

**ВЫСШЕЕ**

**ОБРАЗОВАНИЕ**

А. Н. Борисов, И. Ю. Тихомирова

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ ПЕДАГОГОВ

**РАСЧЕТЫ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ**

Учебник и практикум  
3-е издание

**УМО ВО**  
РЕКОМЕНДУЕТ

 **юрайт**  
ИЗДАТЕЛЬСТВО

А. Н. Борисов, И. Ю. Тихомирова

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ ПЕДАГОГОВ РАСЧЕТЫ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВУЗОВ

3-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в  
качестве учебника и практикума для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2022

УДК 543(075.8)

ББК 74я73

Б82

**Авторы:**

**Борисов Алексей Николаевич** — доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии факультета химии Института естествознания Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена;

**Тихомирова Ирина Юльевна** — кандидат химических наук, доцент, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, доцент кафедры химического и экологического образования факультета химии Института естествознания Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена.

**Рецензенты:**

*Пак В. Н.* — доктор химических наук, профессор Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена;

*Коган В. Е.* — доктор химических наук, профессор Национального минерально-сырьевого университета «Горный».

**Борисов, А. Н.**

Б82      Аналитическая химия для педагогов. Расчеты в количественном анализе : учебник и практикум для вузов / А. Н. Борисов, И. Ю. Тихомирова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 153 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-09281-3

Учебник поможет студентам химических специальностей овладеть основными методами расчета концентраций растворов, используемых в химическом анализе, основами титриметрического и гравиметрического методов, научиться решению аналитических задач, построению схем анализа и оформлению результатов расчета. В каждый раздел книги включены примеры типовых задач по титриметрии и гравиметрии с решением и задачи для разбора, предусмотрены тестовые задания на каждую из освещенных тем.

Содержание учебника профессионально ориентировано с учетом направления и профиля подготовки и предназначено для максимального содействия в реализации профессиональной деятельности учителя химии.

*Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования, обучающихся по направлению «Педагогическое образование», профиль «Химическое образование», и по естественнонаучным направлениям.*

УДК 543(075.8)

ББК 74я73

© Борисов А. Н., Тихомирова И. Ю., 2016

© Борисов А. Н., Тихомирова И. Ю., 2020,  
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2022

ISBN 978-5-534-09281-3

## Оглавление

Предисловие .....	7
<b>Глава 1. Единицы количества вещества и способы выражения концентрации растворов, используемые в аналитической химии .....</b>	<b>10</b>
1.1. Единицы количества вещества. Эквивалент. Закон эквивалентов .....	10
1.2. Способы выражения концентрации растворов, используемые в аналитической химии .....	14
<i>Задачи к главе 1</i> .....	18
<b>Глава 2. Протолитические равновесия .....</b>	<b>21</b>
2.1. Равновесия в водных растворах кислот и оснований .....	21
<i>Задачи к главе 2</i> .....	30
2.2. Равновесия в кислотно-основных буферных растворах .....	32
<i>Задачи к главе 2 (продолжение)</i> .....	40
2.3. Равновесия в растворах гидролизующихся солей .....	42
2.3.1. Гидролиз по аниону .....	42
2.3.2. Гидролиз по катиону .....	43
2.3.3. Гидролиз по катиону и аниону .....	44
2.3.4. Гидролиз кислых солей .....	45
<i>Задачи к главе 2 (окончание)</i> .....	48
<b>Глава 3. Равновесия в растворах комплексных соединений .....</b>	<b>50</b>
3.1. Расчет равновесных концентраций частиц в растворах комплексных соединений .....	50
3.2. Степень образования комплекса .....	51
3.3. Влияние различных факторов на устойчивость комплексных соединений .....	53
<i>Задачи к главе 3</i> .....	55
<b>Глава 4. Равновесия в гетерогенных системах .....</b>	<b>58</b>
4.1. Равновесия в насыщенных растворах малорастворимых электролитов .....	58

4.2. Условие образования осадка.....	60
4.3. Вычисление концентрации ионов осадителя в начале и конце осаждения. Зависимость растворимости малорастворимого электролита от концентрации одноименных ионов и постороннего электролита.....	62
4.4. Зависимость растворимости малорастворимого электролита от pH насыщенного раствора.....	65
4.5. Расчет растворимости малорастворимых электролитов с учетом комплексообразования.....	66
<i>Задачи к главе 4</i> .....	67
<b>Глава 5. Титриметрический анализ.....</b>	<b>70</b>
5.1. Расчеты в титриметрическом методе анализа .....	70
5.1.1. Метод прямого титрования .....	70
5.1.2. Метод титрования заместителя.....	71
5.1.3. Метод обратного титрования .....	71
5.2. Метод нейтрализации .....	73
5.2.1. Расчет кривых титрования сильных протолитов.....	74
5.2.2. Расчет кривых титрования слабых протолитов .....	76
5.2.3. Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования.....	83
<i>Расчетно-графические задания 1—30</i> .....	85
<i>Задачи к главе 5</i> .....	87
5.3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия) .....	91
<i>Задачи к главе 5 (продолжение)</i> .....	97
5.4. Осадительное и комплексонометрическое титрование .....	106
<i>Задачи к главе 5 (окончание)</i> .....	111
<b>Глава 6. Расчеты в гравиметрическом анализе .....</b>	<b>119</b>
6.1. Расчет навески анализируемого вещества .....	119
6.2. Расчет объема раствора осадителя (растворителя) .....	121
6.3. Расчет потерь при промывании осадка в методе осаждения .....	123
6.4. Вычисление результатов гравиметрических определений.....	124
<i>Задачи к главе 6</i> .....	125
<b>Глава 7. Статистическая обработка экспериментальных данных.....</b>	<b>130</b>
7.1. Выявление грубых погрешностей с помощью Q-критерия...	131
7.2. Обработка результатов анализа.....	133
<i>Задачи к главе 7</i> .....	136

Варианты расчетных заданий.....	140
Ответы к задачам .....	142
Рекомендуемая литература .....	149
Новые издания по дисциплине «Аналитическая химия» и смежным дисциплинам .....	151



## Предисловие

Аналитическая химия — наука о методах определения химического состава вещества и его строения. Предметом аналитической химии является разработка теоретических основ анализа, усовершенствование известных и создание новых методов анализа. Одним из важнейших теоретических разделов аналитической химии является раздел ионных равновесий, правильный расчет которых позволяет сознательно управлять химическими реакциями и создавать необходимые условия для количественного определения элементов, содержащихся в анализируемой смеси.

При изучении аналитической химии студенты значительно углубляют и расширяют знания начального уровня, полученные при изучении дисциплины «Общая и неорганическая химия». В предлагаемом пособии в доступной для студентов форме изложены приемы и способы расчета некоторых простейших ионных гомогенных и гетерогенных равновесий в водных растворах, основанные на совместном использовании закона сохранения массы веществ, закона действующих масс и закона эквивалентов, а также расчеты результатов анализа в титриметрических и гравиметрических методах. Рассмотрены расчеты четырех типов ионных равновесий: кислотно-основных, гетерогенных (осадок — насыщенный раствор), равновесий в растворах комплексных соединений и в окислительно-восстановительных системах в связи с химическим анализом. Приведены решения типовых задач по титриметрии и гравиметрии.

По каждому разделу для самостоятельной работы предусмотрено решение расчетных заданий. Расчетные задания направлены на то, чтобы студент мог использовать пособие в качестве обучающего материала и для контроля знаний.

При оформлении расчетных заданий рекомендуется приводить полные условия решаемых задач. Решая задачу, студент записывает уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах, дополняет уравнения окислительно-вос-



становительных реакций ионно-электронными уравнениями, приводит значения констант и другие справочные данные (плотности растворов, константы диссоциации слабых кислот и оснований, константы нестойкости и устойчивости комплексов, произведения растворимости, стандартные редокс-потенциалы и т. д.).

Расчетные формулы необходимо снабжать пояснениями. Входящие в них величины следует выражать в соответствующих единицах.

Решения задач должны быть полными, рисунки кривых титрования выполняются в определенном масштабе. В конце работы приводится список использованной учебной и справочной литературы.

В заключительной части приведены тестовые задания по основным разделам количественного анализа, которые могут быть применены для текущего контроля при сдаче коллоквиумов и отчетов по пройденным темам.

В результате освоения разделов аналитической химии, связанных с количественными расчетами равновесных химических систем, студенты должны:

---

**знать**

- основные стехиометрические законы химии (сохранения массы, постоянства состава, эквивалентов);
- основные методы расчета концентраций, используемые в химических методах анализа;
- основы титриметрического и гравиметрического методов анализа;
- основные критерии, используемые при выборе методов химического анализа;
- основные погрешности анализа и принципы обработки результатов измерений;

**уметь**

- пользоваться справочной литературой для решения аналитических задач;
- производить расчеты, связанные с приготовлением растворов заданной концентрации и с заданным значением кислотности;
- рассчитывать количество анализируемого вещества, аналитического реагента;
- производить оценку потерь на этапах аналитического определения;
- рассчитывать результаты анализа и производить их статистическую обработку;

***владеть***

- навыками приготовления растворов, используемых в гравиметрии и титриметрии;
  - навыками выполнения операций аналитического определения;
  - навыками построения схемы анализа конкретного объекта;
  - навыками правильного представления результатов анализа в отчете.
- 

Учебник в значительной мере ориентирован на формирование навыков самостоятельной работы студентов с учебной литературой, составлен в соответствии с ФГОС высшего профессионального образования и адресован студентам основной образовательной программы подготовки бакалавра по направлению «44.03.01 — Педагогическое образование», профиль «Химическое образование». Пособие также может быть полезно студентам, обучающимся по направлению «04.03.01 — Химия», изучающим дисциплину «Аналитическая химия».

# Глава 1

## ЕДИНИЦЫ КОЛИЧЕСТВА ВЕЩЕСТВА И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### 1.1. Единицы количества вещества. Эквивалент. Закон эквивалентов

При вычислениях в количественном анализе используются следующие термины и понятия, принятые в Международной системе единиц (СИ).

**Количество вещества** в химии принято измерять в единицах, которые называются моль.

---

**Моль** — это количество вещества, содержащее  $6,02214 \cdot 10^{23}$  структурных элементов вещества — атомов, молекул или соответствующих комбинаций ионов.

