, когда степень оттитровывания равна 0; 0,5000; 0,9000; 0,9900; 0,9990; 1,000; 1,001; 1,010 и 1,100. Определите, какие кислотно-основные индикаторы можно использовать для фиксирования точки эквивалентности с погрешностью не превышающей 1,0 %.

294. Постройте кривую титрования 100,0 мл раствора масляной кислоты C_3H_7COOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте pH в точках кривой титрования, когда степень оттитровывания равна 0; 0,5000; 0,9000; 0,9900; 0,9990; 1,000; 1,001; 1,010 и 1,100. Определите, какие кислотно-основные индикаторы можно использовать для фиксирования точки эквивалентности с погрешностью не превышающей 0,10 %.

295. Постройте кривую титрования раствора 10,00 мл капроновой кислоты C_5H_9COOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором гидроксида калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте pH в точках кривой титрования, когда степень оттитровывания равна 0; 0,5000; 0,9000; 0,9900; 0,9990; 1,000; 1,001; 1,010 и 1,100. Определите, какие кислотно-основные индикаторы можно использовать для фиксирования точки эквивалентности с погрешностью не превышающей 1,0 %.

296. Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора этиламина $C_2H_5NH_2$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором хлороводородной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте pH в точках кривой титрования, когда степень оттитровывания равна 0; 0,5000; 0,9000; 0,9900; 0,9990; 1,000; 1,001; 1,010 и 1,100. Определите, какие кислотно-основные индикаторы можно использовать для фиксирования точки эквивалентности с погрешностью не превышающей 1,0 %.

297. Постройте кривую титрования раствора 20,00 мл муравьиной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л

раствором гидроксида калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте рН в точках кривой титрования, когда степень оттитровывания равна 0; 0,5000; 0,9000; 0,9900; 0,9990; 1,000; 1,001; 1,010 и 1,100. Определите, какие кислотно-основные индикаторы можно использовать для фиксирования точки эквивалентности с погрешностью не превышающей 0,10 %.

298. Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором гидроксида калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте рН в точках кривой титрования, когда степень оттитровывания равна 0; 0,5000; 0,9000; 0,9900; 0,9990; 1,000; 1,001; 1,010; 1,100. Определите, какие кислотно-основные индикаторы можно использовать для фиксирования точек эквивалентности с погрешностью не превышающей 1,0 %.

299. Постройте кривую титрования 50,00 мл раствора дихлоруксусной кислоты CHCl_2COOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте рН в точках кривой титрования, когда степень оттитровывания равна 0; 0,5000; 0,9000; 0,9900; 0,9990; 1,000; 1,001; 1,010 и 1,100. Определите, какие кислотно-основные индикаторы можно использовать для фиксирования точки эквивалентности с погрешностью не превышающей 1,0 %.

300. Постройте кривую титрования раствора 100,0 мл хлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л раствором гидроксида калия КОН с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л. Рассчитайте рН в точках кривой титрования, когда степень оттитровывания равна 0; 0,5000; 0,9000; 0,9900; 0,9990; 1,000; 1,001; 1,010 и 1,100. Определите, какие кислотно-основные индикаторы можно использовать для фиксирования точки эквивалентности с погрешностью не превышающей 1,0 %.

ТЕМА 3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

3.1. Равновесия в окислительно-восстановительных реакциях

Окислительно-восстановительные реакции – реакции, протекающие с передачей электронов и сопровождающиеся изменением степеней окисления реагирующих веществ:

$\text{Ox}_1 + z_1\text{e}^- \rightarrow \text{Red}_1$ – реакция восстановления,

$\text{Red}_2 - z_2\text{e}^- \rightarrow \text{Ox}_2$ – реакция окисления.

Данные реакции называются полуреакциями. Восстановленная форма вещества в ходе химической реакции отдает электроны, при этом окисляется; окисленная форма принимает электроны и восстанавливается. Окисленная и восстановленная форма вещества составляют сопряженную окислительно-восстановительную пару (ОВ-пару).

Полуреакции окисления и восстановления не существуют друг без друга - если есть донор электронов, то должен быть и акцептор. Реально протекает суммарная окислительно-восстановительная реакция $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \leftrightarrow \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$, в которой число отдаваемых электронов в одной полуреакции должно быть равно числу электронов, принимаемых в другой полуреакции.

3.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом ионно-электронного баланса

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций вначале необходимо определить, какое из реагирующих веществ является *окислителем*, а какое – *восстановителем*, и составить схему реакции, указав ее продукты.

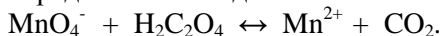
Рассмотрим последовательность действий на примере реакции взаимодействия KMnO_4 со щавелевой кислотой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Известно, что перманганат калия является достаточно сильным окислителем, причем его восстановление может происходить с образованием различных продуктов в зависимости от кислотности среды: в кислой - до ионов марганца (II), в нейтральной – соединений марганца (IV) – MnO_2 , в щелочной – марганца (VI) – MnO_4^{2-} . Поскольку в нашем примере среда

кислая (участвует $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), очевидно, что продуктом восстановления KMnO_4 будет Mn^{2+} .

Восстановителем в этой реакции является $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, продуктом окисления которой является CO_2 (углекислый газ).

Составим схему реакции с учетом того обстоятельства, что в растворах сильные электролиты (например, соли, к которым относится KMnO_4) находятся, главным образом, в виде ионов, а слабые электролиты (например, слабая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, или газообразные продукты - CO_2 , или H_2O) – в виде молекул. Одновременно следует иметь в виду, что многозарядные ионы в свободном виде в нормальных условиях существовать не могут (например, в отличие от иона Mn^{2+} в растворах не существует ион Mn^{7+}). В водных растворах такие многозарядные элементы обычно находятся в виде сложных, чаще всего кислородсодержащих, ионов (например, MnO_4^-).

Таким образом, схему окислительно-восстановительной реакции нужно представить в виде

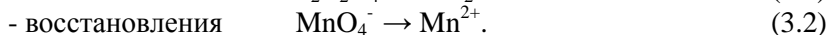
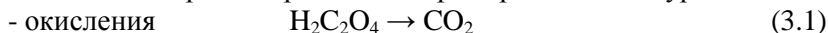


Для подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций используют **метод ионно-электронного баланса**. Он заключается в выполнении последовательности операций, включающих составление:

- 1) ионного (материального) баланса и
- 2) электронного баланса (баланса зарядов).

Поскольку метод также носит название «метод полуреакций», очевидно, что начинать следует с написания схем полуреакций окисления и восстановления.

Напишем для рассматриваемого примера схемы полуреакций:



1) Составление *материального баланса* включает качественную и количественную оценку левой и правой частей каждой полуреакции и их уравнивание введением недостающих компонентов. В качестве таких компонентов могут быть использованы продукты реакции диссоциации воды, служащей средой для протекания большинства реакций, то есть ионов H^+ и OH^- .

Количество атомов элементов, участвующих в полуреакции, уравнивают в следующей последовательности:

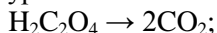
а) сначала уравнивают количество атомов металла или неметалла в правой и левой части полуреакции, расставляя соответствующие стехиометрические коэффициенты;

б) затем уравнивают число атомов кислорода, вводя при необходимости соответствующее количество ионов OH^- или молекул H_2O (как правило, вода является продуктом реакции);

в) в последнюю очередь уравнивают число атомов водорода, добавляя требуемое количество ионов H^+ .

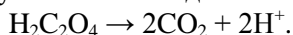
Используем приведенный алгоритм для составления материального баланса первой полуреакции (3.1):

а) уравниваем количество атомов углерода в левой и правой частях:



б) количество атомов кислорода в обеих частях уравнены;

в) в правой части полуреакции не хватает двух атомов водорода, их следует ввести в виде 2H^+ :



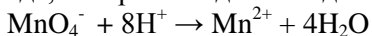
Составление материального баланса второй полуреакции:

а) количество атомов марганца в левой и правой частях полуреакции (3.7) равны и не требуют корректировки;

б) в правой части второй полуреакции не хватает 4-х атомов кислорода, которые можно ввести в виде четырех молекул воды.

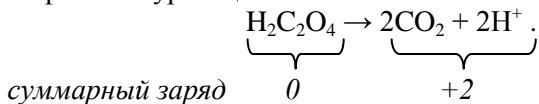


в) в левой части полуреакции не хватает восьми атомов водорода, которые вводим в виде 8H^+ :

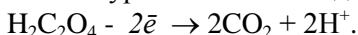


2) Составление электронного баланса включает уравнивание суммарных зарядов левой и правой частей каждой полуреакции с помощью электронов (каждый электрон несет заряд «-1»).

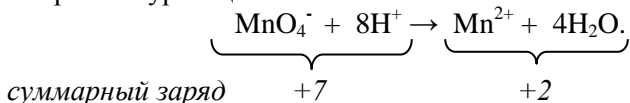
Первая полуреакция



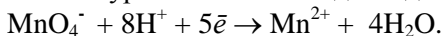
Для выполнения равенства зарядов (закон сохранения энергии) в левой части уравнения необходимо отнять $2\bar{e}$ (обозначим z_1):



Вторая полуреакция

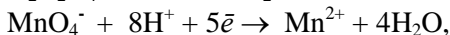
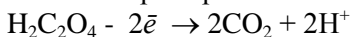


Для выполнения равенства зарядов (закона сохранения энергии) в левой части уравнения необходимо добавить $5\bar{e}$ (обозначим их z_2):

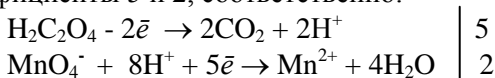


Следующая стадия – *подбор коэффициентов*. Поскольку источником электронов в окислительно-восстановительной реакции служит восстановитель, то чтобы система оставалась электронейтральной, количество отданных им электронов должно равняться количеству электронов, принятых окислителем. Для нахождения этого общего количества электронов n , участвующих в окислительно-восстановительной реакции, определяют наименьшее общее кратное между величинами z_1 и z_2 .

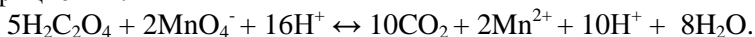
В нашем примере



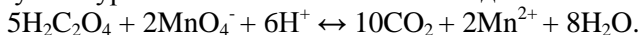
где $z_1 = 2$ и $z_2 = 5$, наименьшее общее кратное равно 10. Таким образом, для уравнивания количества отданных восстановителем и принятых окислителем электронов, справа за чертой выставляем коэффициенты 5 и 2, соответственно:



Суммируем левые и правые части обеих полуреакций, перемножая каждый из участников полуреакций на соответствующие коэффициенты:



Поскольку и слева, и справа находятся H^+ , то после сокращения их получаем уравнение в окончательном виде:



Для проверки правильности написания уравнения необходимо убедиться, что: а) количество атомов элементов слева равно количеству атомов этих элементов справа; б) суммарные заряды левой и правой частей реакции совпадают.

3.3. Формальный окислительно-восстановительный потенциал системы. Уравнение Нернста

Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств каждой ОВ-пары является величина стандартного (нормального) окислительно-восстановительного потенциала E^0 , который определяется природой веществ, составляющих редокс-пару. Приведенные в справочниках значения стандартных (нормальных) окислительно-восстановительных потенциалов представлены в виде полуреакций восстановления (см. прил. Е). Значения E^0 измерены экспериментально или получены путем теоретических расчетов в стандартных условиях: при $T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$, $C(\text{Ox}) = C(\text{Red}) = 1 \text{ моль/л}$.

Окислительно-восстановительный потенциал системы, находящейся в условиях, отличных от стандартных, не остается величиной постоянной, и может быть рассчитан по уравнению Нернста (3.3). Соответствующий редокс-потенциал называют формальным.

Формальный окислительно-восстановительный потенциал системы E прежде всего зависит от стандартного потенциала E^0 , соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества, количества участвующих в полуреакции электронов и температуры раствора:

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (3.3)$$

где $E^0_{\text{Ox/Red}}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал (вольт); R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$); T – абсолютная температура, K ; z – число электронов, участвующих в полуреакции; F – число Фарадея (96500 Кл); a_{Ox} , a_{Red} – активные концентрации (моль/л) окисленной Ox и восстановленной Red форм

Объединив константы и заменив натуральный логарифм десятичным, при температуре 298 K получим:

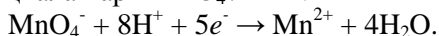
$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (3.4)$$

Предлогарифмический множитель при 293 K равен $0,058/z$, а при 303 K $0,060/z$.

Кроме перечисленных факторов на величину формального окислительно-восстановительного потенциала могут оказывать

влияние также кислотность среды (рН раствора) и присутствие в растворе реагентов - осадителей или комплексообразующих веществ, способных образовывать малорастворимые соединения или прочные комплексы с окисленной или восстановленной формами системы. Это может быть использовано для целенаправленного изменения величины формального потенциала веществ, участвующих в окислительно-восстановительной реакции.

В качестве примера рассмотрим влияние рН на величину потенциала пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:



Поскольку в данной полуреакции принимают участие 8 протонов, то уравнение Нернста следует записать в виде

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

Если реакция протекает в кислой среде при рН = 1, то есть $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ моль/л, приняв $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, получим

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg(10^{-1})^8 = 1,51 - \frac{0,059 \cdot 8}{5} = 1,42 \text{ В}.$$

Если реакция протекает при рН = 4, то есть $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л, приняв $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, получим

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg(10^{-4})^8 = 1,51 - \frac{0,059 \cdot 32}{5} = 1,13 \text{ В}.$$

Нетрудно подсчитать, что при концентрации $[\text{H}^+] = 1$ моль/л и $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ формальный потенциал системы будет равен величине стандартного потенциала (1,51 В).

Влияние веществ – осадителей на окислительно-восстановительный потенциал системы можно проиллюстрировать на примере пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, формальный потенциал которой можно представить в виде

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]},$$

при $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^+] = 0,10$ моль/л $E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,15 \text{ В}.$

При добавлении в систему йодид-ионов происходит образование малорастворимого соединения $\text{CuI} \downarrow$, поэтому изменится равновесная концентрация ионов Cu(I) :

$$[\text{Cu}^+] = \frac{K_s(\text{CuI})}{[\text{I}^-]}, \quad \text{где } K_s(\text{CuI}) - \text{константа растворимости CuI} \downarrow.$$

При подстановке данного выражения в исходное уравнение получим

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]}{K_s(\text{CuI})}.$$

Для расчетов принимаем $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{I}^-] = 0,1$ моль/л; из справочника находим $K_s(\text{CuI}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,15$ В. После подстановки значений получим

$$E = 0,15 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1 \cdot 0,1}{1,1 \cdot 10^{-12}} = 0,74 \text{ В.}$$

Таким образом, образование малорастворимого иодида меди (I) приводит к существенному увеличению потенциала системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

Пример 3.1. Рассчитайте формальный окислительно-восстановительный потенциал системы, если в 150 мл раствора содержится 0,150 моль перманганата калия, 0,350 моль сульфата марганца (II) и pH раствора равен единице.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}} = 150 \text{ мл}$$

$$n(\text{KMnO}_4) = 0,150 \text{ моль}$$

$$n(\text{MnSO}_4) = 0,350 \text{ моль}$$

$$\text{pH} = 1,00$$

Решение:

Для данной редокс-пары окислительно-восстановительный потенциал рассчитывается в соответствии с уравнением $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, где $z = 5$ – число электронов, участвующих в процессе восстановления перманганат-иона.

Найти:

$$E = ?$$

Формальный окислительно-восстановительный потенциал для данной редокс-пары выражается уравнением

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

где $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51$ В – стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной редокс - пары при комнатной температуре. Концентрацию перманганат - иона в растворе можно рассчитать по уравнению

$$[\text{MnO}_4^-] = C(\text{KMnO}_4) = \frac{n(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,150 \text{ моль}}{0,150 \text{ л}} = 1,00 \text{ моль/л.}$$

Аналогично можно рассчитать концентрацию Mn^{2+} в растворе:

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{n(\text{MnSO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,350 \text{ моль}}{0,150 \text{ л}} = 2,30 \text{ моль/л}$$

Концентрацию H^+ в растворе можно найти по величине pH:

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, отсюда $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} = 0,100 \text{ моль/л.}$

При подстановке значений в уравнение Нернста получим:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1,00 \cdot (0,100)^8}{2,30} = 1,41 \text{ В.}$$

Ответ: $E = 1,41 \text{ В.}$

3.4. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций

Чем выше значение стандартного редокс-потенциала E^0 , тем сильнее проявляются окислительные свойства системы. Чем меньше значение E^0 , тем сильнее выражены восстановительные свойства. Сравнение стандартных редокс-потенциалов двух ОВ-пар позволяет сделать вывод о направлении химической реакции, которая будет протекать в сторону образования более слабых форм окислителя и восстановителя.

Пример 3.2. Определите, какие из ионов могут быть в стандартных условиях окислены дихроматом калия в кислой среде: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Sn^{2+} , Cl^- .

Решение: Процесс восстановления дихромат-иона в кислой среде описывается полуреакцией $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, стандартный потенциал которой $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ В.}$

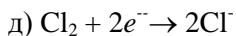
Выпишем из справочника значения стандартных потенциалов редокс-пар, в которых участвуют перечисленные ионы:

$$\text{а) } \text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,770 \text{ В}$$

$$\text{б) } \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$$

$$\text{в) } \text{Ce}^{4+} + 1e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+} \quad E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,74 \text{ В}$$

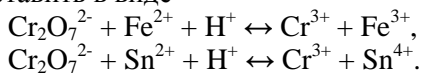
$$\text{г) } \text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+} \quad E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,150 \text{ В}$$



$$E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ В.}$$

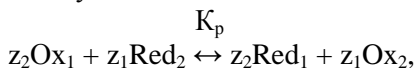
Поскольку дихромат калия должен вступать в реакцию в качестве окислителя, то редокс-потенциал пары с его участием должен быть выше потенциала системы восстановителя. Сравнение стандартных окислительно-восстановительных потенциалов перечисленных редокс-пар показывает, что дихромат калия может выступать в качестве окислителя только по отношению к ионам Fe^{2+} и Sn^{2+} , стандартные потенциалы с участием которых ниже $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}$.

Соответственно схемы протекания химических реакций можно представить в виде

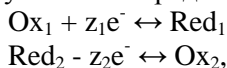


Ответ: Дихроматом калия в стандартных условиях можно окислить ионы Fe^{2+} , Sn^{2+} .

Для решения вопроса о направлении протекания окислительно-восстановительной реакции можно использовать и константу равновесия этой реакции, которая связана со значениями потенциалов участвующих редокс-пар. С целью вывода соответствующей зависимости рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую по схеме



которую можно представить как комбинацию двух полуреакций:



где z_1 , z_2 – число электронов, участвующих в первой и второй полуреакциях.

ОВ-потенциалы для каждой из полуреакций соответственно

$$E_1 = E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} \quad \text{и} \quad E_2 = E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}$$

Реакция будет протекать слева направо до тех пор, пока не установится равновесие, при котором $E_1 = E_2$, то есть

$$E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} = E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}, \text{ откуда}$$

$$E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = \frac{0,059}{z_1 \cdot z_2} (z_1 \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} - z_2 \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}) =$$

$$= \frac{0,059}{z_1 \cdot z_2} \lg \frac{(a_{\text{Ox}_2})^{z_1} \cdot (a_{\text{Red}_1})^{z_2}}{(a_{\text{Red}_2})^{z_1} \cdot (a_{\text{Ox}_1})^{z_2}}. \quad (3.5)$$

Константа равновесия реакции $K_p = \frac{(a_{\text{Ox}_2})^{z_1} \cdot (a_{\text{Red}_1})^{z_2}}{(a_{\text{Red}_2})^{z_1} \cdot (a_{\text{Ox}_1})^{z_2}}$, поэтому

подставив ее в (3.4), получим

$$E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = \frac{0,059}{z_1 \cdot z_2} \lg K_p, \text{ откуда}$$

$$\lg K_p = \frac{(E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}) \cdot n}{0,059}, \quad (3.6)$$

где n – наименьшее общее кратное чисел z_1 и z_2 .

Уравнение (3.6) позволяет определить направление протекания окислительно-восстановительной реакции в стандартных (нормальных) условиях:

1) если $(E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}) > 0$, то $K_p > 1$, то есть реакция протекает в прямом направлении (слева направо);

2) если $(E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}) = 0$, то $K_p = 1$, система находится в состоянии равновесия;

3) при $(E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}) < 0$, $K_p < 1$, реакция протекает справа налево, то есть в обратном направлении.

Если условия протекания окислительно-восстановительной реакции отличаются от стандартных, то при расчете константы равновесия вместо значений стандартных редокс-потенциалов по формуле (3.6) следует использовать значения формальных окислительно-восстановительных потенциалов, рассчитанных по уравнению Нернста

$$\lg K_p = \frac{(E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}) \cdot n}{0,059}. \quad (3.6^*)$$

Следует отметить, что константа равновесия показывает, насколько вероятна реакция (в термодинамическом смысле) и насколько она сдвинута в сторону образования продуктов, но далеко не всегда большое значение константы равновесия, то есть большая

разность ОВ-потенциалов, обеспечивает высокую скорость протекания реакции.

Пример 3.3. Определите, в каком направлении протекает окислительно-восстановительная реакция $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$, если концентрации реагирующих веществ: $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,050$ моль/л, $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,20$ моль/л, $\text{pH} = 3,0$.

Дано:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,050 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,20 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = 3,0$$

Найти:

$$K_p = ?$$

Решение:

Для определения направления протекания окислительно-восстановительной реакции необходимо определить константу равновесия реакции с использованием формулы (3.6*)

$$\lg K_p = \frac{(E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}) \cdot n}{0,059}.$$

Рассчитаем формальный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$, исходя из соответствующей полуреакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

Молярные концентрации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+} известны по условию задачи, а концентрацию протонов можно рассчитать из значения pH раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \text{ отсюда } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} = 0,0010 \text{ моль/л.}$$

После подстановки значений, получим

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,050 \cdot (10^{-3})^{14}}{(0,20)^2} = 0,92 \text{ В.}$$

Аналогично рассчитаем формальный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (в соответствии с полуреакцией $\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$):

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,050}{0,20} =$$

$$= 0,73 \text{ В.}$$

Тогда, учитывая, что $n = z_1 \cdot z_2 = 6 \cdot 1 = 6$, рассчитаем логарифм константы равновесия окислительно-восстановительной реакции:

$$\lg K_p = \frac{(0,92 - 0,73) \cdot 6}{0,059} = 19,3; \text{ откуда } K_p = 10^{19,3} = 2,0 \cdot 10^{19}. \text{ Поскольку}$$

$K_p \gg 1$, то реакция протекает в прямом направлении (слева направо).

Ответ: реакция протекает в прямом направлении.

3.5. Кривые титрования: построение и анализ.

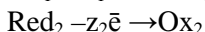
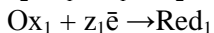
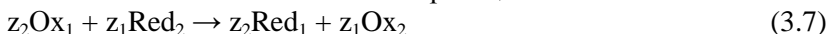
Выбор индикатора

В методах окислительно-восстановительного титрования (ОВТ) в качестве титрантов используются растворы сильных окислителей (метод оксидиметрии) или сильных восстановителей (метод редуциметрии). Так как растворы восстановителей менее устойчивы по сравнению с растворами окислителей, то их используют в качестве титрантов реже.

В зависимости от используемого титранта – окислителя различают методы перманганатометрии (титрант – раствор KMnO_4); хроматометрии (титрант – раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); йодометрии (титранты – растворы I_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Построение кривых окислительно-восстановительного титрования позволяет подобрать оптимальные условия для определения конкретного вещества и осуществить правильный выбор подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности.

В основе ОВТ лежит химическая реакция



Графически процесс титрования можно представить в виде зависимости $E = f(\tau)$, где τ - степень оттитровывания.

Построим кривую титрования раствора восстановителя Red_2 раствором окислителя Ox_1 .

Для построения кривой необходимо рассчитать значения степени оттитровывания τ и ОВ-потенциал E .

$$\text{Зададимся условием: } C\left(\frac{1}{z_2} \text{Red}_2\right) = C\left(\frac{1}{z_1} \text{Ox}_1\right) = C_0.$$

Для упрощения расчетов будем пренебрегать разбавлением растворов в процессе титрования.

Степень оттитровывания при заданных условиях рассчитывается по формуле

$$\tau = \frac{C(\frac{1}{z_1} \text{Ox}_1) \cdot V(\text{Ox}_1)}{C(\frac{1}{z_2} \text{Red}_2) \cdot V(\text{Red}_2)} = \frac{V(\text{Ox}_1)}{V(\text{Red}_2)}, \quad (3.8)$$

где $C(\frac{1}{z_2} \text{Red}_2)$ и $C(\frac{1}{z_1} \text{Ox}_1)$ – молярные концентрации эквивалента титруемого раствора и титранта, соответственно (моль/л); $V(\text{Red}_2)$ и $V(\text{Ox}_1)$ – объемы титруемого раствора и титранта (мл).

Для построения кривой титрования рассчитаем значения E :

- 1) до точки эквивалентности ($\tau < 1$);
- 2) в точке эквивалентности ($\tau = 1$);
- 3) после точки эквивалентности ($\tau > 1$).

1) При $\tau < 1$ в растворе одновременно будут находиться окисленная Ox_2 и восстановленная форма Red_2 определяемого вещества. При этом титрант Ox_1 будет полностью вступать в химическую реакцию с образованием восстановленной формы Red_1 . Поэтому формальный потенциал системы будет определяться только окислительно-восстановительной парой Ox_2/Red_2 :

$$E_2 = E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{\tau}{1 - \tau}. \quad (3.9)$$

2) При $\tau = 1$ потенциалы одной и второй ОВ-пар должны быть равны, то есть

$E_{\text{т.э.}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}$, откуда получим

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{z_1 \cdot E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} + z_2 \cdot E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}}{z_1 + z_2}, \quad (3.10)$$

где $E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}$ и $E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}$ – стандартные окислительно-восстановительные потенциалы первой и второй ОВ-пар; z_1 и z_2 – количество электронов, принимающих участие в первой и второй полуреакциях.

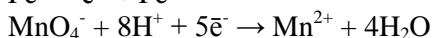
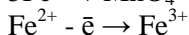
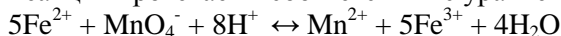
3) При $\tau > 1$ Red_2 (определяемое вещество) полностью оттитровано. В растворе присутствует избыток добавленного титранта Ox_1 и наряду с ним Red_1 , образовавшийся в растворе в результате химической реакции (3.7). Поэтому формальный потенциал системы

будет определяться только окислительно-восстановительной парой титранта Ox_I/Red_I :

$$E_I = E^0_{Ox_I/Red_I} + \frac{0,059}{z_I} \lg \frac{\tau - 1}{1}. \quad (3.11)$$

Рассмотрим построение кривой ОБТ на примере титрования соли железа (II) раствором перманганата калия ($E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 \text{ В}$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 \text{ В}$).

Реакция протекает в соответствии с уравнением



В таблице 3.1 представлены расчеты редокс-потенциала для построения кривой титрования 10,00 мл децимолярного раствора Fe^{2+} раствором $KMnO_4$ с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л., по которым построена кривая титрования на рис. 3.1.

Таблица 3.1.

Данные для расчета точек на кривой титрования раствора Fe^{2+} перманганатом калия при $V(Fe^{2+}) = 10,00 \text{ мл}$, $C(Fe^{2+}) = C(\frac{1}{5} KMnO_4) = 0,1000 \text{ моль/л}$

$V(KMnO_4)$, мл	$\tau = \frac{V(KMnO_4)}{V(KMnO_4)_{\text{экв.}}}$	E, В
До точки эквивалентности ($\tau < 1$):		$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \cdot \lg[\tau / (1 - \tau)]$
0,10	$0,10/10,00 = 0,010$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg(0,010/0,990) = 0,70$
5,00	$5,00/10,00 = 0,500$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg(0,500/0,500) = 0,77$
9,00	$9,00/10,00 = 0,900$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg(0,900/0,100) = 0,83$
9,90	$9,90/10,00 = 0,990$ недотитровано на 1 %	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg(0,990/0,010) = 0,88$

Окончание табл. 3.1

V(KMnO ₄), мл	$\tau = \frac{V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{KMnO}_4)_{\text{экв.}}}$	E, В
9,95	9,95/10,00 = 0,995 недотитровано на 0,5 %	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg(0,995/0,005) = 0,91$
9,99	9,99/10,00 = 0,999 недотитровано на 0,1 %	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg(0,999/0,001) = 0,95$
В точке эквивалентности ($\tau = 1$):		$E_{\text{т.э.}} = \frac{z_1 \cdot E^0_1 + z_2 \cdot E^0_2}{z_1 + z_2}$
10,00	10,00/10,00 = 1,000	$E_{\text{т.э.}} = \frac{1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51}{1 + 5} = 1,40$
После точки эквивалентности ($\tau > 1$):		$E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg(\tau - 1)$
10,01	10,01/10,00 = 1,001 перетитровано на 0,1 %	$E = 1,51 + 0,01185 \cdot \lg(1,001 - 1,000) = 1,47$
10,05	10,05/10,00 = 1,005 перетитровано на 0,5 %	$E = 1,51 + 0,01185 \cdot \lg(1,005 - 1,000) = 1,48$
10,10	10,10/10,00 = 1,010 перетитровано на 1 %	$E = 1,51 + 0,01185 \cdot \lg(1,010 - 1,000) = 1,49$
11,00	11,00/10,00 = 1,100	$E = 1,51 + 0,01185 \cdot \lg(1,100 - 1,000) = 1,51$
15,00	15,00/10,00 = 1,500	$E = 1,51 + 0,01185 \cdot \lg(1,500 - 1,000) = 1,51$

Величина скачка титрования ΔE в методах окисления-восстановления зависит от концентрации реагирующих веществ незначительно, но в большей степени зависит от разности значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов: чем больше разность этих значений, тем больше величина скачка. Скачок на кривой ОВТ будет заметным, если разность потенциалов превышает некоторое критическое значение, которое можно оценить.