---

Таким образом, один моль любого вещества всегда содержит одно и то же число частиц, равное постоянной Авогадро.

Для обозначения **количества вещества** используют символ ***n***. Рядом в круглых скобках записывается формула соответствующей условной частицы. Например,  $n(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль;  $n(\text{Ag}^+) = 0,05$  моль.

**Молярная масса *M*** — масса одного моль вещества, измеряется в  $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ . На практике чаще используется размерность  $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Численно молярная масса равна относительной молекулярной массе, то есть суммарной относительной массе всех атомов в частице. Относительная молекулярная масса является безразмерной величиной, которая вычисляется по та-

блицам атомных масс элементов. Например, молярные массы атомов меди, ионов водорода, молекул хлора, молекул серной кислоты равны соответственно:  $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $M(\text{H}^+) = 1,01 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $M(\text{Cl}_2) = 70,91 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

---

**Эквивалентом** называют условную частицу вещества, которая в данной кислотно-основной реакции соединяется, замещает или высвобождает один ион водорода. В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент — условная частица, которая в данной реакции присоединяет или отдает один электрон, т. е. эквивалентна (равноценна) одному электрону.

---

Эквивалент одного и того же вещества может изменяться в зависимости от реакции, в которой участвует это вещество. Эквивалент не имеет размерности.

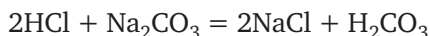
Под **условными частицами** подразумевают атомы, молекулы, ионы, электроны, радикалы, а также доли молекул или доли ионов (например,  $1/3$  часть молекулы  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $1/2$  часть иона  $\text{Cu}^{2+}$ ).

---

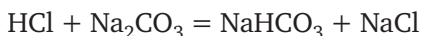
**Фактор эквивалентности ( $f_{\text{эkv}}$ )** — это число, обозначающее долю реальной частицы вещества, эквивалентной одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

---

Фактор эквивалентности может быть равен или меньше единицы и не имеет размерности. Его рассчитывают на основании стехиометрического уравнения химической реакции. Например, в реакции нейтрализации между соляной кислотой и карбонатом натрия, идущей по уравнению

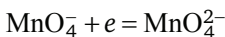
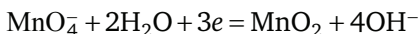
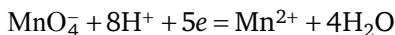


фактор эквивалентности  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равен  $1/2$ , а эквивалентом является условная частица  $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Если же реакция между этими веществами протекает согласно следующему уравнению:



то  $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$  и эквивалент карбоната натрия в данной реакции — условная частица  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Глубина восстановления перманганата калия определяется характером (кислотностью) среды:



Фактор эквивалентности перманганата калия в кислой среде равен  $1/5$ , а эквивалент — условная частица  $1/5\text{KMnO}_4$ ; в нейтральной среде  $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$ , эквивалентом является условная частица  $1/3\text{KMnO}_4$ . При восстановлении перманганата калия в щелочной среде  $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1$ , а эквивалент совпадает с формульной единицей вещества.

**Молярная масса эквивалента вещества**  $M(f_{\text{экв}}(\text{X})\text{X})$  — это масса одного моль-эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X:

$$M_{\text{экв}}(\text{X}) = f_{\text{экв}}(\text{X}) \cdot M(\text{X}).$$

Таким образом, молярные массы эквивалентов кислот, оснований и солей зависят от стехиометрии реакций, в которых они участвуют, а в окислительно-восстановительных реакциях — от числа электронов, переносимых в полуреакциях окисления и восстановления (см. табл. 1.1).

**Число моль-эквивалентов вещества**  $n_{\text{экв}}$ , единица измерения — моль-экв. Число моль-эквивалентов вещества можно выразить через его массу или объем раствора с известной молярной концентрацией эквивалента вещества:

$$n_{\text{экв}}(\text{X}) = m(\text{X}) / M_{\text{экв}}(\text{X}),$$

$$n_{\text{экв}}(\text{X}) = C_{\text{экв}}(\text{X}) \cdot V_{(\text{p-ра})}.$$

Один моль-эквивалентов, как и моль частиц, содержит  $6,02214 \cdot 10^{23}$  эквивалентов (условных частиц вещества).

Таблица 1.1

**Расчет молярной массы эквивалента вещества**

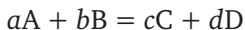
Реакция/полуреакция и фактор эквивалентности	Молярная масса эквивалента
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$	$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ $= 1 \cdot 98,08 \text{ г/моль} = 98,08 \text{ г/моль}$

Реакция/полуреакция и фактор эквивалентности	Молярная масса эквивалента
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$	$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ $= 1/2 \cdot 98,08 \text{ г/моль} = 49,04 \text{ г/моль}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl} = \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1$	$M(\text{Fe}(\text{OH})_3) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3) =$ $= 1 \cdot 106,87 \text{ г/моль} = 106,87 \text{ г/моль}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{HCl} = \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 +$ $+ 2\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1/2$	$M(1/2\text{Fe}(\text{OH})_3) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3) =$ $= 1/2 \cdot 106,87 \text{ г/моль} = 53,44 \text{ г/моль}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1/3$	$M(1/3\text{Fe}(\text{OH})_3) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3) =$ $= 1/3 \cdot 106,87 \text{ г/моль} = 35,62 \text{ г/моль}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$	$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$ $= 1/2 \cdot 106 \text{ г/моль} = 53 \text{ г/моль}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$	$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$ $= 1 \cdot 106 \text{ г/моль} = 106 \text{ г/моль}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6$	$M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$ $= 1/6 \cdot 294,18 \text{ г/моль} = 49,03 \text{ г/моль}$
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$	$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $= 1 \cdot 158,11 \text{ г/моль} = 158,11 \text{ г/моль}$

**Закон эквивалентов.** Большинство расчетов в количественном анализе, особенно в титриметрии, основано на законе эквивалентов.

Согласно закону эквивалентов, **все вещества взаимодействуют между собой и образуются в эквивалентном количестве.**

При условии, что ни одно из исходных веществ не находится в избытке, для реакции:



можно записать:

$$n_{\text{ЭКВ}}(A) = n_{\text{ЭКВ}}(B) = n_{\text{ЭКВ}}(C) = n_{\text{ЭКВ}}(D).$$

Подобное состояние системы в аналитической химии называют **точкой эквивалентности**.

## 1.2. Способы выражения концентрации растворов, используемые в аналитической химии

Под концентрацией понимают величину, выражающую относительное количество (содержание) вещества в растворе.

**Массовая доля растворенного вещества**  $\omega$ , или процентная концентрация, выражается числом единиц массы растворенного вещества в 100 единицах массы (граммах) раствора:

$$\omega = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{m(\text{р} - \text{ра})} \cdot 100 \%$$

Подобным образом можно выразить и массовую долю компонента в твердом веществе или смеси твердых веществ. Единица измерения массовой доли — **процент или доля единицы**.

В расчетах, связанных с приготовлением растворов, часто используют табличные (или измеренные) значения плотности растворов и массовой доли растворенного вещества.

Плотности и концентрации водных растворов многих кислот, оснований, солей и некоторых органических веществ приводятся в справочниках. Однако возможны случаи, когда в справочных таблицах отсутствуют требуемые значения  $\omega$  и  $\rho$ . Например, если измеренное значение плотности приготовленного раствора окажется между двумя значениями в таблице, то значение массовой доли растворенного вещества находят методом интерполяции по формуле:

$$\omega = \omega' + \frac{(\omega'' - \omega')(\rho - \rho')}{(\rho'' - \rho')}$$

где  $\omega$  — искомая массовая доля растворенного вещества;  $\rho$  — плотность этого раствора;  $\rho''$  — ближайшее табличное значение, большее, чем  $\rho$ ;  $\rho'$  — ближайшее табличное значение плотности, меньшее, чем  $\rho$ ;  $\omega'$  — массовая доля растворенного вещества в растворе, соответствующая плотности  $\rho'$ ;  $\omega''$  — массовая доля растворенного вещества в растворе, соответствующая плотности  $\rho''$ .

Если необходимо найти плотность раствора по заданной концентрации, расчет производится по формуле:

$$\rho = \rho' + \frac{(\rho'' - \rho')(\omega - \omega')}{(\omega'' - \omega')}$$

**Молярная концентрация**  $C$  (молярность) выражается числом молей растворенного вещества в литре раствора:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V},$$

где  $m$  — масса вещества, г;  $M$  — молярная масса вещества, г/моль;  $V$  — объем раствора, л. Единица измерения молярности — моль/л, сокращенное обозначение размерности — М.

**Молярная концентрация эквивалента вещества** (эквивалентная концентрация, нормальность)  $C(f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A})$  или  $C_{\text{экв}}(\text{A})$  выражается числом моль-эквивалентов растворенного вещества в литре раствора:

$$C_{\text{экв}} = \frac{n_{\text{экв}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{экв}} \cdot V},$$

где  $m$  — масса вещества, г;  $M_{\text{экв}}$  — молярная масса эквивалента вещества, г/моль-экв;  $V$  — объем раствора, л.

Единица измерения — моль-экв/л, сокращенное обозначение размерности — н.

Учитывая, что эквивалент вещества зависит от типа реакции, при использовании термина «нормальная концентрация» и обозначения (н.) необходимо указывать фактор эквивалентности. Например, запись 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ) означает ту же концентрацию, что и 0,1 М ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Молярная и эквивалентная концентрации вещества связаны соотношением:

$$C = C_{\text{экв}} \cdot f_{\text{экв}}.$$

Ниже приведены формулы, показывающие взаимосвязь между молярной концентрацией, молярной концентрацией эквивалента и массовой долей растворенного вещества:

$$C = \frac{\omega(\%) \cdot \rho \cdot 10}{M}; \quad C_{\text{экв}} = \frac{\omega(\%) \cdot \rho \cdot 10}{M_{\text{экв}}}.$$

**Титр раствора  $T$**  выражается числом граммов растворенного вещества в 1 см<sup>3</sup> (1 мл) раствора. Единица измерения — г/см<sup>3</sup> (г/мл).

**Титр по определяемому веществу  $T(\text{A/X})$**  выражается числом граммов определяемого вещества, реагирующего с титрантом объемом 1 см<sup>3</sup>. В приведенном обозначении А — титрант, Х — определяемое вещество. Единица измерения — г/см<sup>3</sup> (г/мл). Титр по определяемому веществу также называют *ти-*



триметрическим фактором пересчета по определяемому веществу.

Титр, титр по определяемому веществу и нормальность раствора связаны между собой следующим образом:

$$T(A) = \frac{C_{\text{экв}}(A) \cdot M_{\text{экв}}(A)}{1000}; \quad C_{\text{экв}}(A) = \frac{1000 \cdot T(A)}{M_{\text{экв}}(A)};$$

$$T(A/X) = \frac{C_{\text{экв}}(A) \cdot M_{\text{экв}}(X)}{1000}; \quad C_{\text{экв}}(A) = \frac{1000 \cdot T(A/X)}{M_{\text{экв}}(X)};$$

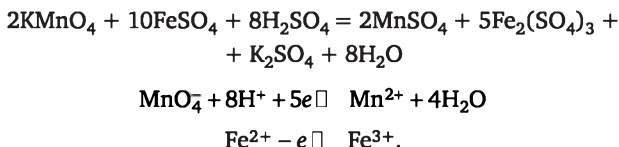
$$T(A) = T(A/X) \frac{M_{\text{экв}}(A)}{M_{\text{экв}}(X)}; \quad T(A/X) = T(A) \frac{M_{\text{экв}}(X)}{M_{\text{экв}}(A)}.$$

В приведенных выражениях  $M_{\text{экв}}(A)$  и  $M_{\text{экв}}(X)$  — молярные массы эквивалента соответствующих растворенных веществ.

### Пример 1

Рассчитайте молярную и эквивалентную концентрации (молярность и нормальность) раствора перманганата калия с массовой долей растворенного вещества 6 % и плотностью  $\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$ . Вычислите титр раствора и его титр по сульфату железа(II).

*Решение.* Перманганат калия и сульфат железа(II) в кислой среде взаимодействуют в соответствии с уравнением окислительно-восстановительной реакции:



Масса одного литра раствора составит:

$$m(\text{р-ра}) = V(\text{р-ра}) \cdot \rho(\text{р-ра}) = 1000 \cdot 1,04 = 1040 \text{ г.}$$

Масса растворенного вещества равна:

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{р-ра}) \cdot \omega(\text{KMnO}_4)}{100} = \frac{1040 \cdot 6}{100} = 62,4 \text{ г.}$$

Молярная масса растворенного вещества

$$M(\text{KMnO}_4) = 158,03 \text{ г/моль.}$$

Молярная концентрация раствора равна:

$$C(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V(\text{р-ра}) \cdot M(\text{KMnO}_4)} = \frac{62,4}{1 \cdot 158,03} = 0,3950 \text{ М.}$$

Молярная масса эквивалента растворенного вещества:

$$M\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{z} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль-экв.}$$

Молярная концентрация эквивалента (нормальность) раствора перманганата калия равна:

$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V(\text{р-ра}) \cdot M\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)} = \frac{62,4}{1 \cdot 31,61} = 1,974 \text{ М.}$$

Титр раствора перманганата калия:

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V(\text{р-ра})} = \frac{62,4}{1000} = 0,06240 \text{ г/см}^3.$$

Молярная масса эквивалента сульфата железа(II) составит:

$$M_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4) = M(\text{FeSO}_4) = \frac{M(\text{FeSO}_4)}{z} = \frac{151,91}{1} = 151,91 \text{ г/моль-экв.}$$

Титр раствора перманганата калия по определяемому веществу равен:

$$\begin{aligned} T(\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4) &= T(\text{KMnO}_4) \frac{M(\text{FeSO}_4)}{M\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)} = \\ &= 0,06240 \cdot \frac{151,91}{31,61} = 0,2999 \text{ г/см}^3. \end{aligned}$$

## Пример 2

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

**Решение.** Эквивалентные массы:  $M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ г/моль-экв}$ ;  $M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 45,02 \text{ г/моль-экв}$ . Титр раствора гидроксида натрия равен:

$$\begin{aligned} T(\text{NaOH}) &= T(\text{NaOH} / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \frac{M(\text{NaOH})}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \\ &= 0,001547 \cdot \frac{40,00}{45,02} = 0,001374 \text{ г/см}^3. \end{aligned}$$

Молярная концентрация эквивалента гидроксида натрия составит:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{1000 \cdot T(\text{NaOH} / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{1000 \cdot 0,001547}{45,02} = 0,03437 \text{ М.}$$

Объем раствора гидроксида натрия равен:

$$V(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{NaOH})}{C(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})} = \frac{0,6874}{0,03437 \cdot 40,00} = 0,5001 \text{ л.}$$

## Задачи к главе 1

1. До какого объема следует разбавить 1,0 л 0,2567 н. раствора хлороводородной кислоты, чтобы получить раствор с  $T(\text{HCl}/\text{CaO}) = 0,005114$  г/мл?

2. Для приготовления 1,0 л раствора дихромата калия взяли 5,2000 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Рассчитайте титр, нормальность раствора и его титр по иодиду калия.

3. Какую массу кристаллогидрата  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  следует взять для приготовления 0,5 л 0,2000 н. раствора оксалата аммония?

4. В 300,0 мл раствора содержится 4,9876 г  $\text{NaOH}$ . Чему равны титр, нормальность и титр по серной кислоте этого раствора?

5. Какой объем (мл) раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,175$  г/см<sup>3</sup>) следует взять для приготовления 2,0 л 0,1000 н. раствора?

6. Чему равен титр раствора  $\text{KCl}$ , если при прибавлении к 20,00 мл этого раствора избытка нитрата серебра получено 0,2868 г осадка хлорида серебра?

7. До какого объема следует разбавить 1,0 л 0,5000 н. раствора серной кислоты, чтобы получить раствор с титром, равным 0,002800 г/см<sup>3</sup>?

8. Титр раствора  $\text{KMnO}_4$  равен 0,005344 г/см<sup>3</sup>. Определите нормальность и титр раствора перманганата калия по пероксиду водорода.

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

10. Рассчитайте молярность и нормальность раствора с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 % и  $\rho = 1,066$  г/см<sup>3</sup>. Вычислите титр этого раствора.

11. Рассчитайте молярность и нормальность раствора с массовой долей  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1,5 %. Найдите титр этого раствора по иоду.

12. До какого объема следует разбавить 500 мл 0,2822 н. раствора  $\text{NaOH}$ , чтобы получить раствор с  $T(\text{NaOH}) = 0,002549$  г/см<sup>3</sup>?

13. Вычислите нормальность, титр и титр по нитрату серебра раствора массовой долей  $\text{NaCl}$  20 % ( $\rho = 1,148$  г/см<sup>3</sup>).

14. Какой объем (мл) раствора  $\text{HClO}_4$  с плотностью, равной 1,150 г/см<sup>3</sup> нужно взять для приготовления 10 л 0,050 н. раствора?

15. Для приготовления 0,5 л раствора взяли 5,4012 г  $K_2Cr_2O_7$ . Найдите титр, нормальность раствора и его титр по иодиду калия.

16. Для приготовления 1,0 л раствора оксалата аммония было взято 2,4966 г  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ . Найдите титр, титр по перманганату калия и нормальность этого раствора.

17. Сколько граммов  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  нужно взять для приготовления 250 мл 0,1000 н. раствора? Вычислите титр полученного раствора.

18. В 0,25 л раствора содержится 1,8645 г гидроксида калия. Чему равны титр, нормальность раствора и его титр по серной кислоте?

19. Какую массу  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  нужно взять для приготовления 2 л раствора с титром по иоду, равным 0,01509 г/мл? Чему равна нормальность этого раствора?

20. В 450 мл раствора содержится 3,8260 г хлорида калия. Рассчитайте титр раствора и его титр по нитрату серебра.

21. В каких объемных отношениях нужно смешать 0,5 н. и 0,1 н. растворы гидроксида натрия, чтобы получить 0,2 н. раствор?

22. Какие объемы 6 н. и 1 н. растворов азотной кислоты нужно смешать для получения 500 мл 2 н. раствора?

23. Какой объем 12 н. раствора NaOH необходимо взять для приготовления 500 мл 16%-ного раствора?

24. До какого объема следует упарить 350,0 мл 0,2%-ного раствора KOH для получения 0,25 н. раствора?

25. Какой объем 6 н. раствора соляной кислоты нужно прилить к 250 мл 0,3 н. раствора для получения 0,5 н. раствора?

26. Смешаны 800 мл 0,5 н. раствора хлорида калия и 500 мл 0,2 н. раствора нитрата натрия. Определите концентрацию каждого вещества после смешивания.

27. Сколько граммов 90%- и 25%-ного растворов серной кислоты нужно взять для получения 1000 г 40%-ного раствора? Чему равен титр полученного раствора по хлориду бария?

28. Для нейтрализации 40 мл 0,1 М раствора соляной кислоты потребовалось 25 мл раствора гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию щелочи в растворе.

29. Какой объем (мл) раствора HCl с плотностью 1,190 г/мл нужно взять для приготовления 3 л 0,05 н. раствора? Рассчитайте титр полученного раствора и его титр по нитрату серебра.

**30.** Какой объем 96%-ного раствора серной кислоты необходимо взять для приготовления 1 л 10%-ного (по массе) раствора этой кислоты? Чему равен титр полученного раствора по гидроксиду калия? Для расчета плотностей исходного и конечного растворов используйте метод интерполяции.

**31.** Какой объем 5%-ного раствора NaOH необходимо добавить к 30 мл 33,5%-ного раствора этой щелочи для получения 22%-ного раствора? Для расчета плотностей исходных и конечного растворов используйте метод интерполяции.

**32.** Сколько миллилитров 13 н. раствора аммиака необходимо взять для приготовления 3 л 4 н. раствора?

**33.** Приготовили 0,1000 н. раствор NaCl в мерной колбе на 250 мл. Из нее пипеткой взяли 25,00 мл. Сколько граммов кристаллического NaCl следует внести в колбу, чтобы после заполнения ее водой до метки раствор стал 0,2500 н.?

**34.** Из мерной колбы на 250 мл, в которой приготовили 0,09650 н. раствор  $H_2SO_4$ , отобрали 25 мл. Какой объем раствора  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,615$  г/мл) следует ввести в колбу, чтобы после доливания ее до метки получить 0,2000 н. раствор?