Сосчитаем необходимую разницу потенциалов в пределах скачка титрования при заданной погрешности определения в 1 % ($\tau = 0,99$ и $\tau = 1,01$):

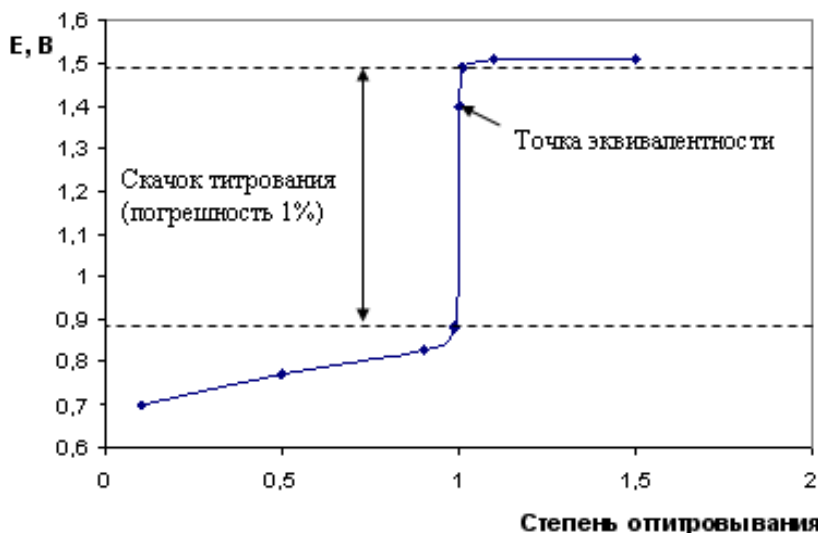


Рис. 3.1. Кривая титрования раствора Fe^{2+} перманганатом калия при

$$V(\text{Fe}^{2+}) = 10,00 \text{ мл}, C(\text{Fe}^{2+}) = C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = 0,1000 \text{ моль/л}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\tau=1,01} - E_{\tau=0,99} = \left(E_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \lg 10^{-2}\right) - \left(E_1^0 + \frac{0,059}{z_1} \lg 10^2\right) = \\ &= E_2^0 - E_1^0 - 0,118/z_2 - 0,118/z_1 \end{aligned} \quad (3.12)$$

Если в обеих полуреакциях принимают участие по одному электрону ($z_1 = z_2 = 1$), то $\Delta E = E_2^0 - E_1^0 - 0,24$ (В).

Таким образом, для того чтобы скачок титрования был заметным, необходимо, чтобы разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов веществ, участвующих в окислительно-восстановительной реакции была больше значения $(0,118/z_2 + 0,118/z_1)$, т.е. при $z_1 = z_2 = 1$ разность потенциалов должна быть более 0,236 В.

Если задана погрешность определения, равная 0,1 % (скачок титрования находится в пределах $\tau = 0,999$ и $\tau = 1,001$), тогда выражение (3.13) приобретает вид

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{\tau=1,001} - E_{\tau=0,999} = (E_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \lg 10^{-3}) - (E_1^0 + \frac{0,059}{z_1} \lg 10^3) = \\ &= E_2^0 - E_1^0 - \frac{0,177}{z_2} - \frac{0,177}{z_1}.\end{aligned}\quad (3.13)$$

Следовательно, для обеспечения требуемой точности в 0,1 % минимальная разность потенциалов при $z_1 = z_2 = 1$ должна составлять 0,354 В.

Точка эквивалентности находится в середине скачка титрования только когда $z_1 = z_2$, в противном случае она смещена от центра и делит скачок титрования в соотношении $z_2 : z_1$.

Точку эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании можно фиксировать как с помощью окислительно-восстановительных или специфических индикаторов, так и без использования индикаторов.

1. *Безиндикаторный метод* используется в том случае, когда титрант имеет интенсивную окраску. Окрашивание титруемого раствора от первой избыточной капли титранта (KMnO_4 – розовая окраска, Ce^{4+} – желто-оранжевая окраска) свидетельствует о завершении процесса титрования (определяемое вещество полностью вступило в реакцию).

2. *Методы титрования с применением специфических индикаторов.* Специфические индикаторы – вещества, которые образуют окрашенные соединения с одним из реагирующих или образующихся веществ. В качестве примера можно привести использование крахмала в йодометрии. При концентрации йода на уровне 10^{-5} моль/л наблюдается синее окрашивание за счет образования соответствующего йод-крахмального соединения.

3. *Методы с использованием окислительно-восстановительных индикаторов.* Окислительно-восстановительные индикаторы – вещества, которые могут существовать в окисленной и восстановленной формах, причем окраска этих форм различна:



Свойства окислительно-восстановительного индикатора, как и свойства любого соединения, способного к реакциям окисления-восстановления, можно охарактеризовать с помощью стандартного редокс-потенциала E_{Ind}^0 . Потенциал, устанавливающийся при равновесии системы (3.14):

$$E = E^0_{\text{Ind}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_{\text{Ind}_{\text{Ox}}}}{C_{\text{Ind}_{\text{Red}}}}. \quad (3.15)$$

Так как человеческий глаз воспринимает изменение окраски при изменении соотношения $C_{\text{Ind}_{\text{Ox}}} / C_{\text{Ind}_{\text{Red}}}$ только в интервале от 1/10 до 10/1, то интервал перехода окраски индикатора:

$$\Delta E = E^0_{\text{Ind}} \pm \frac{0,059}{z}. \quad (3.16)$$

Границы интервала будут зависеть от числа электронов z . Индикатор выбирают таким образом, чтобы интервал перехода окраски индикатора включал потенциал системы в точке эквивалентности или, по крайней мере, попадал в пределы скачка на кривой титрования. Характеристики важнейших окислительно-восстановительных индикаторов приведены в прил. Ж. В качестве наиболее часто используемых окислительно-восстановительных индикаторов можно назвать дифениламин ($E^0_{\text{Ind}} = + 0,76 \text{ В}$) и фенилантраниловую кислоту ($E^0_{\text{Ind}} = + 1,08 \text{ В}$).

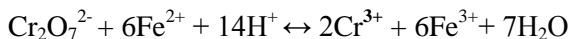
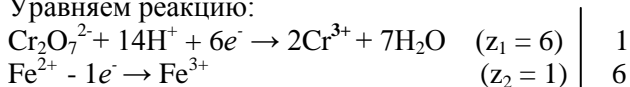
Пример 3.4. Какой индикатор (2,2'-дипиридил, нитро-о-фенантролин, о-дианизидин) следует выбрать в случае редоксиметрического титрования раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ раствором Fe^{2+} ?

Решение: По справочнику находим $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ В}$;

$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$; $E^0_{2,2\text{-дипиридил}} = 1,33 \text{ В}$; $E^0_{\text{нитро-о-фенантролин}} = 1,25 \text{ В}$;

$E^0_{\text{о-дианизидин}} = 0,85 \text{ В}$. Напишем схему окислительно-восстановительной реакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$.

Уравняем реакцию:



Рассчитаем потенциал системы в точке эквивалентности:

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{z_1 \cdot E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + z_2 \cdot E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{z_1 + z_2} = \frac{6 \cdot 1,33 + 1 \cdot 0,77}{6 + 1} = 1,25 \text{ В}.$$

Ответ: Сравнивая значение потенциала в точке эквивалентности со значениями стандартных редокс-потенциалов индикаторов,

приходим к выводу, что наиболее подходящим индикатором является нитро-*o*-фенантролин.

Пример 3.5. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы в случае окислительно-восстановительного титрования, если степень оттитровывания 20,0 мл децимолярного раствора FeSO_4 раствором KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л при $\text{pH} = 2$ составляет 0,30 (30 %).

Дано:

$$\text{pH} = 2,0; \tau = 0,30$$

$$n\left(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-\right) = 0,010 \text{ моль/л}$$

$$C_1(\text{FeSO}_4) = 0,10 \text{ моль/л}$$

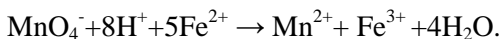
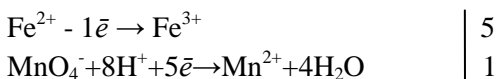
$$V_1(\text{FeSO}_4) = 20 \text{ мл}$$

Найти:

$$E = ?$$

Решение:

Составим в ионном виде схему окислительно - восстановительной реакции, которая протекает в процессе титрования: $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$. Уравняем ее с помощью полуреакций:



Выразим степень оттитровывания через количество эквивалентов

реагирующих веществ: $\tau = \frac{n\left(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-\right)}{n(\text{Fe}^{2+})} = 0,30$ Количество эквивалентов

определяемого вещества железа (II) в исходном растворе:

$$n_1(\text{Fe}^{2+}) = C_1(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_1(\text{Fe}^{2+}) \cdot 10^{-3} = 0,10 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Соответственно количество эквивалентов перманганат-ионов (в моль),

добавленное в раствор железа (II): $n_1\left(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-\right) = \tau \cdot n_1(\text{Fe}^{2+}) =$

$$= 0,30 \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} = 0,60 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество эквивалентов перманганат-ионов связано с концентрацией соотношением

$$n_1\left(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-\right) = C_1\left(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-\right) \cdot V_1(\text{MnO}_4^-) \cdot 10^{-3}, \text{ откуда можно найти объем}$$

добавленного раствора KMnO_4 :

$$V_1(\text{MnO}_4^-) = \frac{n_1\left(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-\right) \cdot 10^3}{C_1\left(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-\right)} = \frac{0,60 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{0,010} = 60 \text{ мл.}$$

Поскольку при добавлении титранта ионы MnO_4^- находятся в растворе в недостатке, то они полностью вступают в реакцию с эквивалентным количеством ионов Fe^{2+} ($n_2(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-) = 0$ моль). При этом образуется

эквивалентное количество ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} :
 $n_2(\frac{1}{5}\text{Mn}^{2+}) = n_2(\text{Fe}^{2+}) = n_2(\text{Fe}^{3+}) = 0,60$ моль

и остается избыточное количество ионов Fe^{2+} :

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{ост.}} = n_1(\text{Fe}^{2+}) - n_2(\text{Fe}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} - 0,60 \cdot 10^{-3} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Потенциал системы определяется парой $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, поскольку одновременно в растворе в окисленной и восстановленной формах находятся ионы железа (рН раствора не влияет на потенциал этой пары, т.к. в полуреакции не участвуют ионы H^+):

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Рассчитаем концентрации Fe^{3+} и Fe^{2+} :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{n_2(\text{Fe}^{3+})}{V_1(\text{FeSO}_4) + V_1(\text{MnO}_4^-)} = \frac{0,60 \cdot 10^{-3}}{(20 + 60) \cdot 10^{-3}} = \frac{0,60}{80} = 0,0075 \text{ моль / л,}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{n_{\text{ост.}}(\text{Fe}^{2+})}{V_1(\text{FeSO}_4) + V_1(\text{MnO}_4^-)} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{(20 + 60) \cdot 10^{-3}} = \frac{1,4}{80} = 0,018 \text{ моль / л}$$

и подставим в приведенное уравнение Нернста

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,0075}{0,018} = 0,77 - 0,022 = 0,75 \text{ В.}$$

Ответ: $E = 0,75 \text{ В.}$

Пример 3.6. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы в случае окислительно-восстановительного титрования, если степень оттитровывания FeSO_4 раствором KMnO_4 составляет $\tau = 0,50$ (50 %).

Дано:

$$\tau = 0,50 \text{ (50 \%)}$$

Решение:

В данном случае в процессе окислительно-восстановительного титрования между определяемым веществом и титрантом протекает реакция по схеме
 $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}.$

Найти:

$$E = ?$$

При степени оттитрования $\tau = 0,50$ только половина всего количества ионов Fe^{2+} (из FeSO_4) прореагировала с титрантом KMnO_4 , при этом в растворе образуются ионы Fe^{3+} в количестве, эквивалентном количеству титранта, т.е. $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$. Поскольку KMnO_4 добавлен в недостатке, то весь титрант перейдет в восстановленную форму - в ионы Mn^{2+} , поэтому потенциал системы определяется парой $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ В, т.к. } \left(\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0 \right).$$

Потенциал системы в данном случае будет равен стандартному окислительно-восстановительному потенциалу редокс-пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Ответ: $E = 0,77 \text{ В}$.

3.6. Вычисление результатов окислительно-восстановительного титрования

Расчеты результатов окислительно-восстановительного титрования производятся с использованием тех же формул (2.2.), (2.7.) – (2.14.), что и в методе кислотно-основного титрования.

Пример 3.7. На титрование навески щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой 0,5327 г израсходовано 15,30 мл раствора перманганата калия. Вычислите молярную концентрацию раствора KMnO_4 .

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,5327 \text{ г}$$

$$V_{\text{ра}}(\text{KMnO}_4) = 15,30 \text{ мл}$$

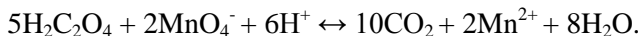
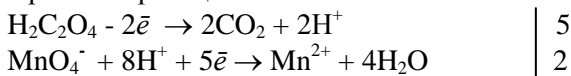
Найти:

$$C(\text{KMnO}_4) = ?$$

Решение:

В данном случае в процессе окислительно-восстановительного титрования между определяемым веществом и титрантом протекает реакция в соответствии со схемой $\text{MnO}_4^- + 14\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Уравняем реакцию:



Так как определяемое вещество и титрант непосредственно взаимодействуют между собой, то использован прием прямого титрования. Масса определяемого вещества по результатам прямого титрования рассчитывается по формуле

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = C\left(\frac{1}{z_1} \text{KMnO}_4\right) \cdot V_{\text{p-ра}}(\text{KMnO}_4) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot 10^{-3}$$

откуда молярная концентрация эквивалента раствора KMnO_4 :

$$C\left(\frac{1}{z_1} \text{KMnO}_4\right) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 10^3}{V_{\text{p-ра}}(\text{KMnO}_4) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)}$$

Фактор эквивалентности щавелевой кислоты $\frac{1}{z_2} = \frac{1}{2}$, так как в

полуреакции с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ участвуют 2 электрона, то есть под эквивалентом щавелевой кислоты следует понимать половину молекулы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Следовательно, молярная масса эквивалента щавелевой кислоты:

$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2} \cdot 90,00 \text{ г / моль} = 45,00 \text{ г / моль}.$$

Подставим значения известных величин и рассчитаем молярную концентрацию эквивалента KMnO_4 :

$$C\left(\frac{1}{z_1} \text{KMnO}_4\right) = \frac{0,5327 \text{ г} \cdot 10^3 \text{ мл / л}}{15,30 \text{ мл} \cdot 45,00 \cdot \text{г / моль}} = 0,7737 \text{ моль / л}.$$

Молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента раствора KMnO_4 связаны соотношением $C(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{z_1} \cdot C\left(\frac{1}{z_1} \text{KMnO}_4\right)$.

Поскольку в полуреакции восстановления перманганата калия принимают участие 5 электронов, то фактор эквивалентности KMnO_4 равен $\frac{1}{5}$, откуда

$$C(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot C\left(\frac{1}{z_1} \text{KMnO}_4\right) = \frac{1}{5} \cdot 0,7737 \text{ моль / л} = 0,1547 \text{ моль / л}.$$

Ответ: 0,1547 моль/л.

Пример 3.8. Навеску стали массой 2,597 г растворили, после этого хром, содержащийся в навеске, перевели в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. К полученному раствору добавили 25,00 мл раствора соли Мора

$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, на титрование остатка которого ушло 20,00 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1247 моль/л. Рассчитайте массовую долю хрома в стали, если известно, что на титрование 25,00 мл раствора соли Мора в отсутствие $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ расходуется 25,50 мл того же раствора KMnO_4 .

Дано:

$$m(\text{стали}) = 2,597 \text{ г}$$

$$V_1(\text{KMnO}_4) = 25,50 \text{ мл}$$

$$V_1(\text{Fe}^{2+}) = 25,00 \text{ мл}$$

$$V_{\text{ост.}}(\text{KMnO}_4) = 20,00 \text{ мл}$$

$$C\left(\frac{1}{z_1} \text{KMnO}_4\right) = 0,1247 \text{ моль/л}$$

Найти:

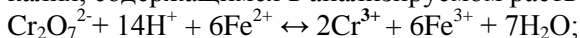
$$\omega(\text{Cr}) = ?$$

Решение:

В данном случае непосредственное взаимодействие между определяемым веществом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и титрантом KMnO_4 невозможно, так как оба они являются сильными окислителями и значения их окислительно – восстановительных потенциалов близки (1,36 и 1,51 В соответственно), в связи с чем используется прием

обратного титрования (титрования по остатку), состоящий из двух стадий. На первой стадии протекают две окислительно-восстановительные реакции:

1) взаимодействие части соли Мора, взятой в избытке, с дихроматом калия, содержащимся в анализируемом растворе:



2) взаимодействие непрореагировавшей соли Мора (остатка) с титрантом $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$, при этом на титрование уходит $V_{\text{ост.}}(\text{KMnO}_4) = 20,00 \text{ мл}$.

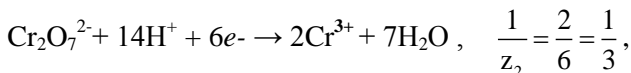
На второй стадии в процессе титрования всей соли Мора, взятой в том же количестве, что и первой стадии, но без добавления $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, то есть протекает только вторая реакция. При этом на титрование уходит $V_1(\text{KMnO}_4) = 25,50 \text{ мл}$.

Следовательно, количество эквивалентов дихромата калия в растворе определяется разностью эквивалентов перманганата калия, вступивших в реакцию на второй и первой стадиях титрования, поэтому массу хрома в анализируемом растворе можно рассчитать по формуле

$$m(\text{Cr}) = \left[C\left(\frac{1}{z_1} \text{KMnO}_4\right) \cdot V_1(\text{KMnO}_4) \cdot 10^{-3} - C\left(\frac{1}{z_1} \text{KMnO}_4\right) \cdot V_{\text{ост.}}(\text{KMnO}_4) \cdot 10^{-3} \right] \cdot M\left(\frac{1}{z_2} \text{Cr}\right)$$

$$\text{или } m(\text{Cr}) = C\left(\frac{1}{z_1} \text{KMnO}_4\right) \cdot [V_1(\text{KMnO}_4) - V_{\text{ост.}}(\text{KMnO}_4)] \cdot M\left(\frac{1}{z_2} \text{Cr}\right) \cdot 10^{-3}, \text{ г.}$$

Молярная масса эквивалента хрома равна $\frac{1}{3}$ атомной массы хрома, поскольку в полуреакции восстановления $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ принимают участие 6 электронов, которые приходятся на 2 атома хрома:



$$M\left(\frac{1}{z_2} \text{Cr}\right) = \frac{1}{z_2} \cdot M(\text{Cr}) = \frac{1}{3} \cdot 52,00 \text{ г / моль} = 17,33 \text{ г / моль}.$$

Подставим значения известных величин и рассчитаем массу хрома
 $m(\text{Cr}) = 0,1247 \text{ моль/л} \cdot (25,50 - 20,00) \text{ мл} \cdot 17,33 \text{ г/моль} \cdot 10^{-3} \text{ л/мл} = 0,01189 \text{ г}.$

Массовая доля хрома в стали:

$$\omega(\text{Cr}) = \frac{m(\text{Cr})}{m(\text{стали})} \cdot 100\% = \frac{0,0119 \text{ г}}{2,597 \text{ г}} \cdot 100\% = 0,4578\%.$$

Ответ: $\omega(\text{Cr}) = 0,4578 \%$

Пример 3.9. Навеску дихромата калия марки «х.ч.» массой 0,5677 г растворили в воде, раствор подкислили и добавили избыток йодида калия. На титрование выделившегося при этом йода израсходован раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1165 моль/л. Определите объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование.

Дано:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,5677 \text{ г}$$

$$C\left(\frac{1}{z_1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) = 0,1165 \text{ моль/л}$$

Найти:

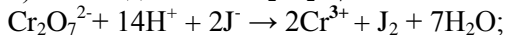
$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = ?$$

Решение:

В данном случае для определения содержания дихромата калия в растворе использован прием титрования по заместителю. В процессе определения протекают

следующие окислительно-восстановительные реакции:

1) взаимодействие $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с КЈ:



2) взаимодействие выделившегося йода с титрантом – тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leftrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}.$

Заместителем дихромата калия является выделившийся по первой реакции йод, количество которого химически эквивалентно количеству $K_2Cr_2O_7$. Расчет массы определяемого вещества ($K_2Cr_2O_7$) по результатам титрования заместителя рассчитывается по формуле

$$m(K_2Cr_2O_7) = C\left(\frac{1}{z_1} Na_2S_2O_3\right) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} K_2Cr_2O_7\right) \cdot 10^{-3},$$

$$\text{откуда } V(Na_2S_2O_3) = \frac{m(K_2Cr_2O_7) \cdot 10^3}{C\left(\frac{1}{z_1} Na_2S_2O_3\right) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} K_2Cr_2O_7\right)}.$$

Молярная масса эквивалента $K_2Cr_2O_7$ рассчитывается, исходя из полуреакции его восстановления $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$,

$$f = \frac{1}{z_2} = \frac{1}{6}, \text{ поэтому}$$

$$M\left(\frac{1}{z_2} K_2Cr_2O_7\right) = \frac{1}{z_2} \cdot M(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6} \cdot 294,0 \text{ г / моль} = 49,03 \text{ г / моль}.$$

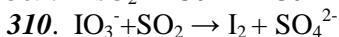
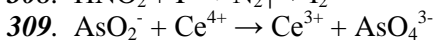
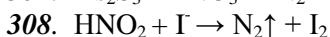
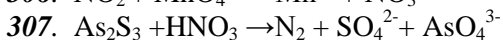
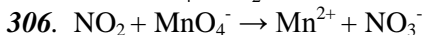
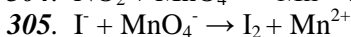
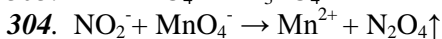
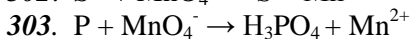
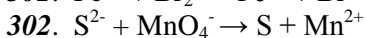
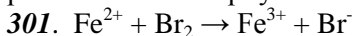
После подстановки значений получаем

$$V(Na_2S_2O_3) = \frac{0,2677 \text{ г} \cdot 10^3 \text{ мл / л}}{0,1165 \text{ моль / л} \cdot 49,03 \text{ г / моль}} = 46,89 \text{ мл}.$$

Ответ: $V(Na_2S_2O_3) = 46,89 \text{ мл}$.

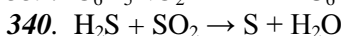
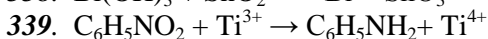
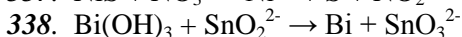
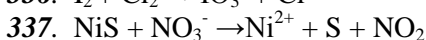
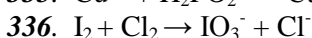
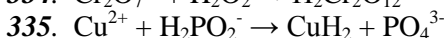
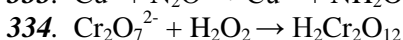
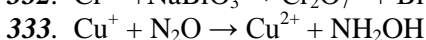
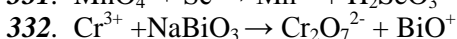
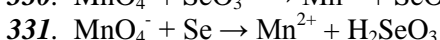
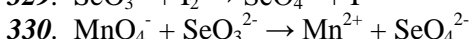
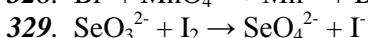
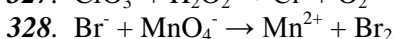
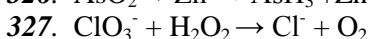
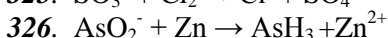
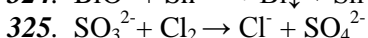
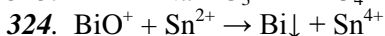
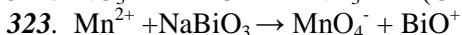
Задачи для самостоятельного решения по теме 3

301–320. Уравняйте окислительно-восстановительную реакцию методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций) и рассчитайте молярную массу эквивалента окислителя:



312. $\text{H}_2\text{VO}_4 + \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{VO}^{2+}$
 313. $\text{P} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$
 314. $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO}$
 315. $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{S}$
 316. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$
 317. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2$
 318. $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2$
 319. $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$
 320. $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}_3^-$

321-340. Уравняйте окислительно-восстановительную реакцию методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций) и рассчитайте молярную массу эквивалента восстановителя:



341. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при концентрации $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,10$ моль/л.

342. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ при концентрации $[\text{Sn}^{4+}] = 0,0010$ моль/л, $[\text{Sn}^{2+}] = 0,010$ моль/л.

- 343.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при концентрации $[\text{MnO}_4^-] = 0,050$ моль/л, $[\text{Mn}^{2+}] = 0,20$ моль/л, $[\text{H}^+] = 0,010$ моль/л.
- 344.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ при концентрации $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,10$ моль/л, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,050$ моль/л, $\text{pH} = 3,0$.
- 345.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ в растворе объемом 300 мл, в котором содержится 0,0700 моль KMnO_4 , 0,0300 моль MnSO_4 и pH которого равен 2,00.
- 346.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в растворе объемом 150 мл, в котором содержится 0,100 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,500 г FeSO_4 .
- 347.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал системы, полученной при добавлении к 50,0 мл раствора с концентрацией $[\text{Ce}^{4+}] = 0,200$ моль/л 30,0 мл раствора с концентрацией $[\text{Ce}^{3+}] = 0,0500$ моль/л.
- 348.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал системы, полученной при смешивании 80 мл раствора, содержащего 0,080 моль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, с 0,10 л раствора, содержащем 0,030 моль FeSO_4 .
- 349.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал системы, полученной при смешивании 120 мл раствора, содержащего 0,0500 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, со 100 мл раствора, содержащем 1,00 г $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, если pH образовавшегося раствора, равен 1,00.
- 350.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал системы, полученной при смешивании 300 мл раствора с $T(\text{Sn}^{4+}) = 5,90 \cdot 10^{-3}$ г/мл со 150 мл раствора SnCl_2 , содержащем 0,120 моль вещества.
- 351.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при концентрации $[\text{Fe}^{3+}] = 0,15$ моль/л, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,010$ моль/л.
- 352.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ при концентрации $[\text{Sn}^{4+}] = 0,105$ моль/л, $[\text{Sn}^{2+}] = 0,0200$ моль/л.
- 353.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при концентрации $[\text{MnO}_4^-] = 0,1050$ моль/л, $[\text{Mn}^{2+}] = 0,02000$ моль/л, $[\text{H}^+] = 0,1000$ моль/л.
- 354.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ при концентрации $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,21$ моль/л, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,16$ моль/л, $\text{pH} = 7,0$.

355. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ в растворе объемом 250 мл, в котором содержится 0,0763 г KMnO_4 , 0,130 г MnSO_4 и pH которого равен 1,00.

356. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, если в растворе объемом 500 мл содержится 0,100 моль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 1,05 г FeSO_4 .

357. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал системы, полученной сливанием 250,0 мл раствора церия (IV) с концентрацией $[\text{Ce}^{4+}] = 0,1214$ моль/л и 50,00 мл раствора церия (III) с концентрацией $[\text{Ce}^{3+}] = 0,1050$ моль/л.

358. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал системы, полученной при смешивании 180 мл раствора, содержащего 0,0800 моль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, с 0,0200 л раствора FeSO_4 с концентрацией 0,0105 моль/л.

359. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал системы, полученной при смешивании 120 мл раствора, содержащего 0,150 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, со 100 мл раствора, содержащем 0,602 г $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, если pH образовавшегося раствора равен 2,00.

360. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал системы, полученной сливанием 50,0 мл раствора с титром по олову (IV), равном $2,19 \cdot 10^{-3}$ г/мл, с 200 мл раствора SnCl_2 , содержащем 0,412 моль вещества.

361. Определите, какие ионы (вещества) из перечисленных редокс-пар можно окислить перманганатом калия KMnO_4 в кислой среде: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$, $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$, $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-$.

362. Определите, какие ионы (вещества) из перечисленных редокс-пар можно восстановить действием Fe^{2+} : $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$, $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-$, $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$.

363. Определите, какие ионы (вещества) из перечисленных редокс-пар можно окислить действием Ce^{4+} : $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^-$, $\text{Pb}^{4+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$.

364. Определите, какие ионы (вещества) из перечисленных редокс-пар можно восстановить действием оксалат-иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в кислой среде: $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$, $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

365. Определите, какие ионы (вещества) из перечисленных редокс-пар можно окислить действием Br_2 : $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$, $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-$, $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^-$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$.

366. Определите, какие ионы (вещества) из перечисленных редокс-пар можно восстановить тиосульфат-ионом $S_2O_3^{2-}$: $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$, $Br_2 \rightarrow 2Br^-$, $Cr^{3+} \rightarrow Cr$, $Ni^{2+} \rightarrow Ni$.

367. Рассчитайте константу равновесия и определите, в каком направлении протекает следующая окислительно-восстановительная реакция: $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$, если концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции равны 0,10 моль/л, $pH = 2,0$.

368. Рассчитайте константу равновесия и определите, в каком направлении протекает окислительно – восстановительная реакция $Sn^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrow Sn^{2+} + Fe^{3+}$ в стандартных условиях.

369. Рассчитайте константу равновесия и определите, в каком направлении протекает окислительно - восстановительная реакция $Sn^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrow Sn^{2+} + Fe^{3+}$, если концентрации реагирующих веществ $[Fe^{3+}] = [Sn^{4+}] = 0,050$ моль/л, $[Fe^{2+}] = [Sn^{2+}] = 0,015$ моль/л.

370. Рассчитайте константу равновесия и определите, в каком направлении протекает редокс-реакция $MnO_4^- + 2Br^- + 4H^+ \leftrightarrow MnO_2 + Br_2 + 2H_2O$ в стандартных условиях.

371. Рассчитайте константу равновесия и определите, в каком направлении протекает окислительно-восстановительная реакция $MnO_4^- + 2Br^- + 4H^+ \leftrightarrow MnO_2 + Br_2 + 2H_2O$, если в растворе $[MnO_4^-] = 0,03$ моль/л, $[Br^-] = [Br_2] = 0,01$ моль/л, $pH = 4$.

372. Рассчитайте константу равновесия и определите, в каком направлении протекает окислительно-восстановительная реакция $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + Fe^{2+} \leftrightarrow 2Cr^{3+} + Fe^{3+} + 7H_2O$, если в растворе $[Cr_2O_7^{2-}] = [Fe^{3+}] = 0,5$ моль/л, $[Cr^{3+}] = [Fe^{2+}] = 0,05$ моль/л, $pH = 7$.

373. Рассчитайте константу равновесия и определите, в каком направлении протекает окислительно-восстановительная реакция $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 2CO_2 + 7H_2O$, если в растворе $[Cr_2O_7^{2-}] = [C_2O_4^{2-}] = 0,05$ моль/л, $[Cr^{3+}] = 0,01$ моль/л, $pH = 2$.

374. Рассчитайте константу равновесия и определите, в каком направлении протекает окислительно-восстановительная реакция $MnO_4^- + Ce^{3+} + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + Ce^{4+} + 4H_2O$, если в растворе $[MnO_4^-] = [Ce^{4+}] = 0,01$ моль/л, $[Mn^{2+}] = [Ce^{3+}] = 0,02$ моль/л, $pH = 4$.

375. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $Sn^{4+} + 2I^- \leftrightarrow Sn^{2+} + I_2$ в стандартных условиях. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

376. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{MnO}_2 + \text{Br}_2 + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{MnO}_4^- + 2\text{Br}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ в стандартных условиях. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

377. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Hg} + \text{Fe}^{3+}$ в стандартных условиях. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

378. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{MnO}_4^- + \text{Ce}^{3+} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Ce}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O}$ в стандартных условиях, если в растворе $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Ce}^{3+}] = 0,1$ моль/л, $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] = 0,005$ моль/л, $\text{pH} = 0$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

379. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+}$ в стандартных условиях. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

380. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{MnO}_4^- + 2\text{Cr}^{3+} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ в стандартных условиях. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

381. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \leftrightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$ в стандартных условиях. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

382. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + \text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ в стандартных условиях. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

383. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ в стандартных условиях. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

384. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{AsO}_2^- + \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{J}^- + \text{AsO}_4^{3-} + 4\text{H}^+$ в стандартных условиях. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

385. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в соответствии со схемой $\text{Mn}^{2+} + \text{BiO}_3^- \leftrightarrow \text{MnO}_4^- + \text{BiO}^+$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

386. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в соответствии со схемой $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 \leftrightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Pb}^{2+}$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

387. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в соответствии со схемой $\text{CNS}^- + \text{NO}_3^- \leftrightarrow (\text{CNS})_2 + \text{NO}_2$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

388. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в соответствии со схемой $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}^+ + \text{Zn} \leftrightarrow \text{AsO}_2^- + \text{Zn}^{2+}$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

389. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в соответствии со схемой $\text{BiO}^+ + \text{SnO}_2^{2-} \leftrightarrow \text{Bi} + \text{SnO}_3^{2-}$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

390. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в соответствии со схемой $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{PO}_2^- \rightarrow \text{CuCl} \downarrow + \text{PO}_4^{3-}$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

391. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в соответствии со схемой $\text{Cu}^{2+} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + \text{Cu}^+$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

392. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в соответствии со схемой $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{IO}_3^- + \text{Cl}^-$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

393. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в соответствии со схемой $\text{SO}_3^{2-} + \text{MnO}_4^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

394. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в соответствии со схемой $\text{HAsO}_2 + \text{H}^+ + \text{Zn} \rightarrow \text{As} \downarrow + \text{Zn}^{2+}$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

395. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в соответствии со схемой

$\text{BrO}_3^- + \text{I}^- \leftrightarrow \text{Br}^- + \text{IO}_3^-$. Какой вывод можно сделать по полученному значению K_p ?

396. Как изменится потенциал системы $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$, если раствор, в котором $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{HAsO}_2] = 0,100$ моль/л и $\text{pH} = 2,00$, разбавить в 100 раз?

397. Как изменится потенциал системы $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$, если раствор, в котором $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,020$ моль/л и $\text{pH} = 1,0$, разбавить в 10 раз?

398. Как изменится потенциал системы $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$, если pH раствора изменится с 2 до 7 при условии, что $[\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-] = 0,05$ моль/л, а разбавлением раствора можно пренебречь.

399. Как изменится потенциал системы $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$, если pH раствора изменится с 10 до 4,0 при условии, что $[\text{NO}_3^-] = 0,010$ моль/л, $[\text{HNO}_2] = 0,10$ моль/л, а разбавлением раствора можно пренебречь.

400. Как изменится потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, если раствор, в котором $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,025$ моль/л и $\text{pH} = 3,0$, разбавить в 50 раз?

401. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы при титровании раствора FeSO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ той же концентрации, если степень оттитровывания составляет 1,00 (100%).

402. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы при титровании 50 мл раствора HAsO_2 с молярной концентрацией эквивалента 0,10 моль/л раствором KMnO_4 той же концентрации, если степень оттитровывания составляет 0,70 (70%).

403. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы при титровании 200 мл раствора, содержащего 0,00100 моль ионов Ce^{4+} , раствором соли Мора (Fe^{2+}) с концентрацией 0,0100 моль/л, если степень оттитровывания составляет 0,250 (25,0%).

404. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы при титровании 50,0 мл раствора с $\text{pH} = 1,00$, содержащего ионы Sn^{2+} с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л, раствором дихромата калия той же концентрации, если степень оттитровывания составляет 120%.

405. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы при титровании 10,0 мл раствора, содержащего тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л, раствором йода той же концентрации, составляет 100%.

406. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы, когда в процессе титрования к определяемому веществу, содержащему

Fe^{2+} , добавлено количество эквивалентов перманганата калия (титранта) в 1,5 раза превышающее количество эквивалентов определяемого вещества.

407. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в случае окислительно-восстановительного титрования, если степень оттитровывания 20 мл раствора Sn^{2+} с молярной концентрацией эквивалента 0,020 моль/л раствором KMnO_4 той же концентрации составляет 0,40 (40%).

408. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в случае окислительно-восстановительного титрования, если степень оттитровывания 10 мл раствора KI с молярной концентрацией эквивалента 0,020 моль/л раствором KMnO_4 той же концентрации составляет 0,60 (60%).

409. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в случае окислительно-восстановительного титрования 20,0 мл раствора J_2 с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ той же концентрации, если степень оттитровывания составляет 1,40 (140%).

410. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в случае окислительно-восстановительного титрования, если степень оттитровывания 100 мл раствора KCl с молярной концентрацией эквивалента 0,0200 моль/л раствором KMnO_4 той же концентрации составляет 1,30 (130%).

411. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы при титровании 10,0 мл раствора FeSO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/л раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ той же концентрации, если степень оттитровывания составляет 1,30 (130%).

412. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы при титровании 25,0 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/л раствором KMnO_4 той же концентрации, если степень оттитровывания составляет 1,00 (100%).

413. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы при титровании 25,0 мл раствора, содержащего ионы Ce^{4+} с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л, раствором соли Мора (Fe^{2+}) той же концентрации, если степень оттитровывания составляет 1,25 (125%).

414. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы при титровании 50 мл раствора, содержащего ионы Sn^{2+} с молярной

концентрацией эквивалента 0,050 моль/л, раствором дихромата калия той же концентрации, если степень оттитровывания составляет 10%.

415. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы при титровании 50,0 мл раствора, содержащего тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л, раствором йода той же концентрации составляет 140%.

416. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы, когда в процессе титрования к определяемому веществу, содержащему Fe^{2+} , добавлено количество эквивалентов перманганата калия (титранта) в 1,2 раза превышающее количество эквивалентов определяемого вещества.

417. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в случае окислительно-восстановительного титрования, если степень оттитровывания 50,0 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/л раствором KMnO_4 той же концентрации составляет 1,10 (110%).

418. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в случае окислительно-восстановительного титрования, если степень оттитровывания 20,0 мл раствора KJ с молярной концентрацией эквивалента 0,0250 моль/л раствором KMnO_4 той же концентрации составляет 1,90 (190%).

419. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в случае окислительно-восстановительного титрования, если степень оттитровывания 25 мл раствора J_2 с молярной концентрацией эквивалента 0,050 моль/л раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ той же концентрации составляет 0,20 (20 %).

420. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в случае окислительно-восстановительного титрования, если степень оттитровывания 20,0 мл раствора KBr с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л раствором KMnO_4 той же концентрации составляет 1,00 (100%).

421. На титрование 25,00 мл раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,05000 моль/л израсходовано 23,80 мл раствора KMnO_4 . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 .

422. На титрование 20,00 мл раствора FeSO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1251 моль/л затрачено 25,83 мл раствора KMnO_4 . Рассчитайте молярную концентрацию раствора KMnO_4 .

423. На титрование 10,00 мл раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовано 18,80 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1260 моль/л. Вычислите молярную концентрацию раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

424. На титрование 50,00 мл раствора FeSO_4 затрачено 19,62 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с молярной концентрацией 0,05000 моль/л. Вычислите молярную концентрацию раствора FeSO_4 .

425. На титрование 20,00 мл раствора йода I_2 затрачено 21,52 мл раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1141 моль/л. Вычислите массовую концентрацию (титр) раствора I_2 .

426. Навеску щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой 0,453 г растворили в мерной колбе на 250 мл. Аликвоту объемом 20,0 мл оттитровали раствором KMnO_4 с молярной концентрацией 0,0217 моль/л. Рассчитайте объем раствора титранта, затраченный на титрование.

427. Навеску FeSO_4 марки «х.ч.» массой 2,547 г растворили в колбе объемом 500,0 мл. Аликвоту объемом 25,00 мл оттитровали 19,55 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Определите молярную концентрацию титранта.

428. К 25,00 мл раствора, содержащему пероксид водорода, добавили 10,00 мл 20,00%-ного раствора серной кислоты и оттитровали раствором соли Мора с титром по железу 0,003242 г/мл. Рассчитайте массовую долю H_2O_2 в анализируемом растворе, если на титрование ушло 12,86 мл раствора соли Мора.

429. С целью стандартизации раствора перманганата калия навеску двухводной щавелевой кислоты массой 1,314 г растворили в мерной колбе на 200,0 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 10,00 мл подкислили серной кислотой и оттитровали раствором KMnO_4 . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента перманганата калия в растворе, если на титрование ушло 10,62 мл этого раствора.

430. 100 мл раствора, содержащего хлорид-ионы, подкислили серной кислотой и оттитровали раствором перманганата калия с молярной концентрацией, равной 0,00322 моль/л. Рассчитайте массовую концентрацию хлорид-ионов в анализируемом растворе, если на титрование ушло 3,24 мл раствора KMnO_4 .

431. 25,00 мл сточной воды, содержащей сероводород, подкислили серной кислотой и оттитровали раствором перманганата калия с массовой концентрацией, равной 0,002581 г/мл. Рассчитайте массовую

долю сероводорода в сточной воде, если на титрование ушло 13,42 мл раствора KMnO_4 .

432. К навеске дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой 0,1277 г, содержащего 0,5000 % индифферентных примесей, добавили в избытке раствор йодида калия и хлороводородную кислоту. Выделившийся при этом йод оттитровали раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией 0,1340 моль/л. Вычислите объем титранта, пошедший на титрование.

433. Кальций из раствора осадили в виде оксалата кальция в форме $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осадок после промывания растворили в разбавленной серной кислоте, образовавшуюся при этом щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровали 20,25 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1025 моль/л. Рассчитайте массу кальция в исходном растворе.

434. Навеску известняка массой 0,1782 г растворили в хлороводородной кислоте. Кальций из раствора осадили в виде оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, после чего промытый осадок растворили в разбавленной серной кислоте, образовавшуюся при этом щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровали 22,35 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией 0,02606 моль/л. Рассчитайте массовую долю CaCO_3 в известняке.

435. Навеску стали массой 1,679 г растворили, после этого хром, содержащийся в навеске, перевели в дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, объем которого довели до метки в мерной колбе на 200,0 мл. К аликвоте полученного раствора, объемом 25,00 мл, добавили 20,00 мл раствора соли Мора (в избытке), остаток которого оттитровали 22,00 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1157 моль/л. Предварительно было установлено, что при титровании 20,00 мл раствора соли Мора уходит 27,75 мл раствора KMnO_4 . Рассчитайте массовую долю хрома в стали.

436. После растворения навески стали массой 1,257 г хром, содержащийся в навеске, перевели в дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. К полученному раствору добавили 35,00 мл раствора соли Мора, избыток соли Мора оттитровали 16,15 мл раствора KMnO_4 с массовой концентрацией $1,500 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Рассчитайте массовую долю хрома в исходной навеске стали, если 25,00 мл раствора соли Мора эквивалентны 24,15 мл раствора KMnO_4 .

437. После растворения навески стали с массовой долей хрома, равной 0,3500 %, хром, содержащийся в навеске, перевели в дихромат калия. К полученному раствору добавили 25,00 мл раствора соли Мора, избыток соли Мора оттитровали 18,20 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией 0,02060 моль/л. Вычислите массу стали, взятой для анализа, если 30,00 мл раствора соли Мора эквивалентны 26,80 мл раствора KMnO_4 .

438. Навеску стали массой 1,550 г, содержащую хром с массовой долей 0,1500 %, окислили до дихромата калия. К полученному раствору добавили 30,00 мл раствора соли Мора, избыток которого оттитровали 15,82 мл раствора KMnO_4 . Вычислите молярную концентрацию раствора KMnO_4 , если 30,00 мл раствора соли Мора эквивалентны 21,77 мл раствора KMnO_4 .

439. Навеску образца, массой 0,5678 г, состоящую из смеси солей KClO_3 и KCl , растворили в дистиллированной воде. К раствору добавили 10,00 мл H_2SO_4 (1:4) и оттитровали раствором соли Мора с молярной концентрацией 0,05200 моль/л. Вычислите массовую долю каждой из солей в образце, если на титрование ушло 15,25 мл раствора соли Мора.

440. Навеску образца, состоящего из смеси солей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KCl , массой 0,1264 г растворили, подкислили серной кислотой и добавили 50,00 мл раствора соли Мора. Полученный раствор оттитровали 20,56 мл стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с массовой концентрацией $2,500 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Вычислите массовую долю KCl в исходной навеске, если предварительно было установлено, что 20,00 мл раствора соли Мора эквивалентны 21,75 мл стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

441. Навеску железной руды массой 0,2530 г перевели в раствор, железо восстановили до Fe^{2+} и оттитровали его 18,91 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с молярной концентрацией 0,02500 моль/л. Определите массовую долю железа в руде.

442. Навеску железной руды массой 0,1580 г перевели в раствор, железо восстановили до Fe^{2+} и оттитровали его 15,72 мл раствора KMnO_4 с массовой концентрацией 0,002700 г/мл. Вычислите массовую долю железа в исходной навеске.

443. Навеску пиролюзита, содержащего MnO_2 , массой 0,1993 г обработали при нагревании 50,00 мл раствора щавелевой кислоты с $\text{C}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1000$ моль/л. Полученный раствор оттитровали 12,47 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента,

равной 0,05100 моль/л. Рассчитайте массовую долю MnO_2 в анализируемом образце.

444. На титрование 10,00 мл раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,05000 моль/л расходуется 12,30 мл раствора KMnO_4 . Вычислите титр раствора перманганата калия.

445. Навеску технической соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 2,560 г растворили в серной кислоте (1:4) в мерной колбе на 100,0 мл. На титрование аликвоты полученного раствора объемом 20,00 мл ушло 12,31 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром 0,005201 г/мл. Рассчитайте массовую долю FeSO_4 в образце соли Мора.

446. Навеску технической соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 2,501 г растворили в серной кислоте (1:4) в мерной колбе на 500,0 мл. На титрование аликвоты полученного раствора объемом 100,0 мл ушло 10,63 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром 0,004852 г/мл. Рассчитайте массовую долю железа в образце соли Мора.

447. Навеску пигмента, содержащего PbCrO_4 , массой 2,40 г растворили в кислоте в мерной колбе на 250 мл. К аликвоте полученного раствора объемом 25,0 мл добавили 10,0 мл 15,0%-ного раствора иодида калия. Рассчитайте массовую долю PbCrO_4 в пигменте, если на титрование выделившегося йода ушло 9,67 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией 0,108 моль/л.

448. Навеску пигмента, содержащего PbCrO_4 , массой 1,983 г растворили в кислоте в мерной колбе на 200,0 мл. К аликвоте полученного раствора объемом 25,00 мл добавили 15,00 мл 15,00%-ного раствора иодида калия. Рассчитайте массовую долю свинца в пигменте, если на титрование выделившегося йода ушло 11,96 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с титром 0,001716 г/мл.

449. К 10,0 мл раствора, содержащему пероксид водорода, добавили 5,00 мл хлороводородной кислоты (1:1) и 20,0 мл 10,0%-ного раствора иодида калия. Рассчитайте массовую долю H_2O_2 в анализируемом растворе, если на титрование выделившегося йода ушло 6,06 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией 0,111 моль/л.

450. Навеску образца, содержащего сульфит и сульфат калия, массой 0,1909 г растворили в мерной колбе на 250,0 мл. К аликвоте полученного раствора, объемом 20,00 мл, добавили 25,00 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,05810 моль/л, избыток которого оттитровали раствором соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с молярной концентрацией 0,1051 моль/л.

Рассчитайте массовую долю сульфита калия в анализируемом образце, если на титрование ушло 12,36 мл соли Мора.

451. К подкисленному раствору, приготовленному из навески дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ массой 0,1545 г, прибавили избыток йодида калия. На титрование выделившегося йода было затрачено 23,25 мл раствора $Na_2S_2O_3$. Вычислите молярную концентрацию тиосульфата натрия.

452. На титрование йода, выделившегося после добавления к раствору йодата калия KIO_3 раствора йодида калия (взятом в избытке по отношению к KIO_3) и хлороводородной кислоты, затрачено 25,01 мл раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ с молярной концентрацией 0,05000 моль/л. Рассчитайте массу KIO_3 в анализируемом растворе.

453. К 50,00 мл 10,00%-ного раствора йодида калия, подкисленному серной кислотой, добавили 25,00 мл раствора $KMnO_4$ с молярной концентрацией равной 0,02220 моль/л. На титрование выделившегося при этом йода было затрачено 22,50 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислите молярную концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$.

454. Навеску руды, содержащей медь, массой 1,24 г растворили в кислоте в мерной колбе на 200 мл. К аликвоте полученного раствора объемом 50,0 мл добавили 10,0 мл 15,0%-ного раствора йодида калия. Рассчитайте массовую долю меди в руде, если на титрование выделившегося йода ушло 4,06 мл раствора $Na_2S_2O_3$ с молярной концентрацией 0,0786 моль/л.

455. К 10,00 мл раствора, содержащего ионы Cu^{2+} , прибавили избыток йодида калия и хлороводородную кислоту. На титрование выделившегося йода затрачено 13,22 мл раствора $Na_2S_2O_3$ с молярной концентрацией 0,09806 моль/л. Вычислите массовую концентрацию Cu^{2+} в анализируемом растворе.

456. Навеску образца, содержащего нитрат и нитрит натрия, массой 3,10 г растворили в мерной колбе на 500 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 25,0 мл подкислили серной кислотой и оттитровали раствором перманганата калия с молярной концентрацией, равной 0,0258 моль/л. Рассчитайте массовую долю нитрита натрия в образце, если на титрование ушло 8,24 мл раствора $KMnO_4$.

457. К навеске дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ массой 0,1577 г, содержащему индифферентные примеси, добавили в избытке раствор йодида калия и хлороводородную кислоту. На титрование выделившегося при этом йода израсходовано 25,65 мл раствора

тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1125 моль/л. Вычислите массовую долю $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в исходном образце.

458. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора KI раствором KMnO_4 в слабокислой среде ($\text{pH} = 5$).

459. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора KI раствором KMnO_4 в сильноокислой среде ($\text{pH} = 0$).

460. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора Fe^{2+} раствором KMnO_4 в кислой среде ($\text{pH} = 2$).

461. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора Fe^{2+} раствором KMnO_4 в кислой среде ($\text{pH} = 0$).

462. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора Sn^{2+} раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с молярной концентрацией 0,1000 моль/л в кислой среде ($\text{pH} = 2$) (разбавление можно не учитывать).

463. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора HAsO_2 раствором KMnO_4 в кислой среде ($\text{pH} = 2$).

464. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствором I_2 .

465. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ раствором FeSO_4 .

466. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора FeSO_4 раствором $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ в кислой среде ($\text{pH} = 2$).

467. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора SnCl_2 раствором $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ в кислой среде ($\text{pH} = 0$).

468. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора HClO раствором Fe^{2+} в кислой среде ($\text{pH} = 1$).

469. Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора KI раствором KMnO_4 в кислой среде ($\text{pH} = 3$).

- 470.** Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,1 молярным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде ($\text{pH} = 2$).
- 471.** Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора оксалата $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,01 молярным раствором KMnO_4 в кислой среде ($\text{pH} = 0$).
- 472.** Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора Fe^{2+} раствором KMnO_4 в кислой среде ($\text{pH} = 1$).
- 473.** Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора Sn^{2+} 0,05 молярным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде ($\text{pH} = 1$).
- 474.** Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора HAsO_2 раствором KMnO_4 в кислой среде ($\text{pH} = 1$).
- 475.** Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствором Ce^{4+} .
- 476.** Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ раствором FeSO_4 .
- 477.** Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора FeSO_4 раствором $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ в кислой среде ($\text{pH} = 1$).
- 478.** Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора SnCl_2 раствором $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ в кислой среде ($\text{pH} = 0$).
- 479.** Определите, какой редокс-индикатор является оптимальным в случае титрования раствора HClO раствором Fe^{2+} в кислой среде ($\text{pH} = 2$).
- 480.** Постройте кривую титрования 20,00 мл раствора Fe^{2+} с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ той же концентрации.
- 481.** Постройте кривую титрования 25,00 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1500 моль/л раствором KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1500 моль/л.
- 482.** Постройте кривую титрования 50,0 мл раствора J_2 с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0500 моль/л.

- 483.** Постройте кривую титрования 20,00 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1500 моль/л раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1500 моль/л.
- 484.** Постройте кривую титрования 25,0 мл раствора Ce^{4+} с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л раствором Fe^{2+} с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0100 моль/л.
- 485.** Постройте кривую титрования 50,0 мл раствора KJ с молярной концентрацией эквивалента 0,0200 моль/л раствором KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0200 моль/л, в кислой среде.
- 486.** Постройте кривую титрования 20,0 мл раствора KCl с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0500 моль/л.
- 487.** Постройте кривую титрования 25,0 мл раствора Sn^{2+} с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л раствором KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0100 моль/л, в нейтральной среде.
- 488.** Постройте кривую титрования 40,0 мл раствора AsO_2^- с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л раствором H_2O_2 с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0500 моль/л.
- 489.** Постройте кривую титрования 50,00 мл раствора NaBr с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,2000 моль/л.
- 490.** Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора Fe^{2+} с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л.
- 491.** Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л.
- 492.** Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора I_2 с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л.
- 493.** Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л.
- 494.** Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора Ce^{4+} с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором Fe^{2+} с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л.

495. Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора KI с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л, в кислой среде ($\text{pH}=4$).

496. Постройте кривую титрования 10,0 мл раствора KI с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0100 моль/л.

497. Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора Sn^{2+} с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л, в нейтральной среде.

498. Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора AsO_2^- с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором H_2O_2 с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л.

499. Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора NaBr с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л.

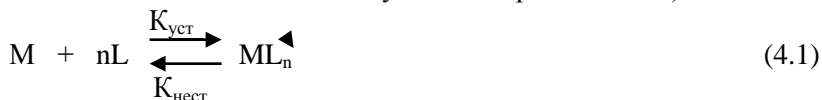
500. Постройте кривую титрования 10,00 мл раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л.

ТЕМА 4. МЕТОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

4.1. Равновесия реакций комплексообразования

Комплексные или координационные соединения – соединения, состоящие из центрального иона (комплексообразователя), вокруг которого координируются сложные частицы – лиганды L , способные к самостоятельному существованию в растворах. В качестве комплексообразователя чаще всего выступают металлы M . При комплексообразовании ион металла предоставляет вакантные орбитали (является акцептором электронов), а лиганды – неподеленные электронные пары (НЭП), то есть являются донорами электронов. НЭП становится общей, образуется донорно-акцепторная связь.

Уравнение реакции образования комплекса имеет вид (для упрощения записи здесь и далее не указаны заряды частиц):



Константа равновесия реакции комплексообразования называется константой устойчивости комплексного соединения:

$$K_{\text{уст.}} = \beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}. \quad (4.2)$$

Чем больше данная величина, тем большее число комплексных частиц образуется в растворе (комплекс прочнее), тем меньше комплекс диссоциирует на составные части, то есть слабее протекает обратная реакция, которая характеризуется константой нестойкости:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}. \quad (4.3)$$

Таким образом, константа устойчивости обратна величине константы нестойкости ($K_{\text{уст}} = 1/K_{\text{нест.}}$), причем $K_{\text{нест.}}$ и $K_{\text{уст}}$ (β) являются справочными величинами.

Использование в титриметрии реакций комплексообразования чаще всего осложнено нарушением стехиометричности ее протекания. Это обусловлено тем, что в растворе, как правило, существуют в равновесии одновременно несколько форм комплексных соединений с различными координационными числами. В целях преодоления этого

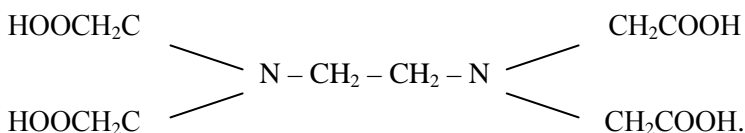
затруднения были предложены реагенты, получившие название – комплексоны.