**35.** Приготовили 0,1255 н. раствор  $H_2SO_4$  в мерной колбе на 500 мл. Из нее отобрали пипеткой 25 мл, после чего в колбу ввели 3,4740 г раствора серной кислоты ( $\rho = 1,835$  г/мл). Какова нормальность раствора, полученного после доливания колбы водой до метки?

**36.** Из мерной колбы на 200 мл, в которой приготовлен 0,250 н. раствор хлорида калия, отобрали пипеткой 50 мл. Сколько граммов KCl нужно добавить в эту колбу, чтобы после заполнения водой до метки раствор стал 0,500 н.?

## Глава 2

# ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

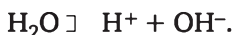
### 2.1. Равновесия в водных растворах кислот и оснований

С точки зрения протолитической теории Бренстеда — Лоури кислоты представляют собой частицы, способные в растворах отдавать протоны; основания — частицы, способные присоединять протоны. Отдавая протон, кислота образует сопряженное с ней основание, а основание, принимая протон, образует сопряженную с ним кислоту:



где  $\text{HA}$  и  $\text{A}^-$  — кислота и сопряженное с ней основание,  $\text{B}$  и  $\text{BH}^+$  — основание и соответствующая ему сопряженная кислота.

Вода — слабый электролит, диссоциирующий по уравнению:



В воде и водных растворах активности<sup>1</sup> ионов водорода  $a(\text{H}^+)$  и гидроксид-ионов  $a(\text{OH}^-)$  связаны соотношением:

$$K_W = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-),$$

в котором  $K_W$  — ионное произведение воды. При  $T = 298 \text{ K}$   $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$ .

Активность ионов одного вида может быть найдена по известной активности других ионов:

$$a(\text{H}^+) = \frac{K_W}{a(\text{OH}^-)} \text{ и } a(\text{OH}^-) = \frac{K_W}{a(\text{H}^+)}.$$

---

<sup>1</sup> Активность и концентрация ионов данного вида связаны соотношением  $a = f \cdot c$ , где  $f$  — коэффициент активности, учитывающий электростатическое взаимодействие между ионами в растворе,  $c$  — равновесная концентрация ионов в растворе.

В нейтральных растворах активности ионов водорода и гидроксид-ионов равны и при температуре 298 К  $a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л. При добавлении к раствору кислоты активность  $\text{H}^+$ -ионов возрастает, активность  $\text{OH}^-$ -ионов уменьшается. При добавлении щелочи наблюдается увеличение активности  $\text{OH}^-$ -ионов и уменьшение активности ионов  $\text{H}^+$ . Следовательно, активности ионов водорода и гидроксид-ионов могут служить мерой кислотности и щелочности среды. В кислых растворах:

$$a(\text{H}^+) > 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}, a(\text{OH}^-) < 1 \cdot 10^{-7} \text{ M};$$

в щелочных растворах:

$$a(\text{H}^+) < 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}, a(\text{OH}^-) > 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}.$$

На практике для характеристики кислотности и щелочности среды используют отрицательные десятичные логарифмы этих величин (водородный и гидроксидный показатели):

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+), \text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-); \text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (при } T = 298 \text{ K)}.$$

В кислой среде:  $\text{pH} < 7$  и  $\text{pOH} > 7$ , в щелочной среде:  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

Приближенные расчеты, не требующие высокой точности, производят без учета ионной силы раствора. При этом допускается использование приведенных ранее выражений в концентрационной форме:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-], \text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

**Сильные протолиты** в водных растворах полностью диссоциированы на ионы.

В разбавленном растворе сильной кислоты, полностью диссоциированной на ионы, концентрация ионов водорода практически равна молярной концентрации раствора кислоты:

$$[\text{H}^+] = C_k \text{ и } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_k.$$

В растворе сильного основания:

$$[\text{OH}^-] = C_o \text{ и } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_o;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C_o.$$

### Пример 1

Рассчитайте концентрации ионов водорода, гидроксид-ионов, значения pH и pOH раствора гидроксида натрия, 250 мл которого содержат 0,25 г NaOH.

**Решение:** а) **расчет без учета ионной силы.** Гидроксид натрия — сильное основание, полностью диссоциирующее на ионы, поэтому концентрация гидроксид-ионов практически равна молярной концентрации раствора щелочи:

$$[\text{OH}^-] = C_0 = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V} = \frac{0,25}{40 \cdot 0,250} = 0,025 \text{ М.}$$

Концентрация ионов водорода равна:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,025} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ М.}$$

Значения pH и pOH рассчитываются по формулам:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(4 \cdot 10^{-13}) = 12,40,$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,025 = 1,60;$$

**б) расчет с учетом ионной силы раствора.** Определим ионную силу раствора, используя ранее найденные концентрации ионов:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (C(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + C(\text{OH}^-) \cdot z^2(\text{OH}^-)) = \\ = \frac{1}{2} (0,025 \cdot 1^2 + 0,025 \cdot (-1)^2) = 0,025.$$

Коэффициенты активности однозарядных ионов в растворе при  $I = 0,025$  равны 0,85 (справочные данные). Следовательно,

$$a(\text{OH}^-) = f(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-] = 0,85 \cdot 0,025 = 0,021 \text{ М};$$

$$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-) = -\lg 0,021 = 1,68; \text{pH} = 14 - 1,68 = 12,32.$$

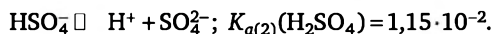
или:

$$a(\text{H}^+) = \frac{K_w}{a(\text{OH}^-)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,021} = 4,76 \cdot 10^{-13} \text{ М, pH} = -\lg(4,76 \cdot 10^{-13}) = 12,32.$$

### Пример 2

Рассчитайте концентрации ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в 0,05 М растворе серной кислоты. Чему равен pH этого раствора?

**Решение.** Серная кислота является сильным электролитом по первой ступени и средней силы — по второй:





Пусть  $x$  — концентрации ионов  $H^+$  и  $SO_4^{2-}$ , образующихся при диссоциации кислоты по второй ступени, тогда равновесные концентрации ионов соответственно равны, моль/л:

$$[H^+] = 0,05 + x, [HSO_4^-] = 0,05 - x, [SO_4^{2-}] = x.$$

Запишем выражение для  $K_{a(2)}(H_2SO_4)$ :

$$K_{a(2)}(H_2SO_4) = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(0,05 + x) \cdot x}{(0,05 - x)} = 1,15 \cdot 10^{-2}.$$

Получаем квадратное уравнение:  $x^2 + 6,15 \cdot 10^{-2}x - 5,75 \cdot 10^{-4} = 0$ , корнем которого является значение  $x = 0,0083$ .

Таким образом,

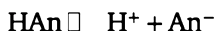
$$[H^+] = 0,05 + 0,0083 = 0,0583 \text{ М},$$

$$[HSO_4^-] = 0,05 - x = 0,05 - 0,0083 = 0,0417 \text{ М}, [SO_4^{2-}] = 0,0083 \text{ М}.$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(5,83 \cdot 10^{-2}) = 1,23.$$

**Слабые протолиты** в водных растворах диссоциированы частично.

Состояние равновесия в процессе диссоциации слабой кислоты:



описывается константой кислотности (диссоциации):

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

зависящей от химической природы кислоты и температуры. Константа диссоциации  $K_a(HAn)$  тем больше, чем сильнее кислота и выше температура.

**Степень диссоциации кислоты  $\alpha$**  — это доля распавшихся на ионы молекул слабого электролита. Величина  $\alpha$  зависит от концентрации раствора, увеличивается с его разбавлением и равна единице в бесконечно разбавленных растворах.

Равновесные концентрации ионов  $[H^+]$ ,  $[An^-]$  и не распавшихся на ионы молекул кислоты  $[HAn]$  связаны с молярной концентрацией раствора кислоты ( $C_K$ ) соотношениями:

$$[H]^+ = [An^-] = \alpha \cdot C_K; [HAn] = (1 - \alpha) \cdot C_K; K_a(HAn) = \frac{\alpha^2 \cdot C_K}{1 - \alpha}.$$

Степень диссоциации  $\alpha$  находят, решая квадратное уравнение:

$$C_K \cdot \alpha^2 + K_a(\text{HAn}) \cdot \alpha - K_a(\text{HAn}) = 0;$$

$$\alpha = \frac{-K_a(\text{HAn}) + \sqrt{K_a^2(\text{HAn}) + 4K_a(\text{HAn})C_K}}{2C_K}.$$

Если  $\frac{C_K}{K_a(\text{HAn})} > 100$ , то  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a(\text{HAn})}{C_K}}$  и  $[\text{H}^+] = [\text{An}^-] = \sqrt{K_a(\text{HAn})C_K}$ .

Прологарифмировав выражение и введя обозначение:  $pK_a(\text{HAn}) = -\lg K_a(\text{HAn})$ , получим:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_a(\text{HAn}) - \lg C_K.$$

В растворе слабого основания  $\text{KtOH}$ , диссоциирующего по схеме:



равновесные концентрации ионов  $[\text{Kt}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  и нераспавшихся на ионы молекул  $[\text{KtOH}]$  связаны посредством константы диссоциации:

$$K_b(\text{KtOH}) = \frac{[\text{Kt}^+][\text{OH}^-]}{[\text{KtOH}]}.$$

Равновесная концентрация ионов  $[\text{OH}^-]$  в растворе слабого основания связана со степенью диссоциации  $\alpha$  и константой основности (диссоциации)  $K_b(\text{KtOH})$  соотношениями:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_0, \text{ если } \frac{C_0}{K_b(\text{KtOH})} > 100, \text{ то } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b(\text{KtOH}) \cdot C_0}.$$

Логарифмируя это выражение и вводя обозначение  $pK_b(\text{KtOH}) = -\lg K_b(\text{KtOH})$ , получаем:

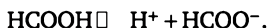
$$\text{pOH} = \frac{1}{2} pK_b(\text{KtOH}) - \frac{1}{2} \lg C_0;$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} pK_b(\text{KtOH}) + \frac{1}{2} \lg C_0.$$

### Пример 3

Рассчитайте степень диссоциации муравьиной кислоты, концентрацию ионов водорода и pH 0,025 М раствора HCOOH.