Комплексоны – аминополикарбоновые кислоты, образующие с ионами металлов комплексные соединения.

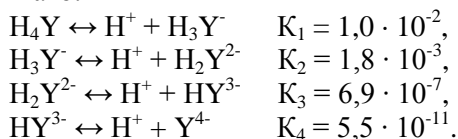
Комплексоны обладают свойствами, обуславливающими их широкое применение в качестве аналитических реагентов:

- образуют комплексные соединения (*комплексонаты*) практически со всеми ионами металлов (за исключением щелочных);
- комплексонаты имеют постоянный состав (1 : 1) в широком диапазоне изменения концентраций;
- комплексные соединения обладают высокой устойчивостью, что подтверждается соответствующими значениями констант (см. прил. И, таблица И1);
- большинство образующихся комплексонатов бесцветны, что облегчает фиксирование точки эквивалентности в титриметрии с помощью металл-индикаторов.

Наиболее часто применяемым комплексонатом в титриметрии является этилендиаминтетрауксусная кислота ЭДТУ или комплексон II (динатриевая соль – ЭДТА, комплексон III, трилон Б):



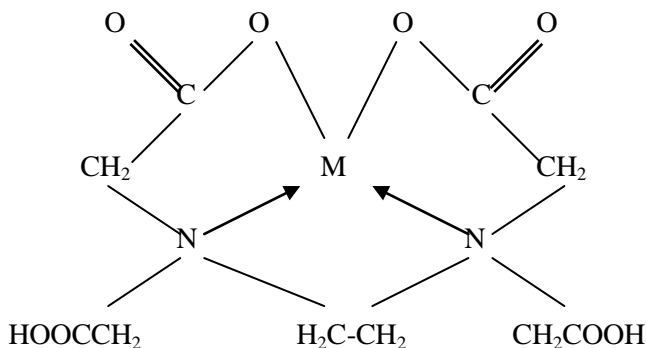
Сокращенное обозначение ЭДТУ – H_4Y , то есть ЭДТУ является четырехосновной кислотой, которая в водном растворе диссоциирует ступенчато:



Из рассмотрения констант кислотности H_4Y следует следующий вывод:

- при $\text{pH} < 2$ – в растворе в основном преобладает форма H_4Y ;
- при $\text{pH} > 12$ – равновесие смещено в сторону образования Y^{4-} ;
- при $\text{pH} = 4 \div 6$ – преобладает форма H_2Y^{2-} ;
- при $\text{pH} = 8 \div 10$ – HY^{3-} .

ЭДТУ и ЭДТА образуют с ионами *s*, *p*, *d* – элементов хелатные комплексы:



С двумя атомами кислорода ион металла образует ковалентные связи, с двумя неподеленными парами атома азота – донорно-акцепторные связи. Состав комплексного соединения с ЭДТУ (ЭДТА) независимо от заряда иона металла, как правило, имеет состав $M:Y = 1:1$.

Таблица 4.1.

Устойчивость некоторых этилендиаминтетраацетатных комплексов с различными ионами металлов

Устойчивость комплекса	Катионы металлов			
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}
β_{MY}	$4,9 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	$4,2 \cdot 10^{18}$
$lg\beta_{MY}$	8,69	10,70	14,33	18,62

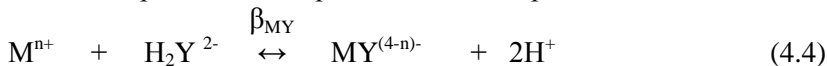
Сама кислота (ЭДТУ) плохо растворяется в воде (~ 2 г/л или $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л), поэтому в качестве титранта используют раствор ее динатриевой соли Na_2H_2Y (ЭДТА или трилон Б).

4.2. Применение комплексонов в титриметрии

Большинство катионов образуют с трилоном Б достаточно прочные комплексные соединения, что находит широкое применение для титриметрического определения ионов металлов комплексонометрическим методом. Селективность титрования достигается путем изменения pH среды. Для определения менее устойчивых комплексов используют $pH \geq 10$. Для определения металлов, образующих более устойчивые комплексы с ЭДТА,

титрование можно проводить и в более кислой среде. Для поддержания рН среды в процессе титрования используют буферные растворы (например, при определении ионов Al^{3+} применяют ацетатный буфер с $pH \approx 4,5$).

В общем виде химическую реакцию, положенную в основу комплексонометрического титрования можно представить в виде



Определяемый Трилон Б Образующееся

катион

комплексное соединение

4.3. Кривые титрования: построение и анализ

4.3.1. Построение кривых титрования.

Кривая комплексо-метрического титрования ионов металла (M^{n+}) раствором ЭДТУ представляет собой зависимость $pM = f(\tau)$, где $pM = -\lg[M^{n+}]$.

Приведем расчеты для построения кривой на примере титрования 10,00 мл раствора соли Ca^{2+} с концентрацией 0,1000 моль/л (C_0) раствором ЭДТА той же концентрации ($\lg\beta_{MY} = 10,7$).

Рассмотрим расчетные формулы для трех областей:

1. До точки эквивалентности ($\tau < 1$):

$$C_M = C_0 \cdot (1 - \tau) \text{ или}$$

$$pM = -\lg[C_0 \cdot (1 - \tau)] = -\lg C_0 - \lg(1 - \tau). \quad (4.5)$$

Например, при $\tau = 0,5$ $pM = 1 - \lg 0,5 \approx 1,3$.

2. В точке эквивалентности ($\tau = 1$):

Ион металла ($M = M^{2+}$) присутствует в растворе только за счет диссоциации комплекса MY^{2-} (считаем, что $[M^{2+}] = [Y^{4-}] = C_{M^{2+}}$):

$$\beta_{MY^{2-}} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}}^2}, \text{ откуда получим}$$

$$C_{M^{2+}} = \sqrt{\frac{C_{MY^{2-}}}{\beta_{MY^{2-}}}}.$$

Прологарифмируем полученное выражение:

$$\lg C_{M^{2+}} = \frac{1}{2} \lg C_{MY^{2-}} - \frac{1}{2} \lg \beta_{MY^{2-}} \text{ или } -\lg C_{M^{2+}} = -\frac{1}{2} \lg C_{MY^{2-}} + \frac{1}{2} \lg \beta_{MY^{2-}};$$

$$\text{при условии, что } C_{MY^{2-}} = C_o : pM = \frac{1}{2} \lg \beta_{MY^{2-}} - \frac{1}{2} \lg C_o. \quad (4.6)$$

Подставим значения величин для рассматриваемого случая:

$$pM = \frac{1}{2} \cdot 10,7 - \frac{1}{2} \cdot \lg 10^{-1} = 5,35 + 0,50 = 5,85.$$

3. После точки эквивалентности ($\tau > 1$):

В данной области имеем избыток Y^{4-} , концентрацию ионов металла можно рассчитать из величины $\beta_{MY^{2-}}$:

$$\beta_{MY^{2-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot C_{Y^{4-}}}, \text{ откуда } C_{M^{2+}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{\beta_{MY^{2-}} \cdot C_{Y^{4-}}}.$$

После логарифмирования получим

$$-\lg C_{M^{2+}} = \lg \beta_{MY^{2-}} + \lg C_{Y^{4-}} - \lg C_{MY^{2-}} \text{ или}$$

$pM = \lg \beta_{MY^{2-}} + \lg C_o (\tau - 1) - \lg C_o$, преобразовав которое, имеем

$$pM = \lg \beta_{MY^{2-}} + \lg (\tau - 1). \quad (4.7)$$

Например, при $\tau = 1,5$ $pM = 10,7 + \lg 0,5 = 10,4$.

Данные для расчета точек на кривой титрования 10,00 мл раствора соли Ca^{2+} с концентрацией 0,1000 моль/л децимолярным раствором ЭДТА представлены в таблице 4.2. Кривые комплексонометрического титрования, построенные по рассчитанным данным в виде графической зависимости $pM = f(\tau)$, отражены на рис. 4.1.

4.3.2. Анализ кривых титрования.

Как следует из расчетных формул, на величину скачка на кривой титрования оказывают влияние две величины: первоначальная концентрация определяемого иона в растворе и константа устойчивости образующегося комплексного соединения с ЭДТА: чем выше концентрация определяемого иона и чем прочнее комплекс, тем больше скачок. Следовательно, можно вычислить критические значения этих величин, ниже которых комплексонометрическое титрование использовать для аналитических определений нецелесообразно. Попробуем оценить величину скачка при погрешности титриметрического определения в 1%:

$$\Delta pM = pM_{\tau=1,01} - pM_{\tau=0,99} = \lg \beta_{MY} + \lg (1,01 - 1,00) + \lg C_o + \lg (1,00 - 0,99), \Delta pM = \lg \beta_{MY} + \lg C_o + (2 \cdot \lg 10^{-2}) = \lg \beta_{MY} + \lg C_o - 4.$$

Предположим, что $C_o = 0,1000$ моль/л, тогда:

$$\Delta pM = \lg \beta_{MY} - 1 - 4 = \lg \beta_{MY} - 5.$$

Таблица 4.2.

Данные для расчета точек на кривой титрования 10,00 мл раствора соли Ca^{2+} с концентрацией 0,1000 моль/л децимолярным раствором ЭДТА

$V(\text{ЭДТА}), \text{ мл}$	$\tau = \frac{V(\text{ЭДТА})}{V(\text{ЭДТА})_{\text{экв.}}}$	pM
До точки эквивалентности ($\tau < 1$):		$pM = -\lg[C_0 \cdot (1 - \tau)]$
0	0	1,00
0,10	$0,10/10,00 = 0,010$	1,05
5,00	$5,00/10,00 = 0,500$	1,31
9,00	$9,00/10,00 = 0,900$	2,00
9,90	$9,90/10,00 = 0,990$ недотитровано на 1%	3,00
9,99	$9,99/10,00 = 0,999$ недотитровано на 0,1%	4,00
В точке эквивалентности ($\tau = 1$):		$pM = \frac{1}{2} \lg \beta_{MY^{2-}} - \frac{1}{2} \lg C_0$
10,00	$10,00/10,00 = 1,000$	5,85
После точки эквивалентности ($\tau > 1$):		$pM = \lg \beta_{MY^{2-}} + \lg(\tau - 1)$
10,01	$10,01/10,00 = 1,001$ перетитровано на 0,1%	7,70
10,10	$10,10/10,00 = 1,010$ перетитровано на 1 %	8,70
11,00	$11,00/10,00 = 1,100$	9,70
15,00	$15,00/10,00 = 1,500$	10,40
19,00	$19,00/10,00 = 1,900$	10,65

Из анализа полученных выражений следующие выводы: для того, чтобы на кривой титрования наблюдался скачок необходимо, чтобы $\Delta pM > 0$, откуда $\lg \beta_{MY} \geq 5$, то есть раствор соли металла с концентрацией, равной 0,1 моль/л, можно оттитровать с погрешностью 1%, если константа устойчивости его комплекса больше или равна 10^5 .

Оценим величину скачка при погрешности титриметрического определения в 0,1% в тех же условиях:

$$\Delta pM = pM_{\tau=1,001} - pM_{\tau=0,999} = \lg \beta_{MY} + \lg(1,001 - 1,000) + \lg C_0 + \lg(1,000 - 0,999),$$



Рис. 4.1. Кривая комплексонометрического титрования 10,00 мл раствора соли Ca^{2+} с концентрацией 0,1000 моль/л децимолярным раствором ЭДТА

$$\Delta \text{pM} = \lg \beta_{\text{MY}} + \lg C_0 + (2 \cdot \lg 10^{-3}) = \lg \beta_{\text{MY}} + \lg C_0 - 6.$$

$$\text{При } C_0 = 0,1000 \text{ моль/л, } \Delta \text{pM} = \lg \beta_{\text{MY}} - 1 - 6 = \lg \beta_{\text{MY}} - 7$$

Для того чтобы $\Delta \text{pM} > 0$ необходимо, чтобы $\lg \beta_{\text{MY}} \geq 7$, то есть раствор соли металла с концентрацией, равной 0,1 моль/л, можно оттитровать с погрешностью 0,1%, если константа устойчивости его комплекса больше или равна 10^7 .

Соответственно, зная константу устойчивости комплексного соединения ЭДТА с определяемым ионом, и опираясь на требуемую точность анализа, можно рассчитать минимально определяемую концентрацию соли металла в анализируемом растворе и/или сделать выводы о целесообразности использования комплексонометрического титрования для решения поставленной аналитической задачи.

4.3.3. Оценка возможности титрования металлов при заданных значениях pH.

С помощью буферных растворов мы можем поддерживать значение pH раствора, и тем самым изменять долю ЭДТА в растворе.

В таблице 4.3. показано как изменяется доля иона Y^{4-} , образующегося из ЭДТА, при различных значениях pH.

Долю иона Y^{4-} можно вычислить по уравнению

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{C_{Y^{4-}}}{C_{\text{общ.}}}, \text{ откуда } C_{Y^{4-}} = \alpha_{Y^{4-}} \cdot C_{\text{общ.}} \quad (4.8)$$

$$\text{Поскольку } \beta_{MY^{2-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot C_{Y^{4-}}}, \text{ то } \beta_{MY^{2-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} \cdot C_{\text{общ.}}},$$

$$\text{откуда } \beta' = \beta_{MY^{2-}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} = \frac{C_{MY^{2-}}}{C_{M^{2+}} \cdot C_{\text{общ.}}} \quad (4.9)$$

(так как при заданном значении pH $\alpha_{Y^{4-}} = \text{const}$, то $\beta_{MY^{2-}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} = \text{const}$).

β' – условная константа устойчивости комплекса при определенном значении pH. Условная константа позволяет оценить возможность титрования в заданных условиях.

Таблица 4.3.

Доля иона Y^{4-} , образующегося из ЭДТА, при некоторых значениях pH

pH	1	4	7	10	12
$\alpha_{Y^{4-}}$	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$9,8 \cdot 10^{-1}$

Пример 4.1. Возможно ли комплексометрически оттитровать ионы Fe^{2+} при pH = 3,0?

Решение: Найдем по прил. И (таблица И2) долю иона Y^{4-} $\alpha_{Y^{4-}} = 2,5 \cdot 10^{-11}$ при pH = 3,0 и по таблице И1 прил. И – константу устойчивости комплекса ЭДТА с Fe^{2+} $\beta_{MY} = 2,1 \cdot 10^{14}$.

Рассчитаем условную константу устойчивости комплекса при pH = 3,0: $\beta' = \alpha_{Y^{4-}} \cdot \beta_{MY} = 2,5 \cdot 10^{-11} \cdot 2,1 \cdot 10^{14} = 5,0 \cdot 10^3$.

Ранее было показано, что раствор соли металла можно оттитровать с погрешностью в 1%, если константа устойчивости комплекса больше или равна 10^5 .

Ответ: Поскольку $\beta' = 5,0 \cdot 10^3 < 10^5$, то при pH = 3,0 комплексометрическое титрование ионов Fe^{2+} невозможно.

Пример 4.2. Возможно ли комплексометрически оттитровать ионы Fe^{2+} при pH = 7,0?

Решение: При $\text{pH} = 7,0$ $\alpha_{Y^{4-}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$, $\beta_{MY} = 2,1 \cdot 10^{14}$.

Рассчитаем условную константу:

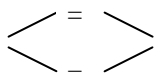
$$\beta' = \alpha_{Y^{4-}} \cdot \beta_{MY} = 4,0 \cdot 10^{-4} \cdot 2,1 \cdot 10^{14} = 8,4 \cdot 10^{10}.$$

Ответ: Поскольку $\beta' = 8,4 \cdot 10^{10} > 10^7$, то при $\text{pH} = 7,0$ комплексонометрическое титрование ионов Fe^{2+} возможно (при этом погрешность не превысит 0,1%).

4.4. Индикаторы в комплексометрии

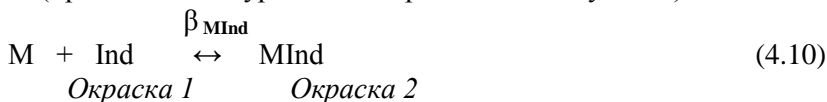
В качестве индикаторов в комплексометрии используются органические вещества, способные образовывать комплексные соединения с ионами металлов, причем окраска свободного соединения отличается от окраски комплекса. Поскольку комплексы должны быть окрашены, то в состав органических соединений входят, так называемые, хромофорные группы, например

- $N = N$ - азогруппа,

=  = - хиноидная группа,

поэтому эти индикаторы называются металлохромными.

В результате реакции комплексообразования изменяется электронное строение металл-индикаторов, что приводит к изменению окраски (при написании уравнения заряды ионов опущены):



Данное равновесие можно охарактеризовать константой устойчивости комплекса ионов металла с индикатором

$$\beta_{\text{MInd}} = \frac{C_{\text{MInd}}}{C_{\text{M}} \cdot C_{\text{Ind}}} \quad (4.11)$$

В результате логарифмирования этого выражения получим

$$\text{pM} = -\lg C_{\text{M}}, \quad \text{pM} = \lg \beta_{\text{MInd}} - \lg \frac{C_{\text{MInd}}}{C_{\text{Ind}}}. \quad (4.12)$$

Видимый переход окраски в растворе наблюдается при изменении соотношения $C_{\text{MInd}} : C_{\text{Ind}}$ в интервале от 1 : 10 до 10 : 1. Подставляя данные значения в выражение (4.12), имеем

$$\Delta pM = \lg \beta_{MInd} \pm 1. \quad (4.13)$$

Таким образом, интервал перехода окраски металиндикатора зависит только от константы устойчивости комплекса ионов металла с индикатором.

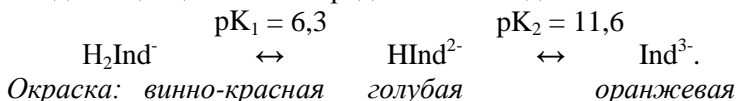
При использовании металиндикаторов необходимо выполнение следующего условия: константа устойчивости комплекса иона металла с индикатором должна быть не менее чем в 100 раз меньше, чем константа устойчивости с ЭДТА (титрант):

$$\frac{K_{MY}}{K_{MInd}} > 10^2.$$

При титровании обычно применяют индикаторы в концентрации, не превышающей $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л.

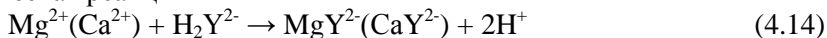
Наиболее часто при комплексонометрическом титровании в качестве металиндикаторов используют ЭХЧТ (эриохром черный *T*) и мурексид.

ЭХЧТ содержит азогруппу и является слабой кислотой, процесс его диссоциации можно представить в виде



4.5. Определение общей жесткости воды

Наиболее часто комплексонометрическое титрование используют для определения общей жесткости воды. Жесткость воды характеризуется содержанием в ней растворимых солей кальция и магния. Определение общей жесткости проводят комплексонометрически с помощью прямого титрования солей кальция (II) и магния (II) стандартным раствором ЭДТА в присутствии ЭХЧТ на фоне аммиачного буферного раствора. В растворе протекает химическая реакция



Общую жесткость воды (ОЖ) по результатам титрования рассчитывают по формуле

$$\text{ОЖ}_{(\text{ммоль/л})} = C\left(\frac{1}{2} \text{ ЭДТА}\right) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 1000/V_a \quad (4.15)$$

где $C(\frac{1}{2} \text{ЭДТА})$ – молярная концентрация эквивалента ЭДТА, моль/л;

$V(\text{ЭДТА})$ – объем ЭДТА, пошедший на титрование аликвоты, мл;

V_a – объем аликвоты, мл.

При вычислении молярной массы эквивалентов в случае прямого, обратного титрования и титрования заместителя исходят из постоянства стехиометрического соотношения «ион металла – комплексон» (1 : 1). За молярную массу эквивалента динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты принимают молярную массу

ЭДТА $M(\frac{1}{z} \text{ЭДТА}) = M(\text{ЭДТА}) = 372,2 \text{ г/моль}$ и, соответственно, $M(\frac{1}{z} M^{n+}) = M(M^{n+})$.

Единственным исключением из приведенного правила является случай определения общей жесткости воды, когда молярная масса эквивалента ЭДТА принимается равной половине ее молярной массы.

Задачи для самостоятельного решения по теме 4

501. Рассчитайте молярную концентрацию раствора ЭДТА, содержащего 2,070 г безводного комплексона III, содержащегося в 250,0 мл раствора.

502. Рассчитайте молярную концентрацию раствора ЭДТА, в 100,0 мл которого содержится 1,860 г препарата.

503. Какая масса ЭДТА содержится в 250,0 мл раствора с концентрацией 0,1000 моль/л?

504. Какая масса безводного ЭДТА содержится в 100,0 мл раствора с концентрацией 0,0500 моль/л?

505. Вычислите массу навески безводного препарата ЭДТА, необходимую для приготовления 2,00 л раствора с концентрацией 0,0500 моль/л?

506. Вычислите массу навески двухводного препарата ЭДТА, необходимую для приготовления 4,000 л раствора с титром 0,05125 г/мл.

507. Чему равна молярная концентрация эквивалента ЭДТА при титровании по металл-индикатору, если титр раствора равен 0,008845 г/мл?

508. Чему равна молярная концентрация ЭДТА, если титр раствора равен 0,005854 г/мл?

- 509.** Сколько граммов двухводного препарата ЭДТА нужно взять для приготовления 5 л раствора с концентрацией 0,01 моль/л?
- 510.** Сколько граммов двухводного препарата ЭДТА нужно взять для приготовления 500,0 мл раствора с титром по безводному препарату равным 0,002856 г/мл?
- 511.** Рассчитайте молярную концентрацию раствора ЭДТА, содержащего 1,561 г безводного комплексона III, растворенного в 500,0 мл раствора.
- 512.** Рассчитайте молярную концентрацию раствора ЭДТА, в 500,0 мл которого содержится 2,086 г безводного препарата.
- 513.** Какая масса двухводного препарата ЭДТА содержится в 500,0 мл раствора с концентрацией 0,02410 моль/л?
- 514.** Какая масса безводного ЭДТА содержится в 200,0 мл раствора с концентрацией 0,02652 моль/л?
- 515.** Вычислите массу навески безводного препарата ЭДТА, необходимую для приготовления 10,00 л раствора с концентрацией 0,02500 моль/л?
- 516.** Вычислите массу навески двухводного препарата ЭДТА, необходимую для приготовления 5,00 л раствора с титром 0,0250 г/мл.
- 517.** Чему равна молярная концентрация эквивалента ЭДТА, если титр раствора по двухводному препарату равен 0,004500 г/мл?
- 518.** Чему равна молярная концентрация ЭДТА, если титр раствора по безводному препарату равен 0,005528 г/мл?
- 519.** Сколько граммов двухводного препарата ЭДТА нужно взять для приготовления 3,00 л раствора с концентрацией 0,0500 моль/л?
- 520.** Сколько граммов двухводного препарата ЭДТА нужно взять для приготовления 5,00 л раствора с титром по безводному препарату равным 0,00354 г/мл?
- 521.** Рассчитайте массу NiCl_2 в растворе, на титрование которого израсходовано 20,45 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,05115 моль/л.
- 522.** Рассчитайте массовую долю цинка в руде, если на титрование раствора, приготовленного из ее навески массой 0,9003 г, израсходовано 19,51 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,1015 моль/л.
- 523.** Рассчитайте содержание магния (II) в пробе, если на титрование раствора, полученного растворением ее, затрачено 20,50 мл раствора ЭДТА с титром, равным 0,007525 г/мл.

524. Для анализа отобрали 20,00 мл сточной воды, содержащей ионы железа (III), которые осадили в виде гидроксида. Промытый осадок растворили в хлороводородной кислоте и оттитровали 14,05 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,05050 моль/л. Вычислите массовую концентрацию железа в сточной воде.

525. 1,00 л сточной воды, содержащей никель, выпарили досуха и после отделения мешающих примесей получили осадок диметилглиоксимата никеля. Промытый осадок растворили, добавили 10,0 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,0100 моль/л, на титрование избытка которого затратили 3,05 мл раствора соли магния с концентрацией 0,0100 моль/л. Вычислите массовую концентрацию никеля (мг/л) в сточной воде.

526. Чему равно содержание кальция (II) в пробе (в граммах), если на прямое титрование раствора пробы ушло 18,34 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,02315 моль/л?

527. Какую массу металлического цинка следует взять для приготовления 100,0 мл раствора, чтобы на титрование 20,00 мл его расходовалось 20,00 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,02000 моль/л?

528. Рассчитайте массу Ni^{2+} в 1,000 л раствора, если на титрование 50,00 мл его израсходовано 16,54 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,05711 моль/л.

529. Рассчитайте массовую долю цинка в руде, если на титрование раствора, приготовленного из ее навески массой 0,6931 г, израсходовано 12,45 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,09215 моль/л.

530. Рассчитайте массовую концентрацию магния (II) в анализируемом растворе, если на титрование 50,00 мл его затрачено 17,25 мл раствора ЭДТА с титром, равным 0,006755 г/мл.

531. Для анализа отобрали 100,0 мл сточной воды, содержащей ионы железа (III), которые осадили в виде гидроксида. Промытый осадок растворили в хлороводородной кислоте и оттитровали 15,40 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,04505 моль/л. Вычислите массовую долю железа в сточной воде.

532. 2,00 л сточной воды, содержащей никель, выпарили досуха и после отделения мешающих примесей получили осадок диметилглиоксимата никеля. Промытый осадок растворили, добавили 20,0 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,0510 моль/л, на титрование

избытка которого затратили 6,22 мл раствора соли магния с концентрацией 0,0100 моль/л. Вычислите массовую концентрацию никеля (мг/л) в сточной воде.

533. Чему равно содержание кальция (II) в пробе (в граммах), если на прямое титрование раствора пробы ушло 14,38 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,05023 моль/л?

534. Какую массу металлического цинка следует взять для приготовления 500,0 мл раствора, чтобы на титрование 20,00 мл его расходовалось 15,00 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,02500 моль/л?

535. На титрование аликвоты раствора, содержащего соли кальция и магния, объемом 20,00 мл по эриохром черному Т израсходовали 18,45 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,01020 моль/л, а на титрование такой же аликвоты по мурексиду затратили 8,220 мл того же титранта. Какая масса Ca^{2+} и Mg^{2+} содержится в 1,000 л раствора?

536. На титрование 25,00 мл раствора, содержащего ионы Hg^{2+} , при добавлении к нему избытка магниевой соли ЭДТА затратили 18,05 мл комплексона III с концентрацией 0,02500 моль/л. Вычислите массовую концентрацию Hg^{2+} в исследуемом растворе.

537. К 10,00 мл раствора, содержащего ионы Cu^{2+} , добавили дистиллированную воду, аммиачный буферный раствор и 20,00 мл 0,01085 моль/л раствора комплексона III. Избыток ЭДТА оттитровали раствором MgCl_2 с концентрацией 0,01292 моль/л, при этом на титрование ушло 5,470 мл этого раствора. Рассчитайте массовую концентрацию Cu^{2+} (г/л) в исходном растворе.

538. На титрование аликвоты раствора, содержащего соли кальция и магния, объемом 25,00 мл по эриохром черному Т израсходовали 15,48 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,02415 моль/л, а на титрование такой же аликвоты по мурексиду затратили 10,62 мл того же титранта. Рассчитайте массовую концентрацию в анализируемом растворе?

539. На титрование 50,00 мл раствора, содержащего ионы Hg^{2+} , при добавлении к нему избытка магниевой соли ЭДТА затратили 12,65 мл комплексона III с концентрацией 0,01825 моль/л. Вычислите массовую концентрацию Hg^{2+} в исследуемом растворе.

540. К 25,00 мл раствора, содержащего ионы Pb^{2+} , добавили дистиллированную воду, аммиачный буферный раствор и 25,00 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,02108 моль/л. Избыток ЭДТА оттитровали раствором MgCl_2 с концентрацией 0,05122 моль/л, при

этом на титрование израсходовали 7,540 мл раствора MgCl_2 . Рассчитайте массовую концентрацию Pb^{2+} в исследуемом растворе.

541. Какую навеску цинковой руды, содержащей 12% Zn, следует взять для анализа, чтобы после ее растворения и отделения мешающих примесей, на титрование Zn^{2+} в полученном растворе уходило не более 20 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,050 моль/л?

542. Какую навеску металлического цинка марки «х.ч.» следует взять для приготовления 500,0 мл раствора, чтобы на титрование 25,00 мл его уходило не более 20,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,01956 моль/л?

543. Какую навеску соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащей 8,0% индифферентных примесей, следует взять для анализа, чтобы на титрование полученного раствора уходило не более 10 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,050 моль/л?