*Решение.* Муравьиная кислота диссоциирует по уравнению:



Константа диссоциации равна:

$$K_a(\text{HCOOH}) = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1,772 \cdot 10^{-4}.$$

Исходя из соотношения:

$$\frac{C_K}{K_a(\text{HCOOH})} = \frac{0,025}{1,772 \cdot 10^{-4}} < 100,$$

рассчитываем степень диссоциации:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{-K_a(\text{HCOOH}) + \sqrt{K_a^2(\text{HCOOH}) + 4K_a(\text{HCOOH}) \cdot C_K}}{2 \cdot C_K} = \\ &= \frac{-1,772 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(1,772 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1,772 \cdot 10^{-4} \cdot 0,025}}{2 \cdot 0,025} = 0,0807. \end{aligned}$$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_K = 0,0807 \cdot 0,025 = 0,002 \text{ М}.$$

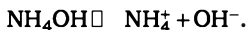
Водородный показатель равен:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,002 = 2,70.$$

### Пример 4

Рассчитайте концентрацию ионов аммония, гидроксид-ионов и значение pH 0,25 М раствора гидроксида аммония.

*Решение.* Гидроксид аммония диссоциирует по схеме:



Константа основности гидроксида аммония равна:

$$K_b = (\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,77 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{p}K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75.$$

Исходя из соотношения:

$$\frac{C_0}{K_b(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{0,25}{1,77 \cdot 10^{-5}} > 100,$$

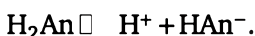
концентрации ионов аммония и гидроксид-ионов соответственно равны:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot C_0} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,25} = 2,10 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Водородный показатель равен:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b(\text{NH}_4\text{OH}) + \frac{1}{2} \lg C_0 = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 + \frac{1}{2} \lg 0,25 = 11,32.$$

**Многоосновные протолиты** диссоциируют ступенчато. Например, двухосновная кислота  $\text{H}_2\text{An}$  с концентрацией  $C_K$  диссоциирует преимущественно по первой ступени, образуя катионы  $\text{H}^+$  и анионы  $\text{HAn}^-$ :



Константа этого равновесия равна первой константе диссоциации слабой кислоты:

$$K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An}) = \frac{[\text{H}^+][\text{HAn}^-]}{[\text{H}_2\text{An}]}.$$

Образующиеся анионы в свою очередь диссоциируют по схеме:



Константа этого равновесия равна константе диссоциации кислоты по второй ступени равна:

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

Если соотношение  $\frac{K_{a(1)}}{K_{a(2)}} > 1 \cdot 10^4$ , то концентрация ионов водорода определяется главным образом диссоциацией кислоты по первой ступени.

Пусть  $x$  — концентрация диссоциированной кислоты, моль/л, тогда равновесные концентрации ионов соответственно равны:

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

и константа диссоциации, связывающая эти концентрации, равна:

$$K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An}) = \frac{x^2}{C_K - x}.$$

Тогда:

$$x = [\text{H}^+] = [\text{HAn}^-] = \frac{-K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An}) + \sqrt{K_{a(1)}^2(\text{H}_2\text{An}) + 4K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An}) \cdot C_K}}{2 \cdot C_K}.$$

Если соотношение  $\frac{C_K}{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An})} > 100$ , то  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{An}) \cdot C_K}$ .

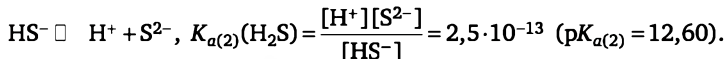
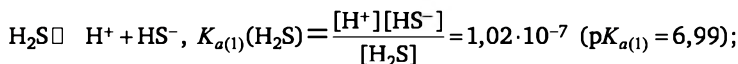
Поскольку  $[\text{H}^+] \approx [\text{HAn}^-]$ , из выражения константы диссоциации кислоты по второй ступени после сокращения равных величин получим:

$$[\text{An}^{2-}] \approx K_{a(2)}(\text{H}_2\text{An}).$$

### Пример 5

Вычислите  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{HS}^-]$  и  $[\text{S}^{2-}]$ : а) в 0,05 М растворе сероводородной кислоты; б) в 0,05 М растворе  $\text{H}_2\text{S}$ , содержащем  $\text{HCl}$  в концентрации 0,01 М.

Решение: а) сероводородная кислота диссоциирует по двум ступеням:



Соотношение  $\frac{C(\text{H}_2\text{S})}{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{S})} > 100$ , поэтому концентрации ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{HS}^-]$  равны:

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

Концентрация сульфид-ионов составит:

$$[\text{S}^{2-}] = K_{a(2)}(\text{H}_2\text{S}) = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ М}.$$

Водородный показатель равен:

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

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

б) на фоне сильной кислоты ( $\text{HCl}$ ) диссоциация слабого электролита ( $\text{H}_2\text{S}$ ) практически полностью подавлена. По этой причине  $[\text{H}^+] \approx C(\text{HCl}) = 0,01 \text{ М}$ , а  $[\text{H}_2\text{S}] \approx C(\text{H}_2\text{S}) = 0,05 \text{ М}$ .

Равновесную концентрацию гидросульфид-ионов определим из выражения  $K_{a(1)}(\text{H}_2\text{S})$ :

$$[\text{HS}^-] = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot K_{a(1)}(\text{H}_2\text{S})}{[\text{H}^+]} = \frac{1,02 \cdot 10^{-7} \cdot 0,05}{0,01} = 5,1 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

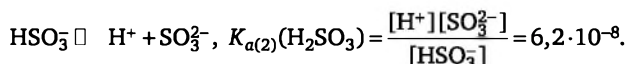
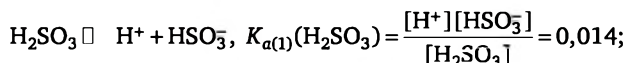
Используя найденную величину  $[\text{HS}^-]$ , из выражения  $K_{a(2)}(\text{H}_2\text{S})$  рассчитываем равновесную концентрацию сульфидных ионов:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{HS}^-] \cdot K_{a(2)}(\text{H}_2\text{S})}{[\text{H}^+]} = \frac{5,1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}}{0,01} = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ М.}$$

### Пример 6

Вычислите концентрацию ионов водорода и pH 0,02 М раствора сернистой кислоты.

*Решение.* Сернистая кислота диссоциирует ступенчато:



Поскольку соотношение  $\frac{C_K}{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{0,02}{0,014} < 100$  и  $\frac{K_{a(1)}}{K_{a(2)}} \geq 1 \cdot 10^4$ , пренебрегаем диссоциацией кислоты по второй ступени и  $[\text{H}^+] = C_K \cdot \alpha$ :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{-K_{a(1)}(\text{H}_2\text{SO}_3) + \sqrt{K_{a(1)}^2(\text{H}_2\text{SO}_3) + 4K_{a(1)}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot C_K}}{2C_K} = \\ &= \frac{-0,014 + \sqrt{(0,014)^2 + 4 \cdot 0,014 \cdot 0,02}}{2 \cdot 0,02} = 0,0111. \end{aligned}$$

Водородный показатель равен:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg(0,0111 \cdot 0,02) = 3,65.$$

При расчете pH водных растворов слабых кислот и оснований при  $K < 10^{-8}$  и  $C < 10^{-4}$  необходимо учитывать автопротолиз (самоионизацию) воды. В подобных случаях для расчета  $[\text{H}^+]$  в растворе кислоты используют формулу:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_K + K_W},$$

а в растворе основания:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_b \cdot C_O + K_W}}.$$

В случае сильных кислот и оснований при их концентрациях выше  $10^{-6}$  М автопротолизом воды можно пренебречь.

**Пример 7**

Вычислите pH  $2,5 \cdot 10^{-7}$  М раствора  $\text{HClO}_4$ .

*Решение.* При такой низкой концентрации хлорной кислоты в растворе необходимо учитывать ионы  $[\text{H}^+]$ , появляющиеся в результате автопротолиза воды. Уравнение электронейтральности для раствора имеет вид:

$$[\text{H}^+] = [\text{ClO}_4^-] + [\text{OH}^-] = C(\text{HClO}_4) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Следовательно,

$$[\text{H}^+]^2 - C_K \cdot [\text{H}^+] - K_w = 0$$

и

$$[\text{H}^+] = \frac{C_K + \sqrt{C_K^2 + 4K_w}}{2}$$

Таким образом,

$$[\text{H}^+] = \frac{2,5 \cdot 10^{-7} + \sqrt{(2,5 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 2,85 \cdot 10^{-7} \text{ М,}$$

$$\text{pH} = -\lg(2,85 \cdot 10^{-7}) = 6,55.$$

## Задачи к главе 2

В задачах 1—10 вычислите pH и pOH раствора.

1. В 100 мл раствора содержится 0,05 г  $\text{HNO}_3$ .
2. В 400 мл раствора содержится 0,40 г  $\text{NaOH}$ .
3. Раствор с массовой долей  $\text{NaOH}$  0,5 % и плотностью, равной  $1 \text{ г/см}^3$ .
4. В одном литре раствора содержится 0,20 г  $\text{HCl}$ .
5. Раствор получен разбавлением 12,0678 г раствора хлороводородной кислоты с массовой долей растворенного вещества 5 % водой до объема, равного 2 л.
6. Раствор получен разбавлением 1,5 мл раствора азотной кислоты с плотностью  $1,440 \text{ г/см}^3$  водой до объема, равного 3,5 л.
7. В одном литре раствора содержится 0,04 г  $\text{NaOH}$  и 0,028 г  $\text{KOH}$ .
8. Раствор получен разбавлением 1,5 мл раствора хлороводородной кислоты с плотностью  $1,120 \text{ г/см}^3$  водой до объема, равного 4,0 л.