544. На титрование 25,00 мл раствора хлорида никеля израсходовано 18,66 мл раствора ЭДТА с титром, равным 0,01846 г/мл. Определите массовую концентрацию NiCl_2 в исходном растворе.

545. Определите массовую долю индифферентных примесей в техническом образце ацетата свинца, если на титрование раствора, полученного растворением 0,2085 г его, израсходовано 11,68 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,04937 моль/л.

546. Определите массовую долю магния в образце алюминиевого сплава, если на титрование 25,00 мл раствора, полученного растворением 1,025 г сплава в мерной колбе на 200,0 мл, израсходовано 7,060 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,02149 моль/л.

547. Определите массовую долю индифферентных примесей в техническом образце соли $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, если на титрование раствора, полученного растворением 0,09724 г ее, израсходовано 15,26 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,02493 моль/л.

548. Навеску стекла массой 60,00 г перевели в раствор, который довели в мерной колбе до 200,0 мл. На титрование аликвоты полученного раствора объемом 25,00 мл израсходовано 8,120 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,005249 моль/л. Рассчитайте массовую долю железа в стекле.

549. Определите массовую долю никеля в стали, если после растворения 20,47 г пробы никель осадили диметилглиоксимом, осадок растворили в хлороводородной кислоте и довели до метки в мерной колбе на 100,0 мл. 25,00 мл полученного раствора оттитровали 18,45 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,05104 моль/л.

550. Определите массовую долю магния в образце алюминиевого сплава, если на титрование 20,00 мл раствора, полученного растворением 1,840 г сплава в мерной колбе на 250,0 мл, израсходовано 9,210 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,02419 моль/л.

551. Какую навеску силиката, содержащего 12 % Al_2O_3 , необходимо взять для анализа, чтобы после сплавления и соответствующей обработки пробы, на титрование полученного раствора, содержащего Al^{3+} , уходило не более 10 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,050 моль/л?

552. Навеску технического образца соли MgSO_4 массой 0,3616 г растворили в мерной колбе на 250,0 мл. На титрование 20,00 мл приготовленного раствора израсходовано 11,06 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,02144 моль/л. Рассчитайте массовую долю магния в образце.

553. Рассчитайте массовую долю CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения 1,063 г пробы и соответствующей обработки объем раствора довели водой до 200,0 мл, на титрование 25,00 мл которого для определения суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} израсходовано 17,96 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,05219 моль/л, а на титрование Mg^{2+} - 9,210 мл того же раствора.

554. Определите массовую концентрацию раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, если после добавления к 25,00 мл его 25,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,1068 моль/л на титрование избытка ЭДТА уходит 14,72 мл раствора ZnCl_2 с молярной концентрацией равной 0,1022 моль/л.

555. Сколько граммов сульфат-ионов содержится в пробе, если после добавления к ней 20,00 мл раствора BaCl_2 с молярной концентрацией 0,1031 моль/л избыток последнего оттитровали 18,61 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,05104 моль/л?

556. Какая масса ртути содержится в 100,0 мл раствора, если после добавления к ней 25,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией

0,05103 моль/л избыток последнего оттитровали 15,86 мл раствора MgSO_4 с молярной концентрацией равной 0,04834 моль/л?

557. В мерной колбе вместимостью 200,0 мл растворили 0,8072 г технической соли MnSO_4 . К 25,00 мл этого раствора прибавили 20,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,04273 моль/л, избыток которого оттитровали 16,32 мл раствора ZnSO_4 с массовой концентрацией 0,002105 г/мл. Рассчитайте массовую долю MnSO_4 в образце технической соли.

558. На титрование 20,00 мл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ после добавления избытка раствора соли этилендиаминтетраацетата магния ушло 18,95 мл раствора ЭДТА с массовой концентрацией 0,001743 г/мл. Рассчитайте массовую концентрацию $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в растворе.

559. На титрование 25,00 мл раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ после добавления избытка раствора соли этилендиаминтетраацетата магния ушло 21,19 мл раствора ЭДТА с массовой концентрацией 0,001974 г/мл. Рассчитайте массовую концентрацию $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в растворе.

560. Навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,7568 г растворили в мерной колбе на 200,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили в избытке раствор соли этилендиаминтетраацетата магния и оттитровали 14,51 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,02498 моль/л. Рассчитайте массовую долю $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце.

561. Определите массовую долю алюминия в сплаве, если после растворения 0,6834 г его и удаления мешающих ионов объем раствора довели в мерной колбе до 250,0 мл. К 25,00 мл этого раствора добавили избыток раствора соли этилендиаминтетраацетата магния. На титрование полученной смеси ушло 12,76 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,05031 моль/л.

562. В мерной колбе емкостью 200,0 мл растворили навеску соли $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ массой 0,6862 г. К 20,00 мл этого раствора добавили 25,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,01189 моль/л, избыток которого оттитровали 10,64 мл раствора ZnSO_4 с массовой концентрацией 0,001956 г/мл. Рассчитайте массовую долю Ni в образце.

563. В мерной колбе емкостью 250,0 мл растворили навеску соли $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ массой 0,3892 г. К 20,00 мл этого раствора добавили 25,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,01280 моль/л, избыток которого оттитровали 20,46 мл раствора ZnSO_4 с массовой

концентрацией 0,001865 г/мл. Рассчитайте массовую долю Mg в образце.

564. В мерной колбе емкостью 200,0 мл растворили навеску соли $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ массой 0,2729 г. К 20,00 мл этого раствора добавили 25,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,02108 моль/л, избыток которого оттитровали 19,21 мл раствора ZnSO_4 с массовой концентрацией 0,003919 г/мл. Рассчитайте массовую долю $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в образце.

565. К 10,00 мл исследуемого раствора, содержащего пиридин, добавили спиртовый раствор CdCl_2 . Выпавший осадок $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ отфильтровали, растворили и оттитровали раствором ЭДТА с концентрацией 0,009918 моль/л, при этом с эриохром черным Т в аммонийном буферном растворе ушло 15,25 мл титранта. Вычислите массовую концентрацию (г/л) пиридина в исходном растворе.

566. Чему равен pMg , если на 20,00 мл раствора Mg^{2+} с концентрацией 0,1000 моль/л введено 10,00 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,1000 моль/л?

567. Чему равен pMg , если на 20,00 мл раствора Mg^{2+} с концентрацией 0,1000 моль/л введено 20,00 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,01000 моль/л?

568. Рассчитайте pM в момент титрования, если к 100,0 мл 0,1000 моль/л раствора соли Pb^{2+} добавлено 199,8 мл 0,05000 моль/л раствора ЭДТА.

569. Чему равен pMg , если на 25 мл раствора с концентрацией Mg^{2+} , равной 0,10 моль/л при $\text{pH} = 10$, введено 25 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,010 моль/л?

570. Чему равен pMg , если на 20,00 мл раствора Mg^{2+} с концентрацией 1,000 моль/л введено 10,00 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,1000 моль/л?

571. Чему равен pMg , если на 20,00 мл раствора Mg^{2+} с концентрацией 0,1000 моль/л введено 20,00 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,05000 моль/л?

572. Рассчитайте pM в момент титрования, если к 100,0 мл 0,1000 моль/л раствора соли Pb^{2+} добавлено 199,8 мл 0,1000 моль/л раствора ЭДТА.

573. Чему равен pMg , если на 25,0 мл раствора с концентрацией Mg^{2+} , равной 0,100 моль/л при $\text{pH} = 10,0$, введено 10,0 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,0250 моль/л?

574. Найдите концентрацию Mg^{2+} и pMg в процессе титрования 20 мл раствора $MgCl_2$ с концентрацией 0,10 моль/л на фоне аммиачного буферного раствора с $pH = 9,0$, если добавлено 9,9 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,050 моль/л.

575. Найдите концентрацию Mg^{2+} и pMg в процессе титрования 20,0 мл раствора $MgCl_2$ с концентрацией 0,100 моль/л на фоне аммиачного буферного раствора с $pH = 10,0$, если добавлено 40,0 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,0500 моль/л.

576. Найдите концентрацию Cu^{2+} и pCu в процессе титрования 20,0 мл раствора $CuSO_4$ с концентрацией 0,0250 моль/л в присутствии формиатной буферной смеси с $pH = 4,00$, если добавлено 9,99 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,0500 моль/л.

577. Найдите концентрацию Cu^{2+} и pCu в процессе титрования 20,0 мл раствора $CuSO_4$ с концентрацией 0,0250 моль/л в присутствии формиатной буферной смеси с $pH = 4,00$, если добавлено 10,1 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,0500 моль/л.

578. Найдите концентрацию Cd^{2+} и pCd в процессе титрования 50,0 мл раствора $CdSO_4$ с концентрацией 0,500 моль/л в присутствии ацетатной буферной смеси с $pH = 5,00$, если добавлено 100 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,0500 моль/л.

579. Найдите концентрацию Cd^{2+} и pCd в процессе титрования 5,00 мл раствора $CdSO_4$ с концентрацией 0,100 моль/л в присутствии ацетатной буферной смеси при $pH = 5,00$, если добавлено 10,1 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,0500 моль/л.

580. Рассчитайте pM в точке титрования; если к 100 мл 0,00100 моль/л раствора соли $AlCl_3$ в присутствии ацетатной буферной смеси с $pH = 5,00$ прибавлено 9,90 мл 0,0100 моль/л раствора ЭДТА.

581. Рассчитайте pM в точке титрования, если к 20,00 мл 0,0100 моль/л раствора соли $Cr(NO_3)_3$ в присутствии формиатной буферной смеси с $pH = 4,0$ добавлено 19,5 мл 0,0100 моль/л раствора ЭДТА.

582. Рассчитайте pM в точке титрования; если к 100 мл 0,00100 моль/л раствора соли Mg^{2+} на фоне аммиачного буферного раствора с $pH = 9,00$ добавлено 9,99 мл ЭДТА с концентрацией 0,0100 моль/л.

583. Рассчитайте pM в точке титрования; если к 100 мл 0,00100 моль/л раствора соли Mg^{2+} на фоне аммиачного буферного раствора с $pH = 9,00$ добавлено 10,1 мл ЭДТА с концентрацией 0,0100 моль/л.

584. Рассчитайте pM в точке титрования, если к 10,0 мл 0,0100 моль/л раствора соли Fe^{2+} прилито 9,90 мл раствора ЭДТА равной концентрации.

585. Рассчитайте pM в точке титрования, если к 10,0 мл 0,0100 моль/л раствора соли Fe^{2+} прилито 10,5 мл раствора ЭДТА той же концентрации при $pH = 7,00$.

586. В каком интервале значений pZn будет находиться скачок при титровании раствора $ZnSO_4$ с концентрацией 0,010 моль/л раствором ЭДТА той же концентрации при $pH = 8,0$, если допустимая погрешность составляет 1,0%?

587. Чему равна общая жесткость 0,081%-ного раствора $Ca(NO_3)_2$?

588. Чему равна общая жесткость воды, если при титровании 100,0 мл ее расходуется 21,85 мл ЭДТА с титром, равным 0,008391 г/мл?

589. Чему равна общая жесткость 0,12%-ного раствора $Mg(NO_3)_2$?

590. Чему равна общая жесткость 0,18%-ного раствора $Ca(NO_3)_2$?

591. Чему равна общая жесткость воды, если при титровании 50,00 мл ее расходуется 10,85 мл ЭДТА с титром, равным 0,003916 г/мл?

592. Чему равна жесткость 0,056%-ного раствора $Mg(NO_3)_2$?

593. Чему равна общая жесткость 0,14%-ного раствора $CaCl_2$?

594. Чему равна общая жесткость воды, если при титровании 25,0 мл ее расходуется 8,25 мл ЭДТА с титром, равным 0,00651 г/мл?

595. Чему равна жесткость 0,125%-ного раствора $MgSO_4$?

596. При определении карбонатной жесткости на титрование 200 мл воды израсходовано 6,25 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,0984 моль/л. При определении общей жесткости на 100 мл той же воды израсходовано 15,1 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0489 моль/л. Вычислите карбонатную, общую и постоянную жесткость воды (ммоль/л).

597. При определении карбонатной жесткости на титрование 100,0 мл воды израсходовано 13,52 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1094 моль/л. При определении общей жесткости на 50,00 мл той же воды израсходовано 19,28 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией, равной 0,02514 моль/л. Вычислите карбонатную, общую и постоянную жесткость воды (ммоль/л).

598. При определении карбонатной жесткости на титрование 50,00 мл воды израсходовано 12,65 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1105 моль/л. При определении общей жесткости на 25,00 мл той же воды израсходовано 16,91 мл раствора ЭДТА с

молярной концентрацией эквивалента 0,05081 моль/л. Вычислите карбонатную, общую и постоянную жесткость воды (ммоль/л).

599. При определении карбонатной жесткости на титрование 200 мл воды израсходовано 6,52 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,0984 моль/л. При определении общей жесткости на 100 мл той же воды израсходовано 8,12 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0495 моль/л. Вычислите карбонатную, общую и постоянную жесткость воды (ммоль/л).

600. При определении карбонатной жесткости на титрование 100,0 мл воды израсходовано 12,27 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,09584 моль/л. При определении общей жесткости на 50,00 мл той же воды израсходовано 14,15 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,05293 моль/л. Вычислите карбонатную, общую и постоянную жесткость воды (ммоль/л).

Список использованных источников

1. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / Ю.А. Золотов [и др.]. - М.: Высшая школа, 2004. - 361 с.
2. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Е.Г. Власова [и др.]; под ред. О.М. Петрухина. - М.: Химия, 1993. - 400 с.
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа / В.П. Васильев. - М.: Высшая шк., 1989. - 320 с.
4. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 1 / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. - М.: Химия, 1990. - 480 с.
5. Сборник вопросов и задач по аналитической химии: учеб. пособие для вузов. / под ред. В.П. Васильева. - М.: Высшая школа, 1976. - 216 с.
6. Сборник задач по аналитической химии / А.М. Васильев [и др.]. - Ч. 1-2. Казань: Изд-во Казанского университета, 1970-1971.
7. Васильев, А.М. Сборник задач по аналитической химии / А.М. Васильев. - Ч. 1-2. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1978.
8. Сборник задач по аналитической химии: в 2 ч. Ч.1 / сост.: А.М. Васильев [и др.]; под науч. ред. проф. Л.Г. Берга. - 2-е изд., перераб. и доп. - Казань: Изд-во Казанского университета, 1970. - 114 с.
9. Сборник задач по аналитической химии: в 2 ч. Ч. 2 / сост.: А.М. Васильев [и др.]; под науч. ред. проф. Л.Г. Берга. - 2-е изд., перераб. и доп.. - Казань: Изд-во Казанского университета, 1971. - 123 с.
10. Основы аналитической химии. Химические методы анализа: учебное пособие / Н.И. Мовчан [и др.]. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. - 196 с.
11. Аналитическая химия: учебник / Н.И. Мовчан [и др.]. - М.: ИНФРА-М, 2016. - 394 с.
12. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1979. - 480 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Относительные атомные массы элементов

Символ и название элемента		A_r	Символ и название элемента		A_r
<i>Ag</i>	серебро	107,88	<i>Mn</i>	марганец	54,94
<i>Al</i>	алюминий	26,98	<i>Mo</i>	молибден	95,94
<i>As</i>	мышьяк	74,92	<i>N</i>	азот	14,01
<i>B</i>	бор	10,81	<i>Na</i>	натрий	22,99
<i>Ba</i>	барий	137,33	<i>Ni</i>	никель	58,69
<i>Be</i>	бериллий	9,01	<i>O</i>	кислород	16,00
<i>Bi</i>	висмут	208,98	<i>P</i>	фосфор	30,97
<i>Br</i>	бром	79,90	<i>Pb</i>	свинец	207,20
<i>C</i>	углерод	12,01	<i>Pd</i>	палладий	106,42
<i>Ca</i>	кальций	40,08	<i>Pt</i>	платина	195,08
<i>Cd</i>	кадмий	112,41	<i>Rb</i>	рубидий	85,47
<i>Ce</i>	церий	140,12	<i>S</i>	сера	32,07
<i>Cl</i>	хлор	35,45	<i>Sb</i>	сурьма	121,75
<i>Co</i>	кобальт	58,93	<i>Se</i>	селен	78,96
<i>Cr</i>	хром	52,00	<i>Si</i>	кремний	28,09
<i>Cu</i>	медь	63,55	<i>Sn</i>	олово	118,71
<i>F</i>	фтор	19,00	<i>Sr</i>	стронций	87,62
<i>Fe</i>	железо	55,85	<i>Te</i>	теллур	127,60
<i>Ge</i>	германий	72,59	<i>Ti</i>	титан	47,88
<i>H</i>	водород	1,01	<i>Tl</i>	таллий	204,38
<i>Hg</i>	ртуть	200,59	<i>U</i>	уран	238,03
<i>I</i>	иод	126,91	<i>V</i>	ванадий	50,94
<i>K</i>	калий	39,10	<i>W</i>	вольфрам	183,85
<i>Li</i>	литий	6,94	<i>Zn</i>	цинк	65,39
<i>Mg</i>	магний	24,31	<i>Zr</i>	цирконий	91,22

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

Плотности и концентрации кислот и оснований

Таблица Б 1 - Азотная кислота (HNO_3)

ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л	ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,00	0,3296	0,0523	1,32	51,71	10,83
1,01	2,164	0,3468	1,33	53,41	11,27
1,02	3,982	0,6446	1,34	55,13	11,72
1,03	5,784	0,9454	1,35	56,95	12,20
1,04	7,53	1,243	1,36	58,78	12,68
1,05	9,259	1,543	1,37	60,67	13,19
1,06	10,97	1,845	1,38	62,70	13,73
1,07	11,81	1,997	1,39	64,74	14,29
1,08	14,31	2,453	1,40	66,97	14,88
1,09	15,95	2,759	1,41	69,23	15,49
1,10	17,58	3,069	1,42	71,63	16,14
1,11	19,19	3,381	1,43	74,09	16,81
1,12	20,79	3,696	1,44	76,71	17,53
1,13	22,38	4,012	1,45	79,43	18,28
1,14	23,94	4,330	1,46	82,39	19,09
1,15	25,48	4,649	1,47	85,50	19,95
1,16	27,00	4,970	1,48	89,07	20,92
1,17	28,51	5,293	1,49	93,49	22,11
1,18	30,00	5,6182	1,50	96,73	23,02
1,19	31,47	5,943	1,501	96,98	23,10
1,20	32,94	6,2733	1,502	97,23	23,18
1,21	34,41	6,607	1,503	97,49	23,25
1,22	35,93	6,956	1,504	97,74	23,33
1,23	37,48	7,315	1,505	97,99	23,40
1,24	39,02	7,679	1,506	98,25	23,48
1,25	40,58	8,049	1,507	98,50	23,56
1,26	42,14	8,426	1,508	98,76	23,63
1,27	43,70	8,808	1,509	99,01	23,71
1,28	45,27	9,195	1,510	99,26	23,79
1,29	46,85	9,590	1,511	99,52	23,86
1,30	48,42	9,990	1,512	99,77	23,94
1,31	50,00	10,39	1,513	100	24,0121

Таблица Б 2 - Серная кислота (H₂SO₄)

ρ, г/см³	Мас, доля, %	С, моль/л		ρ, г/см³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,00	0,261	0,02660		1,38	48,45	6,817
1,01	1,731	0,1738		1,39	49,48	7,012
1,02	3,242	0,3372		1,40	50,50	7,208
1,03	4,746	0,4983		1,41	51,52	7,406
1,04	6,237	0,6613		1,42	52,51	7,603
1,05	7,704	0,8250		1,43	53,50	7,801
1,06	9,129	0,9865		1,44	54,49	8,000
1,07	10,56	1,152		1,45	55,45	8,198
1,08	11,96	1,317		1,46	56,41	8,397
1,09	13,36	1,484		1,47	57,36	8,598
1,10	14,73	1,652		1,48	58,31	8,799
1,11	16,08	1,820		1,49	59,24	9,000
1,12	17,43	1,990		1,50	60,17	9,202
1,13	18,76	2,161		1,51	61,08	9,404
1,14	20,08	2,334		1,52	62,00	9,608
1,15	21,38	2,507		1,53	62,91	9,813
1,16	22,67	2,681		1,54	63,81	10,02
1,17	23,95	2,857		1,55	64,71	10,23
1,18	25,21	3,033		1,56	65,59	10,43
1,19	26,47	3,211		1,57	66,47	10,64
1,20	27,72	3,391		1,58	67,35	10,85
1,21	28,95	3,572		1,59	68,23	11,06
1,22	30,18	3,754		1,60	69,09	11,27
1,23	31,40	3,938		1,61	69,96	11,48
1,24	32,61	4,123		1,62	70,82	11,70
1,25	33,82	4,310		1,63	71,67	11,91
1,26	35,01	4,498		1,64	72,52	12,13
1,27	36,19	4,686		1,65	73,37	12,34
1,28	37,36	4,876		1,66	74,22	12,56
1,29	38,53	5,068		1,67	75,07	12,78
1,30	39,68	5,259		1,68	75,92	13,00
1,31	40,82	5,452		1,69	76,77	13,23
1,32	41,95	5,646		1,70	77,63	13,46
1,33	43,07	5,840		1,71	78,49	13,69
1,34	44,17	6,035		1,72	79,37	13,92
1,35	45,26	6,229		1,73	80,25	14,16
1,36	46,33	6,424		1,74	81,16	14,40
1,37	47,39	6,620		1,75	82,09	14,65

Окончание табл. Б2

ρ, г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л	ρ, г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,76	83,06	14,90	1,824	92,00	17,11
1,77	84608	15617	1,826	92,51	17,22
1,78	85,16	15,46	1,828	93,03	17,34
1,79	86635	15676	1,830	93,64	17,47
1,80	87,69	16,09	1,832	94,32	17,62
1,81	89623	16,47	1,834	95,12	17,79
1,82	91,11	16,91	1,835	95,72	17,91
1,822	91,56	17,01			

Таблица Б 3 – Муравьиная кислота (НСООН)

ρ, г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л	ρ, г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,0117	5	1,0990	1,1656	70	17,7258
1,0247	10	2,2262	1,1753	74	18,8947
1,0394	16	3,6129	1,1861	80	20,6144
1,0538	22	5,0366	1,1977	86	22,3772
1,073	30	6,9933	1,2045	90	23,5509
1,092	38	9,0150	1,2079	92	24,1423
1,1016	42	10,0515	1,2118	94	24,7467
1,1208	50	12,1747	1,2159	96	25,3588
1,1382	58	14,3419	1,2184	98	25,9403
1,1473	62	15,4535	1,2213	100	26,5327

Таблица Б 4 – Уксусная кислота (СН₃СООН)

ρ, г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л	ρ, г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,0055	5	0,8372	1,0686	70	12,4566
1,0126	10	1,6863	1,0697	75	13,3601
1,0195	15	2,5466	1,0699	80	14,2535
1,0261	20	3,4175	1,0696	82	14,6057
1,0324	25	4,2981	1,0691	84	14,9549
1,0383	30	5,1872	1,0684	86	15,3010
1,0436	35	6,0826	1,0674	88	15,6422
1,0488	40	6,9862	1,066	90	15,9767
1,0534	45	7,8939	1,0643	92	16,3057
1,0575	50	8,8052	1,062	94	16,6241
1,0611	55	9,7187	1,0589	96	16,9283
1,0642	60	10,6331	1,0549	98	17,2157
1,0667	65	11,5463	1,0497	100	17,4804

Таблица Б 5 – Хлороводородная кислота (HCl)

ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л	ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,000	0,3600	0,09872	1,105	21,36	6,472
1,005	1,360	0,3748	1,110	22,33	6,796
1,010	2,364	0,6547	1,115	23,29	7,122
1,015	3,374	0,9391	1,120	24,25	7,449
1,020	4,388	1,227	1,125	25,22	7,782
1,025	5,408	1,520	1,130	26,20	8,118
1,030	6,433	1,817	1,135	27,18	8,459
1,035	7,464	2,118	1,140	28,18	8,809
1,040	8,490	2,421	1,145	29,17	9,159
1,045	9,510	2,725	1,150	30,14	9,505
1,050	10,52	3,029	1,155	31,14	9,863
1,055	11,52	3,333	1,160	32,14	10,22
1,060	12,51	3,638	1,165	33,16	10,59
1,065	13,50	3,944	1,170	34,18	10,97
1,070	14,49	4,253	1,175	35,20	11,34
1,075	15,48	4,565	1,180	36,23	11,73
1,080	16,47	4,878	1,185	37,27	12,11
1,085	17,45	5,192	1,190	38,32	12,50
1,090	18,43	5,509	1,195	39,37	12,90
1,095	19,41	5,829	1,198	40,00	13,14
1,100	20,39	6,150			

Таблица Б 6 – Хлорная кислота (HClO₄)

ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л	ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,005	1,00	0,1004	1,130	20,26	2,279
1,010	1,90	0,1910	1,140	21,64	2,456
1,020	3,61	0,3665	1,150	22,99	2,632
1,030	5,25	0,5383	1,160	24,30	2,806
1,040	6,88	0,7122	1,170	25,57	2,978
1,050	8,48	0,8863	1,180	26,82	3,150
1,060	10,06	1,061	1,190	28,05	3,323
1,070	11,58	1,233	1,200	29,26	3,495
1,080	13,07	1,405	1,210	30,45	3,667
1,090	14,54	1,578	1,220	31,61	3,839
1,100	16,00	1,752	1,230	32,74	4,008
1,110	17,45	1,928	1,240	33,85	4,178
1,120	18,88	2,105	1,250	34,95	4,349

Окончание табл. Б 6

ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л	ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,260	36,03	4,519	1,510	57,80	8,688
1,270	37,08	4,687	1,520	58,54	8,857
1,280	38,10	4,854	1,530	59,28	9,028
1,290	39,10	5,021	1,540	60,04	9,203
1,300	40,10	5,189	1,550	60,78	9,377
1,310	41,08	5,357	1,560	61,52	9,553
1,320	42,03	5,523	1,570	62,26	9,730
1,330	42,97	5,689	1,580	63,00	9,908
1,340	43,89	5,854	1,590	63,74	10,09
1,350	44,81	6,021	1,600	64,50	10,27
1,360	45,71	6,188	1,610	65,26	10,46
1,370	46,61	6,356	1,615	65,63	10,55
1,380	47,49	6,523	1,620	66,01	10,64
1,390	48,37	6,692	1,625	66,39	10,74
1,400	49,25	6,863	1,630	66,76	10,83
1,410	50,10	7,032	1,635	67,13	10,93
1,420	50,90	7,196	1,640	67,51	11,02
1,430	51,71	7,360	1,645	67,89	11,12
1,440	52,51	7,527	1,650	68,26	11,21
1,450	53,27	7,689	1,655	68,64	11,31
1,460	54,03	7,852	1,660	69,02	11,40
1,470	54,79	8,017	1,665	69,40	11,50
1,480	55,55	8,183	1,670	69,77	11,60
1,490	56,31	8,352	1,675	70,15	11,70
1,500	57,06	8,519			

Таблица Б 7 – Фосфорная кислота (H₃PO₄)

ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л	ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,000	0,296	0,030	1,080	14,60	1,609
1,005	1,222	0,1253	1,090	16,26	1,708
1,010	2,148	0,2214	1,100	17,87	2,005
1,02	4,000	0,4164	1,110	19,46	2,204
1,030	5,836	0,6134	1,120	21,03	2,403
1,040	7,643	0,8110	1,130	22,56	2,602
1,050	9,429	1,010	1,140	24,07	2,800
1,060	11,19	1,210	1,150	25,57	3,000
1,070	12,92	1,411	1,160	27,05	3,203

Окончание табл. Б 7

ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л	ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,170	28,51	3,404	1,530	71,04	11,09
1,180	29,94	3,606	1,540	72,00	11,32
1,190	31,35	3,806	1,550	72,95	11,53
1,200	32,75	4,010	1,560	73,89	11,76
1,210	34,13	4,215	1,570	74,83	11,99
1,220	35,50	4,420	1,580	75,76	12,22
1,230	36,84	4,624	1,590	76,68	12,45
1,240	38,17	4,829	1,600	77,60	12,67
1,250	39,49	5,036	1,610	78,50	12,90
1,260	40,79	5,245	1,620	79,40	13,12
1,270	42,09	5,454	1,630	80,30	13,36
1,280	43,37	5,655	1,640	81,20	13,59
1,290	44,63	5,875	1,650	82,08	13,82
1,300	45,88	6,087	1,660	82,96	14,06
1,310	47,10	6,296	1,670	83,82	14,29
1,320	48,30	6,506	1,680	84,68	14,52
1,330	49,48	6,716	1,690	85,54	14,75
1,340	50,66	6,928	1,700	86,38	14,98
1,350	51,84	7,141	1,710	87,22	15,22
1,360	53,00	7,355	1,720	88,06	15,45
1,370	54,14	7,570	1,730	88,90	15,70
1,380	55,28	7,784	1,740	89,72	15,93
1,390	56,42	8,004	1,750	90,57	16,16
1,400	57,54	8,221	1,760	91,36	16,41
1,410	58,64	8,437	1,770	92,17	16,65
1,420	59,74	8,658	1,780	92,97	16,89
1,430	60,84	8,878	1,790	93,77	17,13
1,440	61,92	9,099	1,800	94,57	17,37
1,450	62,98	9,322	1,810	95,37	17,62
1,460	64,03	9,541	1,820	96,15	17,85
1,470	65,07	9,761	1,830	96,93	18,10
1,480	66,09	9,982	1,840	97,71	18,34
1,490	67,10	10,21	1,850	98,48	18,60
1,500	68,10	10,42	1,860	99,24	18,84
1,510	69,09	10,64	1,870	100,0	19,08
1,520	70,07	10,86			

Таблица Б 8 – Водный раствор гидроксида калия (KOH)

ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л		ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1	0,197	0,0351		1,3	31,15	7,2184
1,02	2,38	0,4327		1,32	33,03	7,7718
1,04	4,58	0,8491		1,34	34,9	8,3362
1,06	6,74	1,2735		1,36	36,73	8,9042
1,08	8,89	1,7114		1,38	38,56	9,4853
1,1	11,03	2,1627		1,4	40,37	10,0745
1,12	13,14	2,6233		1,42	42,15	10,6690
1,14	15,22	3,0928		1,44	43,92	11,2736
1,16	17,29	3,5751		1,46	45,66	11,8830
1,18	19,35	4,0701		1,48	47,39	12,5022
1,2	21,38	4,5733		1,5	49,1	13,1283
1,22	23,38	5,0844		1,51	49,95	13,4447
1,24	25,36	5,6054		1,52	50,8	13,7640
1,26	27,32	6,1360		1,53	51,64	14,0836
1,28	29,25	6,6738		1,535	52,05	14,2418

Таблица Б 9 – Водный раствор гидроксида натрия (NaOH)

ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л		ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,00	0,159	0,0398		1,30	27,41	8,9083
1,02	1,94	0,4947		1,32	29,26	9,6558
1,04	3,74	0,9724		1,34	31,14	10,4319
1,06	5,56	1,4734		1,36	33,06	11,2404
1,08	7,38	1,9926		1,38	35,01	12,0785
1,10	9,19	2,5273		1,40	36,99	12,9465
1,12	11,01	3,0828		1,42	38,99	13,8415
1,14	12,83	3,6566		1,44	41,03	14,7708
1,16	14,64	4,2456		1,46	43,12	15,7388
1,18	16,44	4,8498		1,48	45,22	16,7314
1,20	18,25	5,4750		1,49	46,27	17,2356
1,22	20,07	6,1214		1,50	47,33	17,7488
1,24	21,9	6,7890		1,51	48,38	18,2635
1,26	23,73	7,4750		1,52	49,44	18,7872
1,28	25,56	8,1792		1,53	50,5	19,3163

Таблица Б 10 – Водный раствор аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л		ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
0,998	0,0465	0,0273		0,934	16,65	9,1316
0,994	0,977	0,5703		0,93	17,85	9,7478
0,99	1,89	1,0987		0,924	19,67	10,6724
0,984	3,3	1,9068		0,92	20,88	11,2799
0,98	4,27	2,4572		0,914	22,75	12,2099
0,974	5,75	3,2886		0,91	24,03	12,8405
0,97	6,75	3,8447		0,904	26	13,8015
0,964	8,29	4,6926		0,9	27,33	14,4433
0,96	9,34	5,2651		0,894	29,33	15,3970
0,954	10,95	6,1341		0,89	30,68	16,0336
0,95	12,03	6,7108		0,884	32,84	17,0467
0,944	13,71	7,5997		0,88	34,35	17,7499
0,94	14,88	8,2133				

Таблица Б 11 – Водный раствор гидроксиламина (NH_2OH)

ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л		ρ , г/см ³	Мас, доля, %	С, моль/л
1,0002	1	0,3028		1,0454	22	6,9630
1,0023	2	0,6069		1,0544	26	8,2998
1,0065	4	1,2189		1,0591	28	8,9781
1,0107	6	1,8360		1,0637	30	9,6612
1,0149	8	2,4581		1,0755	35	11,3965
1,0192	10	3,0857		1,0875	40	13,1698
1,0235	12	3,7184		1,0997	45	14,9823
1,0278	14	4,3564		1,1122	50	16,8362
1,0322	16	5,0001		1,1249	55	18,7313
1,0366	18	5,6490				

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Важнейшие кислотно-основные индикаторы

(в порядке возрастания интервалов pH перехода окраски)

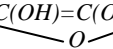
Индикатор	Интервал pH	Переход окраски
Метилловый фиолетовый, 1 переход	0,13–0,5	жёлтая - зелёная
Пикриновая кислота	0,0 – 1,3	бесцветная – желтая
Метилловый зелёный	0,1 – 2,0	желтая – зелено-голубая
Крезоловый красный, 1 переход	0,2–1,8	красная- жёлтая
Метилловый фиолетовый, 2 переход	1,0 – 1,5	зеленая - синяя
Метилловый желтый	1,2 – 2,3	красная - желтая
<i>m</i> -Крезоловый пурпурный	1,2 – 2,8	красная - желтая
Тимоловый синий (тимолсульфоталеин), 1 переход	1,2 – 2,8	красная - желтая
Ксиленоловый синий, 1 переход	1,2 – 2,8	красная – коричнево-желтая
Тропеолин 00	1,3–3,2	красная - желтая
Метилловый фиолетовый, 3 переход	2,0–3,0	синяя - фиолетовая
Бензиловый оранжевый	1,9–3,3	красная - желтая
β -Динитрофенол(2,6)	1,7–4,4	бесцветная - желтая
α -Динитрофенол(2,4)	2,0–4,7	бесцветная - желтая
Метилловый желтый (диметилгельб)	2,9–4,0	красная - желтая
Метилловый оранжевый	3,1 – 4,4	красная – оранжево-желтая
Бромфеноловый синий	3,0 – 4,6	желтая - синяя
Конго красный	3,0 – 5,2	сине-фиолетовая - красная
Ализариновый красный С (ализарин)	3,7 – 5,2	желтая - фиолетовая
Бромкрезоловый синий (бромкрезоловый зелёный)	3,8–5,4	желтая - синяя
Лакмоид (резорциновый синий)	4,0–6,4	красная – синяя
Метилловый красный	4,2–6,2	красная - желтая

Окончание прил. В

Индикатор	Интервал pH	Переход окраски
Иодэозин (тетраиодфлуоресцеин)	4,5–6,5	бесцветная - красная
Хлорфеноловый красный	4,8–6,6	желтая - пурпурная
Бромфеноловый красный (дибромфенолсульфоталеин)	5,0 – 6,8	желтая – красная
<i>o</i> -Нитрофенол	5,0 – 7,0	бесцветная - желтая
Бромкрезоловый пурпурный	5,2 – 6,8	желтая - пурпурная
<i>n</i> -Нитрофенол	5,6 – 7,6	бесцветная - желтая
Бромтимоловый синий (дибромтимолсульфоталеин)	6,0 – 7,6	желтая – синяя
Розоловая кислота (аурин, метилаурин, желтый кораллин)	6,8 – 8,0	желтая - красная
Нейтральный красный	6,8 – 8,4	красная – янтарно-желтая
Феноловый красный (фенолсульфоталеин)	6,8 – 8,2	желтая – красная
<i>m</i> -Нитрофенол	6,6 – 8,6	бесцветная - желтая
Крезоловый красный, 2 переход	7,0 – 8,8	желтая - пурпурная
α -Нафтолфалеин	7,4 – 8,6	почти бесцветная – зелено- вато-синяя
<i>m</i> -Крезоловый пурпурный	7,4 – 9,0	желтая - пурпурная
Тропеолин 000	7,6 – 8,9	желто-зеленая - розовая
Ксиленоловый синий, 2 переход	8,0 – 9,6	желтая – синяя
Фенолфалеин	8,2 – 10,0	бесцветная – пурпурная
<i>n</i> -Ксиленолфалеин	9,3 – 10,5	бесцветная – синяя
Тимолфалеин	9,3 – 10,5	бесцветная – синяя
Нильский голубой	10,1–11,1	синяя – красная
Ализариновый красный С (ализарин), 2 переход	10,0 – 12,0	фиолетовая – бледно- желтая
Ализариновый желтый ЖЖ	10,0 – 12,1	светло-желтая – темно-оранжевая
Ализариновый синий БС	11,0 – 13,0	оранжево-желтая – зелено-синяя
Тропеолин 0	11,1 – 13,0	желтая – оранжево- коричневая
Индигокармин	11,6 – 14,0	синяя – желтая
1,3,5-Тринитробензол	12,2 – 14,0	бесцветная - оранжевая

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(справочное)

Таблица Г 1 - Константы диссоциации (ионизации) важнейших кислот

Кислота	Формула	K_a	pK_a
Адипиновая	$HOOC(CH_2)_4COOH$	$K_1 3,9 \cdot 10^{-5}$ $K_2 5,3 \cdot 10^{-6}$	4,41 5,28
Азотистово-дородная	HN_3	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Азотно-ва-тисстая	$H_2N_2O_2$	$K_1 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_2 2,9 \cdot 10^{-12}$	7,21 11,54
Акриловая	$CH_2=CHCOOH$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
2-амино-бензойная	$H_2NC_6H_4COOH(1,2)$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,95
α -аминопропионовая	$NH_2(CH_2)_2COOH$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
Аминоуксусная (глицин)	NH_2CH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Аскорбиновая	$CH_2(OH)CH(OH)CHC(OH)=C(OH)CO$ 	$K_1 9,1 \cdot 10^{-5}$ $K_2 4,6 \cdot 10^{-12}$	4,04 11,34
Алюминие-вая	$HAIO_2$	$2 \cdot 10^{-13}$	12,7
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная	HBO_2	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
Борная (орто)	H_3BO_3	$K_1 7,1 \cdot 10^{-10}$ $K_2 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 1,6 \cdot 10^{-14}$	9,15 12,74 13,80
Борная (тетра)	$H_2B_4O_7$	$K_1 1,8 \cdot 10^{-4}$ $K_2 2,0 \cdot 10^{-8}$	3,74 7,70
Бромноватая	$HbriO_3$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Бромноватистая	$HbriO$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
<i>n</i> -Валериановая	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,78
Ванадиевая (орто)	H_3VO_4	$K_1 1,8 \cdot 10^{-4}$ $K_2 3,2 \cdot 10^{-10}$ $K_3 4,0 \cdot 10^{-15}$	3,74 9,50 14,4
Винная	$H_2C_4H_4O_6$	$K_1 9,1 \cdot 10^{-4}$ $K_2 4,3 \cdot 10^{-5}$	3,04 4,37

Продолжение табл. Г 1

Кислота	Формула	K_a	pK_a
Гидросернистая	$H_2S_2O_4$	$K_1 5,0 \cdot 10^{-1}$ $K_2 3,2 \cdot 10^{-3}$	0,30 2,50
Гликолевая	$CH_2(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Глицериновая	$CH_2(OH)CH(OH)COOH$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52
Глутаминовая	$HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	$K_1 4,7 \cdot 10^{-5}$ $K_2 8,7 \cdot 10^{-11}$	4,33 10,06
Глутаровая	$HOOC(CH_2)_2COOH$	$K_1 4,6 \cdot 10^{-5}$ $K_2 5,4 \cdot 10^{-6}$	4,34 5,27
Глюконовая	$CH_2OH(CHON)_4COOH$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Дихлоруксусная	$CHCl_2COOH$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Иодная	$HIO_4; H_5IO_6$	$K_1 2,451 \cdot 10^{-2}$ $K_2 4,3 \cdot 10^{-9}$ $K_3 1,0 \cdot 10^{-15}$	1,61 8,33 15,0
Иодноватая	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Иодуксусная	CH_2ICOOH	$6,7 \cdot 10^{-4}$	3,17
Капроновая	$CH_3(CH_2)_4COOH$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,88
Коричная (транс-)	$C_6H_5CH=CHCOOH$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	4,43
Коричная (цис-)	$C_6H_5CH=CHCOOH$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,88
Кремниевая (орто)	$H_2SiO_3; H_4SiO_4$	$K_1 1,3 \cdot 10^{-10}$ $K_2 1,6 \cdot 10^{-12}$ $K_3 2,0 \cdot 10^{-14}$	9,90 11,8 13,7
Лауриновая	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,95
Лимонная	$C_6H_8O_7$	$K_1 7,4 \cdot 10^{-4}$ $K_2 2,2 \cdot 10^{-5}$ $K_3 4,0 \cdot 10^{-7}$ $K_4 1,0 \cdot 10^{-16}$	3,13 4,66 6,40 16,0
Малеиновая	$HOOCCH=CHCOOH$	$K_1 1,2 \cdot 10^{-2}$ $K_2 6,0 \cdot 10^{-7}$	1,92 6,22
Малоновая	$HOOCCH_2COOH$	$K_1 4,2 \cdot 10^{-2}$ $K_2 2,1 \cdot 10^{-6}$	1,38 5,68
н-Масляная	$CH_3(CH_2)_2COOH$	$1,52 \cdot 10^{-5}$	4,82
Миндальная	$C_6H_5CH(OH)COOH$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,37

Продолжение табл. Г 1

Кислота	Формула	K_a	pK_a
Молибденовая	H_2MoO_4	$K_1 2,9 \cdot 10^{-3}$ $K_2 1,4 \cdot 10^{-4}$	2,54 3,86
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
(Моно)хлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	2,86
Муравьиная	$HCOOH$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	H_3AsO_4	$K_1 5,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2 1,7 \cdot 10^{-7}$ $K_3 2,95 \cdot 10^{-12}$	2,25 6,77 11,53
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
о-нитробензойная	$O_2NC_6H_4COOH(1,2)$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	2,17
м-нитробензойная	$O_2NC_6H_4COOH(1,3)$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,49
п-нитробензойная	$O_2NC_6H_4COOH(1,4)$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43
Пикриновая	$HOC_6H_2(NO_2)_3$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,38
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Салициловая	$C_6H_4(OH)COOH$	$K_1 1,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 2,6 \cdot 10^{-14}$	2,97 13,59
Селенистая	H_2SeO_3	$K_1 1,8 \cdot 10^{-3}$ $K_2 3,2 \cdot 10^{-9}$	2,75 8,50
Серная	H_2SO_4	$K_2 1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая	H_2SO_3	$K_1 1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 6,2 \cdot 10^{-8}$	1,85 7,20
Сероводородная	H_2S	$K_1 1 \cdot 10^{-7}$ $K_2 2,5 \cdot 10^{-13}$	7,00 12,60
Синильная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Сульфосалициловая	$C_6H_3(OH)COOH SO_3H$	$K_2 3,1 \cdot 10^{-3}$ $K_3 2,0 \cdot 10^{-12}$	2,51 11,70
Теллуровая	H_6TeO_6	$K_1 2,45 \cdot 10^{-8}$ $K_2 1,1 \cdot 10^{-11}$ $K_3 1 \cdot 10^{-15}$	7,61 10,95 15
Теллуристая	H_2TeO_3	$K_1 2,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2 1,8 \cdot 10^{-8}$	2,57 7,74
Тиосерная	$H_2S_2O_3$	$K_1 2,5 \cdot 10^{-1}$ $K_2 1,9 \cdot 10^{-2}$	0,60 1,72

Окончание табл. Г 1

Кислота	Формула	K_a	pK_a
Трихлоруксусная	$CHCl_3COOH$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Угольная	H_2CO_3	$K_1 \ 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 \ 4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфористая	H_3PO_3	$K_1 \ 3,1 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \ 1,6 \cdot 10^{-7}$	1,51 6,79
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	$K_1 \ 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 \ 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 \ 5,0 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,30
Фосфорная (пиро)	$H_4P_2O_7$	$K_1 \ 1,2 \cdot 10^{-1}$ $K_2 \ 7,9 \cdot 10^{-3}$ $K_3 \ 2,0 \cdot 10^{-7}$ $K_4 \ 4,8 \cdot 10^{-10}$	0,91 2,10 6,70 9,32
о-фталевая	$C_6H_4(COOH)_2(1,2)$	$K_1 \ 1,2 \cdot 10^{-3}$ $K_2 \ 3,9 \cdot 10^{-6}$	2,93 5,41
м-фталевая	$C_6H_4(COOH)_2(1,3)$	$K_1 \ 2,0 \cdot 10^{-4}$ $K_2 \ 2,5 \cdot 10^{-5}$	3,70 4,60
п-фталевая	$C_6H_4(COOH)_2(1,4)$	$K_1 \ 2,9 \cdot 10^{-4}$ $K_2 \ 3,5 \cdot 10^{-5}$	3,54 4,46
Фтористоводородная	HF	$K_1 \ 6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлористая	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорноватистая	$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хромовая	H_2CrO_4	$K_1 \ 1,6 \cdot 10^{-1}$ $K_2 \ 3,2 \cdot 10^{-7}$	0,80 6,50
Циановая	$HOCN$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	3,57
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	$K_1 \ 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \ 5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
Этилендиаминтетрауксусная	H_4Y	$K_1 \ 1 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \ 2,1 \cdot 10^{-3}$ $K_3 \ 6,9 \cdot 10^{-7}$ $K_4 \ 5,5 \cdot 10^{-11}$	2,00 2,67 6,16 10,26
Яблочная	$HOOCCH(OH)CH_2COOH$	$K_1 \ 3,5 \cdot 10^{-4}$ $K_2 \ 8,91 \cdot 10^{-6}$	3,46 5,05
Янтарная	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$K_1 \ 1,6 \cdot 10^{-5}$ $K_2 \ 2,3 \cdot 10^{-6}$	4,21 5,63

Таблица Г2 - Константы диссоциации (ионизации) важнейших оснований

Основание	Формула	K_6	pK_6
Аммоний гидроксид	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бария гидроксид	$Ba(OH)_2$	$K_2 \ 2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Бутиламин	$C_4H_9N_2$	$6 \cdot 10^{-4}$	3,22
Гидразин	$N_2H_4 \cdot H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин	$NH_2OH \cdot H_2O$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Диметиламин	$(CH_3)_2NH \cdot H_2O$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH \cdot H_2O$	$6,2 \cdot 10^{-14}$	13,21
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH \cdot H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Кальция гидроксид	$Ca(OH)_2$	$K_2 \ 4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Лития гидроксид	$Li(OH)$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Метиламин	$CH_3NH_2 \cdot H_2O$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Пиридин	$C_6H_5N \cdot H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Триметиламин	$(CH_3)_3N \cdot H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N \cdot H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,99
Уротропин	$(CH_2)_6N_4 \cdot H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Фенилгидразин	$C_6H_5NHNH_2 \cdot H_2O$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
Этаноламин	$H_2NCH_2CH_2OH \cdot H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2 \cdot H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Этилендиамин	$H_2NCH_2=CH_2NH_2 \cdot H_2O$	$K_1 \ 1,2 \cdot 10^{-4}$ $K_2 \ 9,8 \cdot 10^{-8}$	3,92 7,01

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
(справочное)

Значения коэффициента Стьюдента

Число степеней свободы ($f=n-1$)	Доверительная вероятность						
	P=0,5 (50%)	P=0,9 (90%)	P=0,95 (95%)	P=0,98 (98%)	P=0,99 (99%)	P=0,995 (99,5%)	P=0,999 (99,9%)
1	1,0000	6,3138	12,7062	31,8205	63,657	127,32	636,62
2	0,8165	2,9200	4,3027	6,9646	9,9248	14,089	31,599
3	0,7649	2,3534	3,1824	4,5407	5,8409	7,4533	12,924
4	0,7407	2,1318	2,7764	3,7469	4,6041	5,5976	8,6103
5	0,7267	2,0150	2,5706	3,3649	4,0321	4,7733	6,8688
6	0,7176	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074	4,3168	5,9588
7	0,7111	1,8946	2,3646	2,9980	3,4995	4,0293	5,4079
8	0,7064	1,8595	2,3060	2,8965	3,3554	3,8325	5,0413
9	0,7027	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498	3,6897	4,7809
10	0,6998	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	3,5814	4,5869
11	0,6974	1,7959	2,2010	2,7181	3,1058	3,4966	4,437
12	0,6955	1,7823	2,1788	2,6810	3,0545	3,4284	4,3178
13	0,6938	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123	3,3725	4,2208
14	0,6924	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768	3,3257	4,1405
15	0,6912	1,7531	2,1314	2,6025	2,9467	3,286	4,0728
16	0,6901	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208	3,252	4,015
17	0,6892	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982	3,2224	3,9651
18	0,6884	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784	3,1966	3,9216
19	0,6876	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609	3,1737	3,8834
20	0,6870	1,7247	2,0860	2,5280	2,8453	3,1534	3,8495
25	0,6844	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,0782	3,7251
30	0,6828	1,6973	2,0423	2,4573	2,75	3,0298	3,646
40	0,6807	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045	2,9712	3,551
50	0,6794	1,6759	2,0086	2,4033	2,6778	2,937	3,496
100	0,6770	1,6602	1,9840	2,3642	2,6259	2,8707	3,3905
1000	0,6747	1,6464	1,9623	2,3301	2,5808	2,8133	3,3003
∞	0,6745	1,6449	1,9600	2,3263	2,5758	2,8070	3,2905

ПРИЛОЖЕНИЕ Е
(справочное)

Стандартные (нормальные) окислительно-восстановительные потенциалы

Элемент	Окислительно-восстановительная реакция	E°, В
Ag	$\text{Ag}^{2+} + e = \text{Ag}^+$	+2,00
	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag} \downarrow$	+0,7994
	$\text{AgBr} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{Br}^-$	+0,071
	$\text{AgBrO}_3 \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{BrO}_3^-$	+0,55
	$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	+0,64
	$\text{AgCN} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{CN}^-$	-0,04
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e = \text{Ag} \downarrow + 2\text{CN}^-$	-0,29
	$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} + e = \text{Ag} \downarrow + 3\text{CN}^-$	-0,51
	$\text{AgNCO} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{OCN}^-$	+0,41
	$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2e = 2\text{Ag} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	+0,46
	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow + 2e = 2\text{Ag} \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	+0,465
	$\text{AgCl} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{Cl}^-$	+0,222
	$\text{AgCrO}_4 \downarrow + 2e = \text{Ag} \downarrow + \text{CrO}_4^{2-}$	+0,447
	$[\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow + 4e = 4\text{Ag} \downarrow + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,148
	$\text{AgI} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{I}^-$	-0,152
	$\text{AgIO}_3 \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{IO}_3^-$	+0,35
	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \downarrow + 2e = 2\text{Ag} \downarrow + \text{MoO}_4^{2-}$	+0,49
	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e = \text{Ag} \downarrow + 2\text{NH}_3$	+0,373
	$\text{AgNO}_2 \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{NO}_2^-$	+0,59
	$2\text{AgO} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,57
	$\text{AgO}^+ + 2\text{H}^+ + e = \text{Ag}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+2,1
	$\text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Ag} \downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,342
	$\text{Ag}_2\text{O}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{AgO} \downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,74
	$\text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 2e = 2\text{Ag} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,71
	$\text{Ag}_2\text{S} \downarrow + \text{H}^+ + 2e = 2\text{Ag} \downarrow + \text{HS}^-$	-0,272
	$\text{AgSCN} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{SCN}^-$	+0,09
	$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + e = \text{Ag} \downarrow + 2\text{SO}_3^{2-}$	+0,43
	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + e = \text{Ag} \downarrow + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,01
	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow + 2e = 2\text{Ag} \downarrow + \text{SO}_4^{2-}$	+0,653
	$\text{Ag}_2\text{WO}_4 \downarrow + 2e = 2\text{Ag} \downarrow + \text{WO}_4^{2-}$	+0,53

Продолжение прил. E

Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}\downarrow$	-1,66
	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Al}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-2,35
	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e} = \text{Al}\downarrow + 3\text{OH}^-$	-2,29
	$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{e} = \text{Al}\downarrow + 6\text{F}^-$	-2,07
As	$\text{As}\downarrow + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{AsH}_3\uparrow$	-0,60
	$\text{As}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{AsH}_3\uparrow + 3\text{OH}^-$	-1,43
	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{As}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,234
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,560
	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{As}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-0,68
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
Au	$\text{Au}^{3+} + 2\text{e} = \text{Au}^+$	+1,41
	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} = \text{Au}\downarrow$	+1,50
	$\text{Au}^+ + \text{e} = \text{Au}\downarrow$	+1,68
	$\text{AuBr}_2^- + \text{e} = \text{Au}\downarrow + 2\text{Br}^-$	+0,96
	$\text{AuBr}_4^- + 2\text{e} = \text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	+0,80
	$\text{AuBr}_4^- + 3\text{e} = \text{Au}\downarrow + 4\text{Br}^-$	+0,85
	$\text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{e} = \text{Au}\downarrow + 2\text{CN}^-$	-0,61
	$\text{AuCl}_2^- + \text{e} = \text{Au}\downarrow + 2\text{Cl}^-$	+1,15
	$\text{AuCl}_4^- + 2\text{e} = \text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$	+0,92
	$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e} = \text{Au}\downarrow + 4\text{Cl}^-$	+1,00
	$\text{H}_2\text{AuO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Au}\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,7
	$\text{Au}(\text{NCS})_2^- + \text{e} = \text{Au}\downarrow + 2\text{NCS}^-$	+0,66
	$\text{Au}(\text{CNS})_4^- + 2\text{e} = \text{Au}(\text{CNS})_2^- + 2\text{CNS}^-$	+0,62
	$\text{Au}(\text{CNS})_4^- + 3\text{e} = \text{Au}\downarrow + 4\text{CNS}^-$	+0,64
B	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{B}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,87
	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{B}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,79
	$\text{BF}_4^- + 3\text{e} = \text{B}\downarrow + 4\text{F}^-$	-1,04
Bi	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Bi}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,32
	$\text{Bi}\downarrow + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{BiH}_3\uparrow$	<-0,8
	$\text{BiCl}_4^- + 3\text{e} = \text{Bi}\downarrow + 4\text{Cl}^-$	+0,16
	$\text{Bi}_2\text{O}_4\downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
	$\text{Bi}_2\text{O}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Bi}_2\text{O}_3\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,56

Продолжение прил. E

Bi	$\text{Bi}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{Bi}\downarrow + 6\text{OH}^-$	-0,46
	$\text{BiOCl}\downarrow + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Bi}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+0,16
	$\text{NaBiO}_3\downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	>+1,8
Br	$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	+1,087
	$\text{Br}_3^- + 2\text{e} = 3\text{Br}^-$	+1,05
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,6
	$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,45
	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,34
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,54
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e} = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
C	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CH}_4\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,59
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_2\text{H}_6\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,46
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (хинон) (гидрохинон)	+0,6994
	$(\text{CN})_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{HCN}$	+0,37
	$2\text{HCNO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = (\text{CN})_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,33
	$\text{HCNO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	+0,35
	$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0,76
	$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CH}_3\text{OH}$	+0,19
	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+0,19
	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,01
	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{HCHO} + 3\text{OH}^-$	-1,07
	$\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$\text{CO}_2\uparrow + \text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (мочевина)	+0,1
	$\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCOOH}$	-0,20
	$2\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49

Продолжение прил. E

Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd} \downarrow$	-0,403
	$\text{CdCO}_3 \downarrow + 2e = \text{Cd} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,74
	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Cd} \downarrow + 4\text{CN}^-$	-1,09
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cd} \downarrow + 4\text{NH}_3$	-0,61
	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Cd} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,81
	$\text{CdS} \downarrow + 2e = \text{Cd} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-1,17
Ce	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1,74
	$\text{Ce}^{3+} + 3e = \text{Ce}$	-2,48
	$\text{CeCl}_6^{2-} + e = \text{Ce}^{3+} + 6\text{Cl}^-$	+1,28
	$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6^{2-} + e = \text{Ce}^{3+} + 6\text{ClO}_4^-$	+1,70
	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-} + e = \text{Ce}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	+1,44
Cl	$\text{Cl}_2 \uparrow + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,359
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,64
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,56
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
	$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	+0,77
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,21
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
	$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{ClO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
	$\text{ClO}_2 \uparrow + \text{H}^+ + e = \text{HClO}_2$	+1,27
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
	$\text{ClO}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ + 5e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,50
	$\text{ClO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 5e = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	+0,85
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{ClO}_2\{\text{g}\} + 2\text{OH}^-$	-0,45
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,39
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38