9. Раствор  $\text{HClO}_4$  с массовой долей растворенного вещества 0,1 % и плотностью, равной  $1 \text{ г/см}^3$ .
10. Раствор получен разбавлением 2 мл раствора серной кислоты с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 % ( $\rho = 1,032 \text{ г/см}^3$ ) водой до объема, равного 0,2 л.
11. Рассчитайте pH 0,05 н. раствора уксусной кислоты.
12. Рассчитайте pH и pOH 0,05 н. раствора аммиака в воде.
13. Рассчитайте pH раствора, в 300 мл которого содержится 0,3 г уксусной кислоты.
14. Вычислите pH раствора уксусной кислоты с массовой долей растворенного вещества 0,15 %. Плотность раствора принять равной  $1 \text{ г/см}^3$ .
15. Вычислите концентрации ионов водорода и всех анионов в 0,15 М растворе ортомышьяковой кислоты, рассчитайте pH раствора.
16. Вычислите концентрации ионов водорода, гидроселенид-ионов, селенид-ионов и pH в 0,08 М растворе  $\text{H}_2\text{Se}$ .
17. Вычислите концентрации ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSeO}_3^-$  и  $\text{SeO}_3^{2-}$  в 0,01 М растворе селенистой кислоты. Рассчитайте pH этого раствора.
18. Вычислите pH раствора муравьиной кислоты с массовой долей 5 % ( $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$ ).
19. Вычислите pH раствора азотистой кислоты с массовой долей 1 % ( $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ ).
20. Вычислите pH и pOH раствора с массовой долей аммиака 9,87 % ( $\rho = 0,958 \text{ г/см}^3$ ).
21. Вычислите pH полученного раствора, если 0,1 мл  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М раствора азотной кислоты разбавили водой до объема 100 мл.
22. Определите молярную концентрацию  $\text{HNO}_2$  в растворе, pH которого равен 2,5.
23. Определите pH раствора муравьиной кислоты, массовая доля которой составляет 0,5 %.
24. Определите молярную концентрацию хлоруксусной кислоты ( $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ) в растворе, pH которого равен 2,52.
25. Вычислите концентрацию ионов водорода и pH раствора, в 100 мл которого содержится 1,53 г бензойной кислоты.
26. Определите молярную концентрацию уксусной кислоты в растворе, pH которого равен 2,7.
27. Рассчитайте молярную концентрацию гидроксида аммония в растворе, pH которого равен 10,9.



28. Определите pH раствора, полученного при разбавлении до 1 л 200 мл раствора серной кислоты с массовой долей растворенного вещества 10 % ( $\rho = 1,066 \text{ г/см}^3$ ).

29. Вычислите pH 0,025 М раствора салициловой кислоты.

30. Определите молярную концентрацию циановодородной (синильной) кислоты в растворе, pH которого равен 4,63.

31. Рассчитайте концентрацию уксусной кислоты в винном уксусе (pH 2,80), полагая, что его кислотность определяется только уксусной кислотой.

32. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,2 г гидразина в 100 мл воды.

33. Рассчитайте pH раствора, содержащего 5,0 г/л гидроксиламина.

34. Рассчитайте pH раствора, 500 мл которого содержат 2,55 г фтороводородной кислоты.

35. Рассчитайте pH 0,02 М раствора диэтиламина.

36. Вычислите pH 0,1 М раствора этилендиамина в воде.

## 2.2. Равновесия в кислотно-основных буферных растворах

*Буферные растворы* представляют собой смеси с определенным, устойчивым значением pH. Кислотность буферных растворов практически не изменяется при разбавлении, а также при добавлении к ним сильных кислот или оснований в умеренных количествах. Однако если сильная кислота (или основание), реагирующая с одним из компонентов буферного раствора, добавлена в избытке по отношению к этому компоненту, буферное действие прекращается.

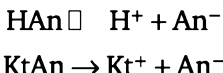
Растворы сильных кислот и оснований также обладают буферными свойствами. Раствор любого сильного основания (NaOH, KOH) можно использовать как буферный раствор с высоким значением pH, а раствор любой сильной кислоты ( $\text{HNO}_3$ , HCl) — в качестве буфера с низким значением pH. Например, при добавлении к 100 мл 0,01 М раствора  $\text{HNO}_3$  1 мл 0,1 М раствора HCl уменьшение pH составит всего 0,04 ед.

Практическое значение имеют следующие типы буферных растворов:

1. *Буферные растворы, содержащие слабую кислоту и ее соль*, позволяют поддерживать значение pH в пределах от 4 до 7.

С точки зрения протолитической теории кислот и оснований буферным раствором является смесь, содержащая сопряженную кислотно-основную пару  $\text{HAn}/\text{An}^-$ , где  $\text{HAn}$  — слабая кислота,  $\text{An}^-$  — сопряженное основание. Например, в ацетатном ( $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ) буферном растворе слабой кислотой является  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а сопряженным основанием —  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Пусть в растворе содержится слабая кислота  $\text{HAn}$ , частично диссоциированная на ионы, и ее полностью диссоциированная соль:



В присутствии сильного электролита (соли  $\text{KtAn}$ ) — источника одноименных с кислотой ионов, диссоциация слабой кислоты подавлена. В таком случае концентрация анионов практически равна концентрации раствора соли:  $[\text{An}^-] \approx C_{\text{C}}$ , а равновесная концентрация не распавшихся на ионы молекул  $\text{HAn}$  приблизительно равна концентрации раствора слабой кислоты:  $[\text{HAn}] \approx C_{\text{K}}$ .

Заменив в выражении константы диссоциации слабой кислоты

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

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

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

Водородный показатель рассчитывается по уравнению Гендерсона — Гассельбаха<sup>1</sup>:

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HAn}) - \lg \frac{[\text{HAn}]}{[\text{An}^-]} = \text{p}K_a(\text{HAn}) - \lg \frac{C_{\text{K}}}{C_{\text{C}}} = \text{p}K_a(\text{HAn}) - \lg \frac{n_{\text{K}}}{n_{\text{C}}}$$

<sup>1</sup> Уравнение можно использовать для расчета pH кислотных, основных и солевых буферных растворов при условии правильного выбора компонентов сопряженной пары  $\text{HAn}/\text{An}^-$ . Например, в ацетатном ( $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ), аммиачном ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ), гидрофосфатном ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) и карбонатном ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ ) буферных растворах в роли слабой кислоты ( $\text{HAn}$ ) выступают, соответственно,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NaHCO}_3$ , а сопряженными основаниями ( $\text{An}^-$ ) являются вторые компоненты.

**Уравнение Гендерсона — Гассельбаха** позволяет оценить: количественное соотношение компонентов, необходимых для приготовления буферного раствора с заданным значением pH; изменение pH буферного раствора при добавлении к нему умеренного количества сильной кислоты или щелочи.

При добавлении к буферному раствору небольшого количества сильной кислоты с концентрацией  $C(H^+)$  или сильного основания с концентрацией  $C(OH^-)$  расчет pH производят по формулам:

$$pH = pK_a(HAn) - \lg \frac{C_K + C(H^+)}{C_C - C(H^+)}, \quad pH = pK_a(HAn) - \lg \frac{C_K - C(OH^-)}{C_C + C(OH^-)}.$$

2. *Буферные растворы, содержащие слабое основание и его соль*, позволяют поддерживать pH в интервале от 7 до 10. Например, буферным раствором основного типа является аммиачная буферная смесь ( $NH_3 + NH_4Cl$ ).

В щелочном буферном растворе, состоящем из слабого основания  $KtOH$ , частично диссоциированного на ионы, и соли  $KtAn$  этого основания, полностью диссоциирующей на ионы:



концентрация гидроксид-ионов связана с константой диссоциации слабого основания  $K_b(KtOH)$ , концентрациями растворов основания  $C_O$  и соли  $C_C$  соотношением:

$$[OH^-] = K_b(KtOH) \frac{C_O}{C_C}.$$

Величина pOH раствора равна:

$$pOH = pK_b(KtOH) - \lg \frac{C_O}{C_C},$$

а величина водородного показателя составит:

$$pH = 14 - pK_b(KtOH) + \lg \frac{C_O}{C_C} = 14 - pK_b(KtOH) + \lg \frac{n_O}{n_C}.$$

3. *Буферные растворы, состоящие из смеси солей многопротонной кислоты*, в которых одна из солей выступает в качестве кислоты (донора протонов), а другая — в качестве соли. К солевым буферным растворам относятся, например, карбонатный ( $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ ) и гидрофосфатный ( $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$ ) буферы.

### Пример 7

К 250 мл раствора с массовой долей уксусной кислоты (HAc) 25 % и плотностью 1,035 г/см<sup>3</sup> прибавили 8,20 г ацетата натрия (NaAc) и после растворения соли довели объем образовавшегося буферного раствора до 1 л. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и pH раствора.

*Решение.* Масса исходного раствора кислоты равна:

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

Масса растворенного вещества:

$$m(\text{HAc}) = \frac{m(p-pa) \cdot \omega(\text{HAc})}{100} = \frac{258,75 \cdot 25}{100} = 64,69 \text{ г.}$$

Концентрация раствора кислоты равна:

$$C_K = C(\text{HAc}) = \frac{m(\text{HAc})}{V(p-pa) \cdot M(\text{HAc})} = \frac{64,69}{1,0 \cdot 60} = 1,08 \text{ М.}$$

Рассчитаем концентрацию раствора соли:

$$C_C = C(\text{NaAc}) = \frac{m(\text{NaAc})}{V(p-pa) \cdot M(\text{NaAc})} = \frac{8,2}{1,0 \cdot 82} = 0,10 \text{ М.}$$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[H^+] = K_a(\text{HAc}) \frac{C(\text{HAc})}{C(\text{NaAc})} = 1,754 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1,08}{0,10} = 1,89 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Водородный показатель:  $pH = -\lg[H^+] = -\lg(1,89 \cdot 10^{-4}) = 3,72$  или

$$pH = pK_a(\text{HAc}) - \lg \frac{C(\text{HAc})}{C(\text{NaAc})} = 4,756 - \lg \frac{1,08}{0,10} = 3,72.$$

### Пример 8

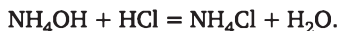
Смешали 10,00 мл 0,30 М раствора хлороводородной кислоты и 20,00 мл 0,20 М раствора гидроксида аммония. Рассчитайте концентрации ионов водорода, гидроксид-ионов и pH раствора.

*Решение.* Количества слабого основания и сильной кислоты равны соответственно:

$$n(\text{NH}_4\text{OH}) = C(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot V(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,02 \cdot 0,20 = 0,004 \text{ моль,}$$

$$n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,01 \cdot 0,03 = 0,003 \text{ моль.}$$

Гидроксид аммония и хлороводородная кислота реагируют в соответствии с уравнением



В растворе по окончании реакции содержится 0,003 моль соли (NH<sub>4</sub>Cl) и 0,001 моль избытка основания (NH<sub>4</sub>OH).