Продолжение прил. E

Cl	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56
Co	$\text{Co}^{3+} + \text{e} = \text{Co}^{2+}$	+1,95
	$\text{Co}^{3+} + 3\text{e} = \text{Co}\downarrow$	+0,46
	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}\downarrow$	-0,29
	$\text{CoCO}_3\downarrow + 2\text{e} = \text{Co}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,58
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,1
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}\downarrow + 6\text{NH}_3$	-0,42
	$\text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Co}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,71
	$\text{Co}(\text{OH})_3\downarrow + \text{e} = \text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + \text{OH}^-$	+0,17
	$\text{CoS}_\alpha + 2\text{e} = \text{Co}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,89
	$\text{CoS}_\beta + 2\text{e} = \text{Co}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-1,02
Cr	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}\downarrow$	-0,74
	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cr}\downarrow$	-0,91
	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} = [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1,28
	$\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{e} = \text{Cr}\downarrow + 3\text{OH}^-$	-1,3
	$\text{Cr}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Cr}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,4
	$\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{e} = \text{Cr}\downarrow + 3\text{OH}^-$	-1,3
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}\downarrow$	+0,345
	$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}\downarrow$	+0,531
	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	+0,159
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e} = \text{CuBr}\downarrow$	+0,64
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e} = \text{CuCl}\downarrow$	+0,54
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e} = \text{CuI}\downarrow$	+0,86
	$\text{CuBr}\downarrow + \text{e} = \text{Cu}\downarrow + \text{Br}^-$	+0,033
	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + \text{e} = \text{Cu}\downarrow + 2\text{CN}^-$	-0,43
	$\text{CuCl}\downarrow + \text{e} = \text{Cu}\downarrow + \text{Cl}^-$	+0,137
	$\text{CuI}\downarrow + \text{e} = \text{Cu}\downarrow + \text{I}^-$	-0,185
	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{e} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\text{NH}_3$	-0,01
	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{+} + \text{e} = \text{Cu}\downarrow + 2\text{NH}_3$	-0,12
	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}\downarrow + 4\text{NH}_3$	-0,07
	$2\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-0,08

Продолжение прил. E

Cu	$\text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Cu}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,36
	$\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Cu}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,22
	$\text{CuS}\downarrow + 2\text{e} = \text{Cu}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,70
	$\text{Cu}_2\text{S}\downarrow + 2\text{e} = 2\text{Cu}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,88
	$\text{CuSCN}\downarrow + \text{e} = \text{Cu}\downarrow + \text{SCN}^-$	-0,27
F	$\text{F}_2 + \text{e} = 2\text{F}^-$	+2,77
Fe	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe}\downarrow$	-0,058
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}\downarrow$	-0,473
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,364
	$\text{FeCO}_3\downarrow + 2\text{e} = \text{Fe}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756
	$\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^{3+} + \text{e} = \text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^{2+}$ (1,10-фенантролин)	+1,06
	$\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + \text{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Fe}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,877
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	>+1,9
	$\text{Fe}_3\text{O}_4\downarrow + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,21
	$\text{Fe}_3\text{O}_4\downarrow + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = 3\text{Fe}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,085
	$\text{FeS}\downarrow + 2\text{e} = \text{Fe}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,95
H	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow$	0,000
	$2\text{H}^+(10^{-7}\text{ M}) + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow$	-0,414
	$\text{H}_2\uparrow + 2\text{e} = 2\text{H}^-$	-2,25
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,828
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 3\text{OH}^-$	+0,88
Hg	$2\text{Hg}^+ + 2\text{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,907
	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Hg}\downarrow$	+0,850
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Hg}\downarrow$	+0,792
	$\text{Hg}_2\text{Br}_2\downarrow + 2\text{e} = 2\text{Hg}\downarrow + 2\text{Br}^-$	+0,1392
	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg}\downarrow + 4\text{CN}^-$	-0,37
	$\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg}\downarrow + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$	+0,510
	$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{e} = 2\text{Hg}\downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	+0,415

Продолжение прил. E

Hg	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{e} = 2\text{Hg}\downarrow + 2\text{Cl}^-$	+0,2682
	$\text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow + 2\text{e} = 2\text{Hg}\downarrow + 2\text{I}^-$	-0,040
	$\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2\downarrow + 2\text{e} = 2\text{Hg}\downarrow + 2\text{IO}_3^-$	+0,394
	$\text{HgO}\downarrow (\text{красн.}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Hg}\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,098
	$\text{HgS}\downarrow (\text{черн.}) + 2\text{e} = \text{Hg}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,67
	$\text{HgS}\downarrow (\text{красн.}) + 2\text{e} = \text{Hg}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,70
	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Hg}\downarrow + \text{SO}_4^{2-}$	+0,615
I	$\text{I}_2\downarrow + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	+0,536
	$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	+0,621
	$\text{I}_3^- + 2\text{e} = 3\text{I}^-$	+0,545
	$2\text{IBr} + 2\text{e} = \text{I}_2\downarrow + 2\text{Br}^-$	+1,02
	$2\text{IBr}_2 + 2\text{e} = \text{I}_2\downarrow + 4\text{Br}^-$	+0,87
	$\text{ICN} + 2\text{e} = \text{I}^- + \text{CN}^-$	+0,30
	$2\text{ICN} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}_2\downarrow + 2\text{HCN}$	+0,63
	$2\text{ICl} + 2\text{e} = \text{I}_2\downarrow + 2\text{Cl}^-$	+1,19
	$2\text{ICl}_2 + 2\text{e} = 4\text{Cl}^- + \text{I}_2\downarrow$	+1,06
	$2\text{ICl}_3 + 6\text{e} = \text{I}_2\downarrow + 6\text{Cl}^-$	+1,28
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{I}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,45
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,49
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14
	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,14
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e} = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,21
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+1,08
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,26
	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	~+1,6
	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	~+0,7
	$\text{H}_5\text{IO}_6 + 7\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{I}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	~+1,24
	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{I}^- + 9\text{OH}^-$	~+0,37
Mn	$\text{Mn}^{3+} + \text{e} = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}\downarrow$	-1,17
	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} = [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\text{CN}^-$	-0,244.7

Продолжение прил. E

Mn	$\text{MnCO}_3\downarrow + 2\text{e} = \text{Mn}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-1,48
	$\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Mn}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,18
	$\text{Mn}(\text{OH})_3\downarrow + \text{e} = \text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{OH}^-$	+0,1
	$\text{Mn}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}^+ + \text{e} = \text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,84
	$\text{Mn}_3\text{O}_4\downarrow + 8\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,75
	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,26
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,6
	$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,558
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} = \text{Mo}\downarrow$	-0,2
	$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} = [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,725
	$\text{MoO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,0
	$\text{MoO}_2^{2+} + \text{e} = \text{MoO}_2^+$	+0,48
	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,0
	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,05
N	$\text{HN}_3 + 11\text{H}^+ + 8\text{e} = 3\text{NH}_4^+$	+0,69
	$\text{N}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3 + 7\text{OH}^-$	-0,62
	$3\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{NH}_3$	-3,10
	$3\text{N}_2\uparrow + 2\text{e} = 2\text{N}_3^-$	-3,4
	$\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = 2(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+)$	-1,87
	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
	$\text{N}_2\uparrow + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}^+$	-0,23
	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{N}_2\uparrow + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{NH}_4^+$	+0,26
	$\text{N}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,74
	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{NH}_4^+$	+1,27
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,1
	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1,35
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,42
	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,65
	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = 2(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+)$	+0,50

Продолжение прил. E

N	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,83
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,98
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{NO}\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,46
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{N}_2\text{O}\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,44
	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{N}_2\uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,41
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,86
	$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,15
	$\text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{N}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	+0,94
	$2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,85
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{HNO}_2$	+1,07
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 2\text{e} = 2\text{NO}_2^-$	+0,88
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,35
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{N}_2\uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,53
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{NO}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,86
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{NO}\uparrow + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
	$\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,73
	$2\text{NO}_3^- + 17\text{H}^+ + 14\text{e} = \text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,84
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}\downarrow$	-0,228
	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{e} = [\text{Ni}(\text{CN})_3]^{2-} + \text{CN}^-$	-0,82
	$\text{NiCO}_3\downarrow + 2\text{e} = \text{Ni}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,45
	$\text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Ni}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,72
	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}\downarrow + 6\text{NH}_3$	-0,49
	$\text{NiO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$\text{NiO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,49
	$\text{NiO}_4^{2-}\downarrow + 8\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	>+1,8

Продолжение прил. E

Ni	$\text{NiS}_{\alpha}\downarrow + 2e = \text{Ni}\downarrow + \text{S}^{2-}$	+0,76
	$\text{NiS}_{\gamma}\downarrow + 2e = \text{Ni}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,99
O	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+(10^{-7}\text{ M}) + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+0,815
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0,401
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
	$\text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,076
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = 3\text{OH}^-$	+0,88
	$\text{O}_3\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
	$\text{O}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{O}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	+1,24
P	$\text{P}\downarrow + 3\text{H}^+ + 3e = \text{PH}_3\uparrow$	-0,06
	$\text{P}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{PH}_3\uparrow + 3\text{OH}^-$	-0,89
	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{P}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51
	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + e = \text{P}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-2,05
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{P}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,57
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_3\text{PO}_3$	+0,38
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e = \text{P}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,41
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,39
	$2\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,94
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}\downarrow$	-0,126
	$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$	+1,66
	$\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb}\downarrow$	+0,77
	$\text{PbBr}_2\downarrow + 2e = \text{Pb}\downarrow + 2\text{Br}^-$	-0,274
	$\text{PbCO}_3\downarrow + 2e = \text{Pb}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,506
	$\text{PbCl}_2\downarrow + 2e = \text{Pb}\downarrow + 2\text{Cl}^-$	-0,266
	$\text{PbF}_2\downarrow + 2e = \text{Pb}\downarrow + 2\text{F}^-$	-0,350
	$\text{PbI}_2\downarrow + 2e = \text{Pb}\downarrow + 2\text{I}^-$	-0,364
	$\text{PbO}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,25

Продолжение прил. E

Pb	$\text{PbO}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Pb}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,58
	$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Pb}\downarrow + 3\text{OH}^-$	-0,540
	$\text{PbO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{PbO}\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,28
	$\text{PbO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
	$\text{PbO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{PbO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{PbO}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,2
	$\text{Pb}_3\text{O}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 3\text{PbO}\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,25
	$\text{PbS}\downarrow + 2\text{e} = \text{Pb}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,91
	$\text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{e} = \text{Pb}\downarrow + \text{SO}_4^{2-}$	-0,355
Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pd}\downarrow$	+0,915
	$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Pd}\downarrow + 4\text{Cl}^-$	+0,623
	$\text{PdCl}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+1,29
	$\text{PdCl}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Pd}\downarrow + 6\text{Cl}^-$	+0,96
	$\text{Pd}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Pd}\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,07
	$\text{Pd}(\text{OH})_4\downarrow + 2\text{e} = \text{Pd}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{OH}^-$	~+0,73
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pt}\downarrow$	~+1,2
	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Pt}\downarrow + 4\text{Cl}^-$	+0,73
	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0,72
	$\text{Pt}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Pt}\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,15
	$\text{Pt}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pt}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,98
S	$\text{S}\downarrow + 2\text{e} = \text{S}^{2-}$	-0,464
	$\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S}\uparrow$	+0,14
	$5\text{S}\downarrow + 2\text{e} = \text{S}_5^{2-}$	-0,34
	$(\text{CNS})_2 + 2\text{e} = 2\text{CNS}^-$	+0,77
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,5
	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,40
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,08
	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,12
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0,29

Продолжение прил. E

S	$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$	-0,76
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{S} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{S} \downarrow + 8\text{OH}^-$	-0,75
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{H}_2\text{S} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,31
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{S}^{2-} + 8\text{OH}^-$	-0,68
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,0
Sb	$\text{Sb}^{3+} + 3\text{e} = \text{Sb} \downarrow$	+0,20
	$\text{Sb} \downarrow + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{SbH}_3 \uparrow$	-0,51
	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Sb} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,212
	$\text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Sb} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,152
	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Sb} \downarrow + 4\text{OH}^-$	-0,675
	$\text{Sb}_2\text{O}_4 \downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{SbO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,68
	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \downarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,69
	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \downarrow + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,58
	$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,43
Se	$\text{Se} \downarrow + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{H}_2\text{Se} \uparrow$	-0,40
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Se} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,744
	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Se} \downarrow + 6\text{OH}^-$	-0,366
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,05
Si	$\text{Si} \downarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{SiH}_4 \uparrow$	+0,10
	$\text{Si} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{SiH}_4 \uparrow + 4\text{OH}^-$	-0,73
	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Si} \downarrow + 6\text{F}^-$	-1,2
	$\text{SiO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	$\text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,79
	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Si} \downarrow + 6\text{OH}^-$	-1,73
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn} \downarrow$	-0,140
	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e} = \text{Sn} \downarrow$	+0,01
	$\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Sn} \downarrow + 4\text{Cl}^-$	-0,19
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Sn} \downarrow + 3\text{OH}^-$	-0,91
	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e} = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,93

Продолжение прил. E

Ti	$\text{Ti}^{4+} + \text{e} = \text{Ti}^{3+}$	+0,092
	$\text{Ti}^{3+} + \text{e} = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}\downarrow$	-1,63
	$\text{Ti}^{4+} + 4\text{e} = \text{Ti}\downarrow$	-0,88
	$\text{TiF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Ti}\downarrow + 6\text{F}^-$	-1,19
	$\text{TiO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ti}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ti}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,88
Tl	$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e} = \text{Tl}^+$	+1,28
	$\text{Tl}^+ + \text{e} = \text{Tl}\downarrow$	-0,357
	$\text{Tl}^{3+} + 3\text{e} = \text{Tl}\downarrow$	+0,734
	$\text{TlBr}\downarrow + \text{e} = \text{Tl}\downarrow + \text{Br}^-$	-0,658
	$\text{TlCl}\downarrow + \text{e} = \text{Tl}\downarrow + \text{Cl}^-$	-0,546
	$\text{TlI}\downarrow + \text{e} = \text{Tl}\downarrow + \text{I}^-$	-0,766
	$\text{Tl}(\text{OH}) + \text{e} = \text{Tl}\downarrow + \text{OH}^-$	-0,344
	$\text{Tl}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2\text{Tl}^+ + 6\text{OH}^-$	+0,02
U	$\text{U}^{4+} + \text{e} = \text{U}^{3+}$	-0,61
	$\text{U}^{3+} + 3\text{e} = \text{U}$	-1,80
	$\text{U}^{4+} + 4\text{e} = \text{U}$	-1,50
	$\text{U}(\text{OH})_3 + 3\text{e} = \text{U} + 3\text{OH}^-$	-2,17
	$\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{U} + 4\text{OH}^-$	-2,39
	$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,60
	$\text{UO}_2^{2+} + \text{e} = \text{UO}_2^+$	+0,052
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e} = \text{UO}_2$	+0,45
	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,33
V	$\text{V}^{3+} + \text{e} = \text{V}^{2+}$	-0,255
	$\text{V}^{2+} + 2\text{e} = \text{V}\downarrow$	-1,18
	$\text{V}^{3+} + 3\text{e} = \text{V}\downarrow$	-0,87
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,337
	$\text{VO}^{2+} + \text{e} = \text{VO}^+$	-0,044
	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,9996
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,668
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{V}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,360
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{V}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,25

Окончание прил. E

V	$\text{VO}_4^{3-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{VO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,26
	$\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,31
W	$\text{WO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{W}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$\text{W}_2\text{O}_5\downarrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{WO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,04
	$\text{WO}_3\downarrow + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{W}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,09
	$2\text{WO}_3\downarrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{W}_2\text{O}_5\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,03
	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{W}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,05
	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{W}\downarrow + 8\text{OH}^-$	-1,05
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow$	-0,764
	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow + 4\text{CN}^-$	-1,26
	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow + 4\text{NH}_3$	-1,04
	$\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,245
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,216
	$\text{ZnS}\downarrow + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-1,40
Zr	$\text{ZrO}^{2+} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Zr}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-1,57
	$\text{ZrO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Zr}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,43
	$\text{H}_2\text{ZrO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Zr}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-2,36

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж
(справочное)

Важнейшие окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	E°, В	Окраска формы	
		окисленной	восстановленной
2,2'-дипиридил, комплекс с рутением	+1,33	бесцветная	желтая
нитро-о-фенантролин, комплекс с Fe^{2+}	+1,25	бледно-голубая	красная
1,10 – фенантролин, комплекс с Fe^{2+}	+1,06	бледно-голубая	красная
N-фенилантраниловая кислота	+1,00	фиолетово-красная	-
5,6-диметил-1,10-фенантролин, комплекс с Fe^{2+}	+0,97	желто-зеленая	красная
2,2'-дипиридил, комплекс с Fe^{2+}	+0,97	бледно-голубая	красная
дифениламинсульфонат натрия	+0,84	синяя	-
3,3'-диметоксибензидин	+0,78	красная	-
дифениламин	+0,76	фиолетовая	-
дифенилбензидин	+0,76	фиолетовая	-
n-этоксихризоидин	+0,76	бледно-желтая	красная
вариаминовый синий	+0,71	фиолетовая	-

ПРИЛОЖЕНИЕ И
(справочное)

Таблица И 1 - Константы устойчивости комплексов металлов с ЭДТА

<i>Катион</i>	<i>Комплекс</i>	<i>lgK_{MY}</i>	<i>K_{MY}</i>
Ag ⁺	AgY ³⁻	7,32	2,09·10 ⁷
Ba ²⁺	BaY ²⁻	7,76	5,75·10 ⁷
Mg ²⁺	MgY ²⁻	8,69	4,90·10 ⁸
Sr ²⁺	SrY ²⁻	8,63	4,27·10 ⁸
Ca ²⁺	CaY ²⁻	10,70	5,01·10 ¹⁰
Mn ²⁺	MnY ²⁻	13,79	6,17·10 ¹³
Fe ²⁺	FeY ²⁻	14,33	2,14·10 ¹⁴
La ³⁺	LaY ⁻	15,40	2,51·10 ¹⁵
Ce ³⁺	CeY ⁻	16,00	1·10 ¹⁶
Co ²⁺	CoY ²⁻	16,31	2,04·10 ¹⁶
Ni ²⁺	NiY ²⁻	18,62	4,17·10 ¹⁸
Cu ²⁺	CuY ²⁻	18,80	6,31·10 ¹⁸
Zn ²⁺	ZnY ²⁻	16,50	3,16·10 ¹⁶
Cd ²⁺	CdY ²⁻	16,46	2,88·10 ¹⁶
Hg ²⁺	HgY ²⁻	21,80	6,31·10 ²¹
Pb ²⁺	PbY ²⁻	18,04	1,10·10 ¹⁸
Al ³⁺	AlY ⁻	16,13	1,35·10 ¹⁶
Fe ³⁺	FeY ⁻	25,10	1,26·10 ²⁵
V ³⁺	VY ⁻	25,90	7,94·10 ²⁵
Cr ³⁺	CrY ⁻	23,00	1·10 ²³
Bi ³⁺	BiY ⁻	22,80	6,31·10 ²²
Th ⁴⁺	ThY	23,20	1,58·10 ²³
Pd ²⁺	PdY ²⁻	24,50	3,16·10 ²⁴
UO ₂ ²⁺	UO ₂ Y ²⁻	7,40	2,51·10 ⁷
In ³⁺	InY ⁻	24,90	7,94·10 ²⁴
Eu ³⁺	EuY ⁻	17,92	8,32·10 ¹⁷
Lu ³⁺	LuY ⁻	19,80	6,31·10 ¹⁹

Таблица И 2 - Доля иона Y^{4-} , образующегося из ЭДТА, при различных значениях pH

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
1	$2,1 \cdot 10^{-18}$	7	$4,0 \cdot 10^{-4}$
2	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12	$9,8 \cdot 10^{-1}$

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Издание 5-е. - М.: Химия, 1979. – 480 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ К
Варианты заданий для выполнения контрольной работы № 2
2017/2018 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6
1	1	200	252	301	451	600	36	36	165	287	336	486	565
2	2	199	253	302	452	599	37	37	164	288	337	487	564
3	3	198	254	303	453	598	38	38	163	289	338	488	563
4	4	197	255	304	454	597	39	39	162	290	339	489	562
5	5	196	256	305	455	596	40	40	161	291	340	490	561
6	6	195	257	306	456	595	41	41	160	292	341	491	560
7	7	194	258	307	457	594	42	42	159	293	342	492	559
8	8	193	259	308	458	593	43	43	158	294	343	493	558
9	9	192	260	309	459	592	44	44	157	295	344	494	557
10	10	191	261	310	460	591	45	45	156	296	345	495	556
11	11	190	262	311	461	590	46	46	155	297	346	496	555
12	12	189	263	312	462	589	47	47	154	298	347	497	554
13	13	188	264	313	463	588	48	48	153	299	348	498	553
14	14	187	265	314	464	587	49	49	152	300	349	499	552
15	15	186	266	315	465	586	50	50	151	201	350	500	551
16	16	185	267	316	466	585	51	51	150	202	351	401	550
17	17	184	268	317	467	584	52	52	149	203	352	402	549
18	18	183	269	318	468	583	53	53	148	204	353	403	548
19	19	182	270	319	469	582	54	54	147	205	354	404	547
20	20	181	271	320	470	581	55	55	146	206	355	405	546
21	21	180	272	321	471	580	56	56	145	207	356	406	545
22	22	179	273	322	472	579	57	57	144	208	357	407	544
23	23	178	274	323	473	578	58	58	143	209	358	408	543
24	24	177	275	324	474	577	59	59	142	210	359	409	542
25	25	176	276	325	475	576	60	60	141	211	360	410	541
26	26	175	277	326	476	575	61	61	140	212	361	411	540
27	27	174	278	327	477	574	62	62	139	213	362	412	539
28	28	173	279	328	478	573	63	63	138	214	363	413	538
29	29	172	280	329	479	572	64	64	137	215	364	414	537
30	30	171	281	330	480	571	65	65	136	216	365	415	536
31	31	170	282	331	481	570	66	66	135	217	366	416	535
32	32	169	283	332	482	569	67	67	134	218	367	417	534
33	33	168	284	333	483	568	68	68	133	219	368	418	533
34	34	167	285	334	484	567	69	69	132	220	369	419	532
35	35	166	286	335	485	566	70	70	131	221	370	420	531

2017/2018 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
71	71	130	222	371	421	530	86	86	115	237	386	436	515
72	72	129	223	372	422	529	87	87	114	238	387	437	514
73	73	128	224	373	423	528	88	88	113	239	388	438	513
74	74	127	225	374	424	527	89	89	112	240	389	439	512
75	75	126	226	375	425	526	90	90	111	241	390	440	511
76	76	125	227	376	426	525	91	91	110	242	391	441	510
77	77	124	228	377	427	524	92	92	109	243	392	442	509
78	78	123	229	378	428	523	93	93	108	244	393	443	508
79	79	122	230	379	429	522	94	94	107	245	394	444	507
80	80	121	231	380	430	521	95	95	106	246	395	445	506
81	81	120	232	381	431	520	96	96	105	247	396	446	505
82	82	119	233	382	432	519	97	97	104	248	397	447	504
83	83	118	234	383	433	518	98	98	103	249	398	448	503
84	84	117	235	384	434	517	99	99	102	250	399	449	502
85	85	116	236	385	435	516	100	100	101	251	400	450	501

2018/2019 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	1	190	257	321	476	573	16	16	175	272	306	461	588
2	2	189	258	322	477	572	17	17	174	273	307	462	587
3	3	188	259	323	478	571	18	18	173	274	308	463	586
4	4	187	260	324	479	600	19	19	172	275	309	464	585
5	5	186	261	325	480	599	20	20	171	276	310	465	584
6	6	185	262	326	451	598	21	21	200	277	311	466	583
7	7	184	263	327	452	597	22	22	199	278	312	467	582
8	8	183	264	328	453	596	23	23	198	279	313	468	581
9	9	182	265	329	454	595	24	24	197	280	314	469	580
10	10	181	266	330	455	594	25	25	196	281	315	470	579
11	11	180	267	301	456	593	26	26	195	256	316	471	578
12	12	179	268	302	457	592	27	27	194	254	317	472	577
13	13	178	269	303	458	591	28	28	193	255	318	473	576
14	14	177	270	304	459	590	29	29	192	253	319	474	575
15	15	176	271	305	460	589	30	30	191	252	320	475	574

2018/2019 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
31	31	160	287	391	446	503	66	66	125	222	356	411	538
32	32	159	288	392	447	502	67	67	124	223	357	412	537
33	33	158	289	393	448	501	68	68	123	224	358	413	536
34	34	157	290	394	449	570	69	69	122	225	359	414	535
35	35	156	291	395	450	569	70	70	121	226	360	415	534
36	36	155	292	396	481	568	71	71	120	227	361	416	533
37	37	154	293	397	482	567	72	72	119	228	362	417	532
38	38	153	294	398	483	566	73	73	118	229	363	418	531
39	39	152	295	399	484	565	74	74	117	230	364	419	530
40	40	151	296	400	485	564	75	75	116	231	365	420	529
41	41	150	297	331	486	563	76	76	115	232	366	421	528
42	42	149	298	332	487	562	77	77	114	233	367	422	527
43	43	148	299	333	488	561	78	78	113	234	368	423	526
44	44	147	300	334	489	560	79	79	112	235	369	424	525
45	45	146	201	335	490	559	80	80	111	236	370	425	524
46	46	145	202	336	491	558	81	81	110	237	371	426	523
47	47	144	203	337	492	557	82	82	109	238	372	427	522
48	48	143	204	338	493	556	83	83	108	239	373	428	521
49	49	142	205	339	494	555	84	84	107	240	374	429	520
50	50	141	206	340	495	554	85	85	106	241	375	430	519
51	51	140	207	341	496	553	86	86	105	242	376	431	518
52	52	139	208	342	497	552	87	87	104	243	377	432	517
53	53	138	209	343	498	551	88	88	103	244	378	433	516
54	54	137	210	344	499	550	89	89	102	245	379	434	515
55	55	136	211	345	500	549	90	90	101	246	380	435	514
56	56	135	212	346	401	548	91	91	170	247	381	436	513
57	57	134	213	347	402	547	92	92	169	248	382	437	512
58	58	133	214	348	403	546	93	93	168	249	383	438	511
59	59	132	215	349	404	545	94	94	167	250	384	439	510
60	60	131	216	350	405	544	95	95	166	251	385	440	509
61	61	130	217	351	406	543	96	96	165	282	386	441	508
62	62	129	218	352	407	542	97	97	164	283	387	442	507
63	63	128	219	353	408	541	98	98	163	284	388	443	506
64	64	127	220	354	409	540	99	99	162	285	389	444	505
65	65	126	221	355	410	539	100	100	161	286	390	445	504

2019/2020 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	1	197	256	307	458	592	36	36	162	291	342	493	557
2	2	196	257	308	459	591	37	37	161	292	343	494	556
3	3	195	258	309	460	590	38	38	160	293	344	495	555
4	4	194	259	310	461	589	39	39	159	294	345	496	554
5	5	193	260	311	462	588	40	40	158	295	346	497	553
6	6	192	261	312	463	587	41	41	157	296	347	498	552
7	7	191	262	313	464	586	42	42	156	297	348	499	551
8	8	190	263	314	465	585	43	43	155	298	349	500	550
9	9	189	264	315	466	584	44	44	154	299	350	401	549
10	10	188	265	316	467	583	45	45	153	300	351	402	548
11	11	187	266	317	468	582	46	46	152	201	352	403	547
12	12	186	267	318	469	581	47	47	151	202	353	404	546
13	13	185	268	319	470	580	48	48	150	203	354	405	545
14	14	184	269	320	471	579	49	49	149	204	355	406	544
15	15	183	270	321	472	578	50	50	148	205	356	407	543
16	16	182	271	322	473	577	51	51	147	206	357	408	542
17	17	181	272	323	474	576	52	52	146	207	358	409	541
18	18	180	273	324	475	575	53	53	145	208	359	410	540
19	19	179	274	325	476	574	54	54	144	209	360	411	539
20	20	178	275	326	477	573	55	55	143	210	361	412	538
21	21	177	276	327	478	572	56	56	142	211	362	413	537
22	22	176	277	328	479	571	57	57	141	212	363	414	536
23	23	175	278	329	480	570	58	58	140	213	364	415	535
24	24	174	279	330	481	569	59	59	139	214	365	416	534
25	25	173	280	331	482	568	60	60	138	215	366	417	533
26	26	172	281	332	483	567	61	61	137	216	367	418	532
27	27	171	282	333	484	566	62	62	136	217	368	419	531
28	28	170	283	334	485	565	63	63	135	218	369	420	600
29	29	169	284	335	486	564	64	64	134	219	370	451	599
30	30	168	285	336	487	563	65	65	133	220	301	452	598
31	31	167	286	337	488	562	66	66	132	221	302	453	597
32	32	166	287	338	489	561	67	67	131	252	303	454	596
33	33	165	288	339	490	560	68	68	200	253	304	455	595
34	34	164	289	340	491	559	69	69	199	254	305	456	594
35	35	163	290	341	492	558	70	70	198	255	306	457	593

2019/2020 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
71	71	127	226	377	428	522	86	86	112	241	392	443	507
72	72	126	227	378	429	521	87	87	111	242	393	444	506
73	73	125	228	379	430	520	88	88	110	243	394	445	505
74	74	124	229	380	431	519	89	89	109	244	395	446	504
75	75	123	230	381	432	518	90	90	108	245	396	447	503
76	76	122	231	382	433	517	91	91	107	246	397	448	502
77	77	121	232	383	434	516	92	92	106	247	398	449	501
78	78	120	233	384	435	515	93	93	105	248	399	450	530
79	79	119	234	385	436	514	94	94	104	249	400	421	529
80	80	118	235	386	437	513	95	95	103	250	371	422	528
81	81	117	236	387	438	512	96	96	102	251	372	423	527
82	82	116	237	388	439	511	97	97	101	222	373	424	526
83	83	115	238	389	440	510	98	98	130	223	374	425	525
84	84	114	239	390	441	509	99	99	129	224	375	426	524
85	85	113	240	391	442	508	100	100	128	225	376	427	523

2020/2021 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	1	180	265	326	479	571	16	16	195	280	311	464	586
2	2	179	266	327	480	600	17	17	194	281	312	465	585
3	3	178	267	328	451	599	18	18	193	256	313	466	584
4	4	177	268	329	452	598	19	19	192	254	314	467	583
5	5	176	269	330	453	597	20	20	191	255	315	468	582
6	6	175	270	301	454	596	21	21	160	253	316	469	581
7	7	174	271	302	455	595	22	22	159	252	317	470	580
8	8	173	272	303	456	594	23	23	158	287	318	471	579
9	9	172	273	304	457	593	24	24	157	288	319	472	578
10	10	171	274	305	458	592	25	25	156	289	320	473	577
11	11	200	275	306	459	591	26	26	155	290	391	474	576
12	12	199	276	307	460	590	27	27	154	291	392	475	575
13	13	198	277	308	461	589	28	28	153	292	393	446	574
14	14	197	278	309	462	588	29	29	152	293	394	447	503
15	15	196	279	310	463	587	30	30	151	294	395	448	502

2020/2021 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
31	31	150	295	396	449	501	66	66	115	230	356	414	536
32	32	149	296	397	450	570	67	67	114	231	357	415	535
33	33	148	297	398	481	569	68	68	113	232	358	416	534
34	34	147	298	399	482	568	69	69	112	233	359	417	533
35	35	146	299	400	483	567	70	70	111	234	360	418	532
36	36	145	300	331	484	566	71	71	110	235	361	419	531
37	37	144	201	332	485	565	72	72	109	236	362	420	530
38	38	143	202	333	486	564	73	73	108	237	363	421	529
39	39	142	203	334	487	563	74	74	107	238	364	422	528
40	40	141	204	335	488	562	75	75	106	239	365	423	527
41	41	140	205	336	489	561	76	76	105	240	366	424	526
42	42	139	206	337	490	560	77	77	104	241	367	425	525
43	43	138	207	338	491	559	78	78	103	242	368	426	524
44	44	137	208	339	492	558	79	79	102	243	369	427	523
45	45	136	209	340	493	557	80	80	101	244	370	428	522
46	46	135	210	341	494	556	81	81	170	245	371	429	521
47	47	134	211	342	495	555	82	82	169	246	372	430	520
48	48	133	212	343	496	554	83	83	168	247	373	431	519
49	49	132	213	344	497	553	84	84	167	248	374	432	518
50	50	131	214	345	498	552	85	85	166	249	375	433	517
51	51	130	215	346	499	551	86	86	165	250	376	434	516
52	52	129	216	347	500	550	87	87	164	251	377	435	515
53	53	128	217	348	401	549	88	88	163	282	378	436	514
54	54	127	218	349	402	548	89	89	162	283	379	437	513
55	55	126	219	350	403	547	90	90	161	284	380	438	512
56	56	125	220	351	404	546	91	91	190	285	381	439	511
57	57	124	221	352	405	545	92	92	189	286	382	440	510
58	58	123	222	353	406	544	93	93	188	257	383	441	509
59	59	122	223	354	407	543	94	94	187	258	384	442	508
60	60	121	224	355	408	542	95	95	186	259	385	443	507
61	61	120	225	321	409	541	96	96	185	260	386	444	506
62	62	119	226	322	410	540	97	97	184	261	387	445	505
63	63	118	227	323	411	539	98	98	183	262	388	476	504
64	64	117	228	324	412	538	99	99	182	263	389	477	573
65	65	116	229	325	413	537	100	100	181	264	390	478	572

2021/2022 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	1	182	266	309	463	589	36	36	147	201	344	498	554
2	2	181	267	310	464	588	37	37	146	202	345	499	553
3	3	180	268	311	465	587	38	38	145	203	346	500	552
4	4	179	269	312	466	586	39	39	144	204	347	401	551
5	5	178	270	313	467	585	40	40	143	205	348	402	550
6	6	177	271	314	468	584	41	41	142	206	349	403	549
7	7	176	272	315	469	583	42	42	141	207	350	404	548
8	8	175	273	316	470	582	43	43	140	208	351	405	547
9	9	174	274	317	471	581	44	44	139	209	352	406	546
10	10	173	275	318	472	580	45	45	138	210	353	407	545
11	11	172	276	319	473	579	46	46	137	211	354	408	544
12	12	171	277	320	474	578	47	47	136	212	355	409	543
13	13	170	278	321	475	577	48	48	135	213	356	410	542
14	14	169	279	322	476	576	49	49	134	214	357	411	541
15	15	168	280	323	477	575	50	50	133	215	358	412	540
16	16	167	281	324	478	574	51	51	132	216	359	413	539
17	17	166	282	325	479	573	52	52	131	217	360	414	538
18	18	165	283	326	480	572	53	53	200	218	361	415	537
19	19	164	284	327	481	571	54	54	199	219	362	416	536
20	20	163	285	328	482	570	55	55	198	220	363	417	535
21	21	162	286	329	483	569	56	56	127	221	364	418	534
22	22	161	287	330	484	568	57	57	126	252	365	419	533
23	23	160	288	331	485	567	58	58	125	253	366	420	532
24	24	159	289	332	486	566	59	59	124	254	367	451	531
25	25	158	290	333	487	565	60	60	123	255	368	452	600
26	26	157	291	334	488	564	61	61	122	226	369	453	599
27	27	156	292	335	489	563	62	62	121	227	370	454	598
28	28	155	293	336	490	562	63	63	120	228	301	455	597
29	29	154	294	337	491	561	64	64	119	229	302	456	596
30	30	153	295	338	492	560	65	65	118	230	303	457	595
31	31	152	296	339	493	559	66	66	117	231	304	428	594
32	32	151	297	340	494	558	67	67	116	232	305	429	593
33	33	150	298	341	495	557	68	68	115	233	306	430	522
34	34	149	299	342	496	556	69	69	114	234	377	431	521
35	35	148	300	343	497	555	70	70	113	235	378	432	520

2021/2022 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
71	71	112	236	379	433	519	86	86	197	251	394	448	504
72	72	111	237	380	434	518	87	87	196	222	395	449	503
73	73	110	238	381	435	517	88	88	195	223	396	450	502
74	74	109	239	382	436	516	89	89	194	224	397	421	501
75	75	108	240	383	437	515	90	90	193	225	398	422	530
76	76	107	241	384	438	514	91	91	192	256	399	423	529
77	77	106	242	385	439	513	92	92	191	257	400	424	528
78	78	105	243	386	440	512	93	93	190	258	371	425	527
79	79	104	244	387	441	511	94	94	189	259	372	426	526
80	80	103	245	388	442	510	95	95	188	260	373	427	525
81	81	102	246	389	443	509	96	96	187	261	374	458	524
82	82	101	247	390	444	508	97	97	186	262	375	459	523
83	83	130	248	391	445	507	98	98	185	263	376	460	592
84	84	129	249	392	446	506	99	99	184	264	307	461	591
85	85	128	250	393	447	505	100	100	183	265	308	462	590

2022/2023 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	1	178	268	330	454	595	16	16	193	254	315	469	580
2	2	177	269	301	455	594	17	17	192	255	316	470	579
3	3	176	270	302	456	593	18	18	191	253	317	471	578
4	4	175	271	303	457	592	19	19	160	252	318	472	577
5	5	174	272	304	458	591	20	20	159	287	319	473	576
6	6	173	273	305	459	590	21	21	158	288	320	474	575
7	7	172	274	306	460	589	22	22	157	289	391	475	574
8	8	171	275	307	461	588	23	23	156	290	392	446	503
9	9	200	276	308	462	587	24	24	155	291	393	447	502
10	10	199	277	309	463	586	25	25	154	292	394	448	501
11	11	198	278	310	464	585	26	26	153	293	395	449	570
12	12	197	279	311	465	584	27	27	152	294	396	450	569
13	13	196	280	312	466	583	28	28	151	295	397	481	568
14	14	195	281	313	467	582	29	29	150	296	398	482	567
15	15	194	256	314	468	581	30	30	149	297	399	483	566

2022/2023 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
31	31	148	298	400	484	565	66	66	113	233	360	419	530
32	32	147	299	331	485	564	67	67	112	234	361	420	529
33	33	146	300	332	486	563	68	68	111	235	362	421	528
34	34	145	201	333	487	562	69	69	110	236	363	422	527
35	35	144	202	334	488	561	70	70	109	237	364	423	526
36	36	143	203	335	489	560	71	71	108	238	365	424	525
37	37	142	204	336	490	559	72	72	107	239	366	425	524
38	38	141	205	337	491	558	73	73	106	240	367	426	523
39	39	140	206	338	492	557	74	74	105	241	368	427	522
40	40	139	207	339	493	556	75	75	104	242	369	428	521
41	41	138	208	340	494	555	76	76	103	243	370	429	520
42	42	137	209	341	495	554	77	77	102	244	371	430	519
43	43	136	210	342	496	553	78	78	101	245	372	431	518
44	44	135	211	343	497	552	79	79	170	246	373	432	517
45	45	134	212	344	498	551	80	80	169	247	374	433	516
46	46	133	213	345	499	550	81	81	168	248	375	434	515
47	47	132	214	346	500	549	82	82	167	249	376	435	514
48	48	131	215	347	401	548	83	83	166	250	377	436	513
49	49	130	216	348	402	547	84	84	165	251	378	437	512
50	50	129	217	349	403	546	85	85	164	282	379	438	511
51	51	128	218	350	404	545	86	86	163	283	380	439	510
52	52	127	219	351	405	544	87	87	162	284	381	440	509
53	53	126	220	352	406	543	88	88	161	285	382	441	508
54	54	125	221	353	407	542	89	89	190	286	383	442	507
55	55	124	222	354	408	541	90	90	189	257	384	443	506
56	56	123	223	355	409	540	91	91	188	258	385	444	505
57	57	122	224	321	410	539	92	92	187	259	386	445	504
58	58	121	225	322	411	538	93	93	186	260	387	476	573
59	59	120	226	323	412	537	94	94	185	261	388	477	572
60	60	119	227	324	413	536	95	95	184	262	389	478	571
61	61	118	228	325	414	535	96	96	183	263	390	479	600
62	62	117	229	356	415	534	97	97	182	264	326	480	599
63	63	116	230	357	416	533	98	98	181	265	327	451	598
64	64	115	231	358	417	532	99	99	180	266	328	452	597
65	65	114	232	359	418	531	100	100	179	267	329	453	596

2023/2024 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	1	175	272	311	468	585	36	36	140	207	346	403	550
2	2	174	273	312	469	584	37	37	139	208	347	404	549
3	3	173	274	313	470	583	38	38	138	209	348	405	548
4	4	172	275	314	471	582	39	39	137	210	349	406	547
5	5	171	276	315	472	581	40	40	136	211	350	407	546
6	6	170	277	316	473	580	41	41	135	212	351	408	545
7	7	169	278	317	474	579	42	42	134	213	352	409	544
8	8	168	279	318	475	578	43	43	133	214	353	410	543
9	9	167	280	319	476	577	44	44	132	215	354	411	542
10	10	166	281	320	477	576	45	45	131	216	355	412	541
11	11	165	282	321	478	575	46	46	200	217	356	413	540
12	12	164	283	322	479	574	47	47	199	218	357	414	539
13	13	163	284	323	480	573	48	48	198	219	358	415	538
14	14	162	285	324	481	572	49	49	127	220	359	416	537
15	15	161	286	325	482	571	50	50	126	221	360	417	536
16	16	160	287	326	483	570	51	51	125	252	361	418	535
17	17	159	288	327	484	569	52	52	124	253	362	419	534
18	18	158	289	328	485	568	53	53	123	254	363	420	533
19	19	157	290	329	486	567	54	54	122	255	364	451	532
20	20	156	291	330	487	566	55	55	121	226	365	452	531
21	21	155	292	331	488	565	56	56	120	227	366	453	600
22	22	154	293	332	489	564	57	57	119	228	367	454	599
23	23	153	294	333	490	563	58	58	118	229	368	455	598
24	24	152	295	334	491	562	59	59	117	230	369	456	597
25	25	151	296	335	492	561	60	60	116	231	370	457	596
26	26	150	297	336	493	560	61	61	115	232	301	428	595
27	27	149	298	337	494	559	62	62	114	233	302	429	594
28	28	148	299	338	495	558	63	63	113	234	303	430	593
29	29	147	300	339	496	557	64	64	112	235	304	431	522
30	30	146	201	340	497	556	65	65	111	236	305	432	521
31	31	145	202	341	498	555	66	66	110	237	306	433	520
32	32	144	203	342	499	554	67	67	109	238	377	434	519
33	33	143	204	343	500	553	68	68	108	239	378	435	518
34	34	142	205	344	401	552	69	69	107	240	379	436	517
35	35	141	206	345	402	551	70	70	106	241	380	437	516

2023/2024 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
71	71	105	242	381	438	515	86	86	190	257	396	423	530
72	72	104	243	382	439	514	87	87	189	258	397	424	529
73	73	103	244	383	440	513	88	88	188	259	398	425	528
74	74	102	245	384	441	512	89	89	187	260	399	426	527
75	75	101	246	385	442	511	90	90	186	261	400	427	526
76	76	130	247	386	443	510	91	91	185	262	371	458	525
77	77	129	248	387	444	509	92	92	184	263	372	459	524
78	78	128	249	388	445	508	93	93	183	264	373	460	523
79	79	197	250	389	446	507	94	94	182	265	374	461	592
80	80	196	251	390	447	506	95	95	181	266	375	462	591
81	81	195	222	391	448	505	96	96	180	267	376	463	590
82	82	194	223	392	449	504	97	97	179	268	307	464	589
83	83	193	224	393	450	503	98	98	178	269	308	465	588
84	84	192	225	394	421	502	99	99	177	270	309	466	587
85	85	191	256	395	422	501	100	100	176	271	310	467	586

2024/2025 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	1	200	273	306	461	593	16	16	155	288	391	446	578
2	2	199	274	307	462	592	17	17	154	289	392	447	577
3	3	198	275	308	463	591	18	18	153	290	393	448	576
4	4	197	276	309	464	590	19	19	152	291	394	449	575
5	5	196	277	310	465	589	20	20	151	292	395	450	574
6	6	195	278	311	466	588	21	21	150	293	396	481	503
7	7	194	279	312	467	587	22	22	149	294	397	482	502
8	8	193	280	313	468	586	23	23	148	295	398	483	501
9	9	192	281	314	469	585	24	24	147	296	399	484	570
10	10	191	256	315	470	584	25	25	146	297	400	485	569
11	11	160	254	316	471	583	26	26	145	298	331	486	568
12	12	159	255	317	472	582	27	27	144	299	332	487	567
13	13	158	253	318	473	581	28	28	143	300	333	488	566
14	14	157	252	319	474	580	29	29	142	201	334	489	565
15	15	156	287	320	475	579	30	30	141	202	335	490	564

2024/2025 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
31	31	140	203	336	491	563	66	66	105	233	366	426	528
32	32	139	204	337	492	562	67	67	104	234	367	427	527
33	33	138	205	338	493	561	68	68	103	235	368	428	526
34	34	137	206	339	494	560	69	69	102	236	369	429	525
35	35	136	207	340	495	559	70	70	101	237	370	430	524
36	36	135	208	341	496	558	71	71	170	238	371	431	523
37	37	134	209	342	497	557	72	72	169	239	372	432	522
38	38	133	210	343	498	556	73	73	168	240	373	433	521
39	39	132	211	344	499	555	74	74	167	241	374	434	520
40	40	131	212	345	500	554	75	75	166	242	375	435	519
41	41	130	213	346	401	553	76	76	165	243	376	436	518
42	42	129	214	347	402	552	77	77	164	244	377	437	517
43	43	128	215	348	403	551	78	78	163	245	378	438	516
44	44	127	216	349	404	550	79	79	162	246	379	439	515
45	45	126	217	350	405	549	80	80	161	247	380	440	514
46	46	125	218	351	406	548	81	81	190	248	381	441	513
47	47	124	219	352	407	547	82	82	189	249	382	442	512
48	48	123	220	353	408	546	83	83	188	250	383	443	511
49	49	122	221	354	409	545	84	84	187	251	384	444	510
50	50	121	222	355	410	544	85	85	186	282	385	445	509
51	51	120	223	321	411	543	86	86	185	283	386	476	508
52	52	119	224	322	412	542	87	87	184	284	387	477	507
53	53	118	225	323	413	541	88	88	183	285	388	478	506
54	54	117	226	324	414	540	89	89	182	286	389	479	505
55	55	116	227	325	415	539	90	90	181	257	390	480	504
56	56	115	228	356	416	538	91	91	180	258	326	451	573
57	57	114	229	357	417	537	92	92	179	259	327	452	572
58	58	113	230	358	418	536	93	93	178	260	328	453	571
59	59	112	231	359	419	535	94	94	177	261	329	454	600
60	60	111	232	360	420	534	95	95	176	262	330	455	599
61	61	110	268	361	421	533	96	96	175	263	301	456	598
62	62	109	269	362	422	532	97	97	174	264	302	457	597
63	63	108	270	363	423	531	98	98	173	265	303	458	596
64	64	107	271	364	424	530	99	99	172	266	304	459	595
65	65	106	272	365	425	529	100	100	171	267	305	460	594

2025/2026 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	1	165	280	317	473	581	36	36	200	215	352	408	546
2	2	164	281	318	474	580	37	37	199	216	353	409	545
3	3	163	282	319	475	579	38	38	198	217	354	410	544
4	4	162	283	320	476	578	39	39	127	218	355	411	543
5	5	161	284	321	477	577	40	40	126	219	356	412	542
6	6	160	285	322	478	576	41	41	125	220	357	413	541
7	7	159	286	323	479	575	42	42	124	221	358	414	540
8	8	158	287	324	480	574	43	43	123	252	359	415	539
9	9	157	288	325	481	573	44	44	122	253	360	416	538
10	10	156	289	326	482	572	45	45	121	254	361	417	537
11	11	155	290	327	483	571	46	46	120	255	362	418	536
12	12	154	291	328	484	570	47	47	119	226	363	419	535
13	13	153	292	329	485	569	48	48	118	227	364	420	534
14	14	152	293	330	486	568	49	49	117	228	365	451	533
15	15	151	294	331	487	567	50	50	116	229	366	452	532
16	16	150	295	332	488	566	51	51	115	230	367	453	531
17	17	149	296	333	489	565	52	52	114	231	368	454	600
18	18	148	297	334	490	564	53	53	113	232	369	455	599
19	19	147	298	335	491	563	54	54	112	233	370	456	598
20	20	146	299	336	492	562	55	55	111	234	301	457	597
21	21	145	300	337	493	561	56	56	110	235	302	428	596
22	22	144	201	338	494	560	57	57	109	236	303	429	595
23	23	143	202	339	495	559	58	58	108	237	304	430	594
24	24	142	203	340	496	558	59	59	107	238	305	431	593
25	25	141	204	341	497	557	60	60	106	239	306	432	522
26	26	140	205	342	498	556	61	61	105	240	377	433	521
27	27	139	206	343	499	555	62	62	104	241	378	434	520
28	28	138	207	344	500	554	63	63	103	242	379	435	519
29	29	137	208	345	401	553	64	64	102	243	380	436	518
30	30	136	209	346	402	552	65	65	101	244	381	437	517
31	31	135	210	347	403	551	66	66	130	245	382	438	516
32	32	134	211	348	404	550	67	67	129	246	383	439	515
33	33	133	212	349	405	549	68	68	128	247	384	440	514
34	34	132	213	350	406	548	69	69	197	248	385	441	513
35	35	131	214	351	407	547	70	70	196	249	386	442	512

2025/2026 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
71	71	195	250	387	443	511	86	86	180	265	372	458	526
72	72	194	251	388	444	510	87	87	179	266	373	459	525
73	73	193	222	389	445	509	88	88	178	267	374	460	524
74	74	192	223	390	446	508	89	89	177	268	375	461	523
75	75	191	224	391	447	507	90	90	176	269	376	462	592
76	76	190	225	392	448	506	91	91	175	270	307	463	591
77	77	189	256	393	449	505	92	92	174	271	308	464	590
78	78	188	257	394	450	504	93	93	173	272	309	465	589
79	79	187	258	395	421	503	94	94	172	273	310	466	588
80	80	186	259	396	422	502	95	95	171	274	311	467	587
81	81	185	260	397	423	501	96	96	170	275	312	468	586
82	82	184	261	398	424	530	97	97	169	276	313	469	585
83	83	183	262	399	425	529	98	98	168	277	314	470	584
84	84	182	263	400	426	528	99	99	167	278	315	471	583
85	85	181	264	371	427	527	100	100	166	279	316	472	582

2026/2027 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	1	193	279	311	465	590	16	16	148	294	396	450	575
2	2	192	280	312	466	589	17	17	147	295	397	481	574
3	3	191	281	313	467	588	18	18	146	296	398	482	503
4	4	160	256	314	468	587	19	19	145	297	399	483	502
5	5	159	254	315	469	586	20	20	144	298	400	484	501
6	6	158	255	316	470	585	21	21	143	299	331	485	570
7	7	157	253	317	471	584	22	22	142	300	332	486	569
8	8	156	252	318	472	583	23	23	141	201	333	487	568
9	9	155	287	319	473	582	24	24	140	202	334	488	567
10	10	154	288	320	474	581	25	25	139	203	335	489	566
11	11	153	289	391	475	580	26	26	138	204	336	490	565
12	12	152	290	392	446	579	27	27	137	205	337	491	564
13	13	151	291	393	447	578	28	28	136	206	338	492	563
14	14	150	292	394	448	577	29	29	135	207	339	493	562
15	15	149	293	395	449	576	30	30	134	208	340	494	561

2026/2027 уч. гг.

№ вар.	№ задач						№ вар.	№ задач					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
31	31	133	209	341	495	560	66	66	168	239	371	430	525
32	32	132	210	342	496	559	67	67	167	240	372	431	524
33	33	131	211	343	497	558	68	68	166	241	373	432	523
34	34	130	212	344	498	557	69	69	165	242	374	433	522
35	35	129	213	345	499	556	70	70	164	243	375	434	521
36	36	128	214	346	500	555	71	71	163	244	376	435	520
37	37	127	215	347	401	554	72	72	162	245	377	436	519
38	38	126	216	348	402	553	73	73	161	246	378	437	518
39	39	125	217	349	403	552	74	74	190	247	379	438	517
40	40	124	218	350	404	551	75	75	189	248	380	439	516
41	41	123	219	351	405	550	76	76	188	249	381	440	515
42	42	122	220	352	406	549	77	77	187	250	382	441	514
43	43	121	221	353	407	548	78	78	186	251	383	442	513
44	44	120	222	354	408	547	79	79	185	282	384	443	512
45	45	119	223	355	409	546	80	80	184	283	385	444	511
46	46	118	224	321	410	545	81	81	183	284	386	445	510
47	47	117	225	322	411	544	82	82	182	285	387	476	509
48	48	116	226	323	412	543	83	83	181	286	388	477	508
49	49	115	227	324	413	542	84	84	180	257	389	478	507
50	50	114	228	325	414	541	85	85	179	258	390	479	506
51	51	113	229	356	415	540	86	86	178	259	326	480	505
52	52	112	230	357	416	539	87	87	177	260	327	451	504
53	53	111	231	358	417	538	88	88	176	261	328	452	573
54	54	110	232	359	418	537	89	89	175	262	329	453	572
55	55	109	268	360	419	536	90	90	174	263	330	454	571
56	56	108	269	361	420	535	91	91	173	264	301	455	600
57	57	107	270	362	421	534	92	92	172	265	302	456	599
58	58	106	271	363	422	533	93	93	171	266	303	457	598
59	59	105	272	364	423	532	94	94	200	267	304	458	597
60	60	104	233	365	424	531	95	95	199	273	305	459	596
61	61	103	234	366	425	530	96	96	198	274	306	460	595
62	62	102	235	367	426	529	97	97	197	275	307	461	594
63	63	101	236	368	427	528	98	98	196	276	308	462	593
64	64	170	237	369	428	527	99	99	195	277	309	463	592
65	65	169	238	370	429	526	100	100	194	278	310	464	591

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Тема 1. Основные понятия количественного химического анализа	4
1.1. Термины и определения	4
1.2. Способы выражения концентраций	6
1.3. Приготовление растворов заданной концентрации, вычисление концентрации полученных растворов	13
1.4. Задачи на пересчет одной концентрации в другую	23
Задачи для самостоятельного решения по теме 1 (№№ 1 - 100)	34
Тема 2. Введение в титриметрию. Кисотно – основное титрование	43
2.1. Сущность титриметрического метода анализа	43
2.2. Определение точки эквивалентности в титриметрических методах	45
2.3. Основные расчетные формулы титриметрии	47
2.4. Приемы титрования	49
2.5. Протолитические (кисотно-основные) равновесия	50
2.6. Вычисление рН растворов сильных кислот и оснований	54
2.7. Вычисление рН растворов слабых кислот и оснований	56
2.8. Вычисление рН буферных растворов	58
2.9. Гидролиз солей. Константа гидролиза и степень гидролиза. Вычисление рН в растворах гидролизующихся солей	61
2.10. Вычисление рН в процессе кислотно-основного титрования. Построение и анализ кривых титрования. Выбор индикатора. Вычисление результатов кислотно-основного титрования	68
2.11. Метрологическая обработка результатов анализа	83
Задачи для самостоятельного решения по теме 2 (№№ 101 - 300)	86
Тема 3. Окислительно-восстановительное титрование	108
3.1. Равновесия в окислительно-восстановительных реакциях	108

3.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом ионно-электронного баланса	108
3.3. Формальный окислительно-восстановительный потенциал системы. Уравнение Нернста	112
3.4. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций	115
3.5. Кривые титрования: построение и анализ. Выбор индикатора	119
3.6. Вычисление результатов окислительно-восстановительного титрования	128
Задачи для самостоятельного решения по теме 3 (№№ 301 - 500)	132
Тема 4. Метод комплексонометрического титрования	151
4.1. Равновесия реакций комплексообразования	151
4.2. Применение комплексонов в титриметрии	153
4.3. Кривые титрования: построение и анализ	154
4.4. Индикаторы в комплексонометрии	159
4.5. Определение общей жесткости воды	160
Задачи для самостоятельного решения по теме 4 (№№ 501 - 600)	161
Список использованных источников	172
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Относительные атомные массы элементов	173
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Плотности и концентрации кислот и оснований	174
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Важнейшие кислотно-основные индикаторы	182
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Константы диссоциации (ионизации) важнейших кислот и оснований	184
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Значения коэффициента Стьюдента	189
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Стандартные (нормальные) окислительно-восстановительные потенциалы	190
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Важнейшие окислительно-восстановительные индикаторы	204
ПРИЛОЖЕНИЕ И. Справочные величины ЭДТА	205
Варианты заданий для выполнения контрольной работы № 2	207

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Наталья Ивановна Мовчан

Елена Юрьевна Ситникова

РАСЧЕТЫ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Ответственный за выпуск С. М. Горюнова

Подписано в печать 23.01.2018

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

13,02 усл. печ. л.

14,0 уч.-изд. л.

Тираж 250 экз.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68