Объем буферного раствора равен сумме объемов растворов кислоты и основания:

$$V(\text{буф.}) = V(\text{HCl}) + V(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,01 + 0,02 = 0,03 \text{ л.}$$

С учетом разбавления концентрация раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  равна:

$$C_0 = C(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{V(\text{буф.})} = \frac{0,001}{0,03} = 0,0333 \text{ М.}$$

Концентрация раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  равна:

$$C_c = C(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V(\text{буф.})} = \frac{0,0030}{0,03} = 0,10 \text{ М.}$$

Концентрация гидроксид-ионов составит:

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{NH}_4\text{OH}) \frac{C(\text{NH}_4\text{OH})}{C(\text{NH}_4\text{Cl})} = 1,77 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0333}{0,10} = 5,90 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Очевидно, получим ту же величину, если заменим отношение концентраций равным ему отношением количеств основания и соли:

$$\frac{C_0}{C_c} = \frac{n(\text{NH}_4\text{OH}) / V(\text{буф.})}{n(\text{NH}_4\text{Cl}) / V(\text{буф.})} = \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{n(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

Концентрация гидроксид-ионов равна:

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{NH}_4\text{OH}) \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{n(\text{NH}_4\text{Cl})} = 1,77 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,001}{0,003} = 5,90 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,84 \cdot 10^{-6}} = 1,70 \cdot 10^{-9} \text{ М.}$$

Водородный показатель равен:  $\text{pH} = -\lg(1,70 \cdot 10^{-9}) = 8,77$  или

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b(\text{NH}_4\text{OH}) + \lg \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{n(\text{NH}_4\text{Cl})} = 14 - 4,752 + \lg \frac{0,0333}{0,10} = 8,77.$$

### Пример 9

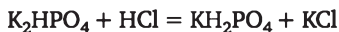
К 20,00 мл 0,20 М раствора гидроортофосфата калия прибавили 10,00 мл 0,25 М раствора хлороводородной кислоты. Определите концентрацию ионов водорода и pH раствора.

*Решение.* Количество гидроортофосфата калия и хлороводородной кислоты находим по формулам:

$$n(\text{K}_2\text{HPO}_4) = C(\text{K}_2\text{HPO}_4) \cdot V(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 0,02 \cdot 0,20 = 0,0040 \text{ моль,}$$

$$n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,01 \cdot 0,25 = 0,0025 \text{ моль.}$$

При смешивании растворов этих веществ протекает реакция:



и получается 0,0025 моль дигидроортофосфата калия, образующего с остатком (0,0015 моль) гидроортофосфата калия буферную смесь, в которой соль  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  является кислотой, а  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – солью этой кислоты.

Концентрация раствора кислоты ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) равна:

$$C_K = C(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{n(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{V(\text{буф.})} = \frac{0,0025}{0,03} = 0,0833 \text{ М.}$$

Концентрация раствора соли ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) составит:

$$C_C = C(\text{K}_2\text{HPO}_4) = \frac{n(\text{K}_2\text{HPO}_4)}{V(\text{буф.})} = \frac{0,0015}{0,03} = 0,05 \text{ М.}$$

Концентрация ионов водорода равна:

$$[\text{H}^+] = K_{a(2)}(\text{H}_3\text{PO}_4) \frac{C(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{C(\text{K}_2\text{HPO}_4)} = 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,0833}{0,05} = 1,033 \cdot 10^{-7} \text{ М,}$$

$$[\text{H}^+] = K_{a(2)}(\text{H}_3\text{PO}_4) \frac{n(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{n(\text{K}_2\text{HPO}_4)} = 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,0025}{0,0015} = 1,033 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

Водородный показатель равен:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,033 \cdot 10^{-7}) = 6,99$$

или

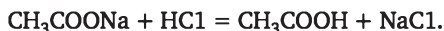
$$\text{pH} = \text{p}K_{a(2)}(\text{H}_3\text{PO}_4) - \lg \frac{C(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{C(\text{K}_2\text{HPO}_4)} = 7,21 - \lg \frac{0,0833}{0,05} = 6,99;$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a(2)}(\text{H}_3\text{PO}_4) - \lg \frac{n(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{n(\text{K}_2\text{HPO}_4)} = 7,21 - \lg \frac{0,0025}{0,0015} = 6,99.$$

### Пример 10

Сколько граммов ацетата натрия ( $\text{NaAc}$ ) нужно прибавить к 200,0 мл 0,20 М раствора хлороводородной кислоты, чтобы pH раствора стал равным 4,50?

*Решение.* При добавлении к раствору хлороводородной кислоты ацетата натрия между этими веществами протекает реакция



Количество образовавшейся уксусной кислоты ( $\text{HAc}$ ) равно количеству вступивших в реакцию хлороводородной кислоты и ацетата натрия:

$$n(\text{HAc}) = n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,2 \cdot 0,20 = 0,04 \text{ моль.}$$

При данном соотношении реагирующих веществ образовались компоненты ацетатной буферной системы:  $\text{HAc}$  и  $\text{NaAc}$ .

Пусть  $x$  – масса добавленного ацетата натрия, г;  $n(\text{NaAc})$  — его количество, моль:

$$n(\text{NaAc}) = \frac{m(\text{NaAc})}{M(\text{NaAc})},$$

тогда количество не вступившего в реакцию ацетата натрия может быть определено из соотношения:

$$n(\text{NaAc}) = n(\text{NaAc}) - n(\text{HCl}) = n(\text{NaAc}) - 0,04.$$

Водородный показатель образовавшегося буферного раствора равен:

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HAc}) - \lg \frac{n(\text{HAc})}{n(\text{NaAc})}.$$

Таким образом,

$$\lg \frac{n(\text{HAc})}{n(\text{NaAc})} = \text{p}K_a(\text{HAc}) - \text{pH} = \lg \left( \frac{0,04}{n(\text{NaAc}) - 0,04} \right) = 4,76 - 4,50 = 0,26.$$

Решив это уравнение, найдем  $m(\text{NaAc}) = 0,062 \cdot 82 = 5,08$  г.

Количественной мерой способности буферных растворов к сохранению стабильной кислотности является буферная емкость ( $\pi$ ). **Буферная емкость** численно равна количеству моль-экв. сильной кислоты ( $\text{HAn}$ ) или сильного основания ( $\text{B}$ ), которые следует добавить к 1 л буферного раствора для изменения его pH на единицу. Различают буферную емкость по кислоте  $\pi(\text{к})$  и основанию  $\pi(\text{о})$ :

$$\pi(\text{к}) = \frac{n_{\text{экв}}(\text{HAn})}{\Delta \text{pH}} = \frac{n_{\text{экв}}(\text{HAn})}{\text{pH}_1 - \text{pH}_2}, \quad \pi(\text{о}) = \frac{n_{\text{экв}}(\text{B})}{\Delta \text{pH}} = \frac{n_{\text{экв}}(\text{B})}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}.$$

Если объем буферного раствора не равен 1 л, расчет  $\pi(\text{к})$  и  $\pi(\text{о})$  производят по формулам:

$$\pi(\text{к}) = \frac{C_{\text{экв}}(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn})}{\Delta \text{pH} \cdot V(\text{буф.})}, \quad \pi(\text{о}) = \frac{C_{\text{экв}}(\text{B}) \cdot V(\text{B})}{\Delta \text{pH} \cdot V(\text{буф.})}.$$

Буферная емкость раствора тем выше, чем больше в нем концентрации компонентов (сопряженных кислоты и основания) и чем меньше эти концентрации между собой различаются. В идеальном случае, при равных и высоких концентрациях компонентов  $\text{pH}(\text{буф.}) = \text{p}K_a$ , буферная емкость максимальна, причем  $\pi(\text{к}) = \pi(\text{о})$ .

При известных pH и суммарной концентрации компонентов буферного раствора  $C(\text{буф.})$  для расчета буферной емкости используют уравнение

$$\pi = 2,3 \cdot \frac{C(\text{буф.}) \cdot K_a \cdot [\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])^2},$$

где  $C(\text{буф.}) = C(\text{HAn}) + C(\text{An}^-)$ ,  $K_a = K_a(\text{HAn})$ .

Если известны концентрации HAn и An<sup>-</sup>, для расчета  $\pi$  используют формулу:

$$\pi = 2,3 \cdot \frac{C(\text{HAn}) \cdot C(\text{An}^-)}{C(\text{HAn}) + C(\text{An}^-)}.$$

### Пример 11

Ацетатный буферный раствор содержит 0,05 М HAc и 0,03 М NaAc. Рассчитайте, как изменится pH, если к 1 л раствора добавить: а) 0,01 моль-экв. сильной кислоты; б) 0,01 моль-экв. сильного основания. Вычислите  $\pi(\kappa)$  и  $\pi(\text{o})$ .

*Решение.* Рассчитаем исходное значение pH буферного раствора:

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HAc}) - \lg \frac{C(\text{HAc})}{C(\text{NaAc})} = 4,76 - \lg \frac{0,05}{0,03} = 4,54.$$

Добавление 0,01 моль-экв. сильной кислоты к буферному раствору изменяет содержание его компонентов и приводит к незначительному уменьшению pH:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,05 + 0,01}{0,03 - 0,01} = 4,28;$$

$$\Delta \text{pH} = 4,54 - 4,28 = 0,26.$$

При добавлении 0,01 моль-экв. сильного основания:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,05 - 0,01}{0,03 + 0,01} = 4,76;$$

$$\Delta \text{pH} = 4,76 - 4,54 = 0,22.$$

Оценим буферные емкости раствора по кислоте и основанию:

$$\pi(\kappa) = \frac{n_{\text{экв}}(\text{HAn})}{\Delta \text{pH}} = \frac{0,01}{0,26} = 0,038; \quad \pi(\text{o}) = \frac{n_{\text{экв}}(\text{B})}{\Delta \text{pH}} = \frac{0,01}{0,22} = 0,045.$$

### Пример 12

Рассчитайте концентрации компонентов, необходимые для приготовления аммиачного буферного раствора с заданными параметрами:  $\pi = 0,4$  и  $\text{pH} = 9,5$ .

*Решение.* Компонентами искомого буферного раствора являются  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Из уравнения для расчета pH буферного раствора определим соотношение концентраций его компонентов:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_o}{C_c},$$



$$\lg \frac{C_0}{C_c} = 9,5 - 14 + 4,76 = 0,26; \quad \frac{C_0}{C_c} = 10^{0,26} = 1,82.$$

Суммарную концентрацию компонентов раствора  $C(\text{буф.})$ , при которой  $\pi = 0,4$  находим из уравнения для расчета буферной емкости. При этом необходимо учесть, что  $[\text{H}^+] = 10^{-9,5} = 3,16 \cdot 10^{-10} \text{ М}$ , а  $K_a$  — константа кислотности ионов аммония, равная:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

Таким образом,

$$C(\text{буф.}) = \frac{\pi \cdot (K_a + [\text{H}^+])^2}{2,3 \cdot K_a \cdot [\text{H}^+]} = \frac{0,4 \cdot (5,68 \cdot 10^{-10} + 3,16 \cdot 10^{-10})^2}{2,3 \cdot 5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 3,16 \cdot 10^{-10}} = 0,76.$$

Совместное решение уравнений  $C_0 + C_c = 0,76$  и  $C_0 = 1,82 \cdot C_c$  приводит к следующим концентрациям компонентов буферного раствора:  $0,49 \text{ М NH}_3$  и  $0,27 \text{ М NH}_4\text{Cl}$ .

## Задачи к главе 2 (продолжение)

**37.** К 25 мл 0,03 М раствора  $\text{НСООН}$  прибавлено 12 мл 0,15 М раствора формиата калия. Вычислите pH полученного раствора. Какой объем 0,5 н. раствора  $\text{HCl}$  необходимо добавить к приготовленному раствору для изменения его pH на 0,7 единицы?

**38.** К 100 мл 0,1 М раствора  $\text{HF}$  прибавлено 1,50 г фторида натрия. Вычислите pH полученной смеси. Какую массу кристаллического  $\text{NaOH}$  необходимо внести в приготовленный раствор для изменения его pH на 0,3 единицы?

**39.** В 2 л раствора содержится 6,17 г муравьиной кислоты и 18 г формиата калия. Вычислите pH раствора.

**40.** К 30 мл 0,15 М раствора уксусной кислоты добавлено 60 мл 0,03 М раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислите pH полученного раствора.

**41.** Вычислите pH раствора, в 100 мл которого содержится 5,35 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 1,70 г аммиака.

**42.** Сколько граммов ацетата натрия следует прибавить к 0,4 л 0,10 М раствора хлороводородной кислоты для получения раствора с  $\text{pH} = 4,30$ ?

**43.** К 20 г раствора с массовой долей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 % добавили 30 мл 0,5 М раствора аммиака. Раствор разбавили в мерной колбе до объема 100 мл. Вычислите pH полученного раствора.

44. Чему равен pH раствора, если в 0,5 л воды растворить 1,85 г муравьиной кислоты и 2,12 г формиата калия? Рассчитайте буферную емкость раствора.

45. Какую массу безводного ацетата натрия следует добавить к 1 л 0,01 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , чтобы получить раствор с pH = 5,15? Чему равна буферная емкость данного раствора?

46. К 15,00 мл 0,28 М раствора гидрокарбоната натрия добавлено 20,00 мл 0,14 М раствора гидроксида натрия. Вычислите pH полученного раствора.

47. К 25,00 мл 0,05 М раствора дигидроортофосфата натрия прибавили 15,00 мл 0,04 М раствора гидроксида натрия. Вычислите pH полученного раствора и его буферную емкость.

48. Какой объем (мл) 0,2 М раствора NaOH следует добавить к 20 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты для получения раствора с pH = 4,20? Оцените буферную емкость полученного раствора.

49. Какую массу гидрокарбоната натрия надо добавить к 50 мл 0,15 М раствора гидроксида натрия для получения раствора с pH = 9,9?

50. Сколько мл 0,1 М раствора соляной кислоты необходимо добавить к раствору, содержащему 1 г карбоната натрия в 250 мл воды, чтобы получить раствор с pH = 11?

51. Рассчитайте pH раствора, приготовленного из 200 мл 0,01 М раствора ортофосфата натрия и 100 мл 0,02 М раствора гидроортофосфата натрия.

52. Какую массу кристаллического NaOH необходимо добавить к 100 мл 0,100 М раствора хлорида аммония, чтобы полученный раствор имел pH 9,75? Чему равна буферная емкость этого раствора?

53. Вычислите pH раствора, полученного при смешивании 30 мл 0,15 М раствора уксусной кислоты и 60 мл 0,06 М раствора NaOH.

54. Какую навеску ацетата натрия следует растворить в 1 л 0,02 М раствора уксусной кислоты для получения раствора с pH = 5,50?

55. Какой объем (мл) 0,2 М раствора NaOH следует добавить к 25 мл 0,2 М раствора муравьиной кислоты, чтобы получить раствор с pH = 3,90?

56. Какой объем 0,3 М раствора HCl следует добавить к 50 мл раствора, содержащего 4,97 г ортогидрофосфата натрия, для получения буферного раствора с pH = 7,4?

57. Какую навеску нитрата аммония следует растворить в 100 мл 0,25 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с  $pH = 9,25$ ?

58. Вычислите  $pH$  раствора, полученного при смешивании 50 мл 0,1 М раствора дигидроортофосфата натрия и 25 мл 0,07 М раствора гидроортофосфата натрия.

59. Какой объем (мл) 0,2 М раствора NaOH следует добавить к 20 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты для получения раствора с  $pH = 4,10$ ?

60. Вычислите  $pH$  полученного раствора, если к 500 мл раствора, содержащего 1 г муравьиной кислоты, добавить 1 г NaOH.

61. Рассчитайте концентрации компонентов карбонатного буферного раствора с  $pH = 10,80$  и  $\pi = 0,25$ .

62. Вычислите  $pH$  раствора, полученного при смешивании 25 мл 0,2 М раствора дигидроортофосфата натрия и 12 мл 0,2 М раствора гидроортофосфата натрия.

63. Рассчитайте концентрации компонентов гидрофосфатного буферного раствора с  $pH = 7,40$  и  $\pi = 0,3$ .

64. Какие объемы 1,0 М раствора  $CH_3COOH$  и 0,40 М раствора NaOH необходимо использовать для приготовления 2,0 л буферного раствора с  $pH = 4,90$  и  $\pi = 0,15$ ?

## 2.3. Равновесия в растворах гидролизующихся солей

Реакции гидролиза — это обменные реакции взаимодействия солей слабых оснований или слабых кислот с водой, сопровождающиеся изменением  $pH$  раствора.

### 2.3.1. Гидролиз по аниону

Пусть соль ( $KtAn$ ), с молярной концентрацией  $C_c$ , состоит из катиона сильного основания и аниона слабой кислоты. Анион слабой кислоты подвергается гидролизу:



Равновесие характеризуется константой основности аниона (константой гидролиза соли,  $K$ ):

$$K_b(An^-) = \frac{[HAn][OH^-]}{[An^-]} = \frac{K_w}{K_a(HAn)}.$$

Константа гидролиза соли  $K$  тем больше, чем слабее образующая ее кислота. Степень гидролиза  $h$  — отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу, к общему их числу:

$$h = \frac{[\text{OH}^-]}{C_c}.$$

Если соотношение  $\frac{C_c}{K} > 100$ , то

$$h = \sqrt{\frac{K}{C_c}},$$

в противном случае  $h = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4K \cdot C_c}}{2C_c}$ .

Концентрация гидроксид-ионов в растворе равна:  $[\text{OH}^-] = h \cdot C_c$ , из уравнения гидролиза следует равенство концентраций продуктов гидролиза:  $[\text{OH}^-] = [\text{HAn}]$ . Заменяя концентрацию анионов соли равной ей молярной концентрацией раствора, получим:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K \cdot [\text{An}^-]} = \sqrt{K \cdot C_c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a(\text{HAn})}} C_c.$$

Концентрация водородных ионов составит:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{K_w \frac{K_a(\text{HAn})}{C_c}}.$$

Водородный показатель равен:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a(\text{HAn}) + \frac{1}{2} \lg C_c.$$

### 2.3.2. Гидролиз по катиону

Пусть соль ( $\text{KtAn}$ ) с концентрацией  $C_c$  состоит из катиона слабого основания  $\text{KtOH}$  и аниона сильной кислоты  $\text{HAn}$ . Такая соль гидролизуеться по катиону:



Равновесие характеризуется константой кислотности катиона (константой гидролиза соли,  $K$ ):

$$K = K_a(\text{Kt}^+) = \frac{[\text{KtOH}][\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+]} = \frac{K_w}{K_b(\text{KtOH})}.$$

Степень гидролиза  $h = \frac{[H^+]}{C_C}$  связана с константой гидролиза соотношением:

$$h = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4K \cdot C_C}}{2C_C}.$$

Если соотношение:  $\frac{C_C}{K} > 100$ , то  $h = \sqrt{\frac{K}{C_C}}$ .

Концентрация ионов водорода составит:

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C_C} = \sqrt{\frac{K_W}{K_b(KtOH)}} C_C.$$

Водородный показатель равен:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b(KtOH) - \frac{1}{2} \lg C_C.$$

### 2.3.3. Гидролиз по катиону и аниону

Соли (KtAn) с молярной концентрацией  $C_C$ , образованные слабым основанием KtOH и слабой кислотой HAn, например,  $NH_4F$  и  $CH_3COONH_4$ , гидролизуются в соответствии с уравнением:



Константа гидролиза равна:

$$K = \frac{[KtOH][HAn]}{[Kt^+][An^-]} = \frac{K_W}{K_a(HAn) \cdot K_b(KtOH)}.$$

Степень гидролиза связана с константой гидролиза соотношением:

$$K = \frac{h^2}{(1-h)^2}.$$

Если  $h \ll 1$ , то:

$$h = \sqrt{K} = \sqrt{\frac{K_W}{K_a(HAn) \cdot K_b(KtOH)}},$$

в противном случае:

$$h = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}.$$

Уравнение для расчета pH раствора соли, гидролизующейся по катиону и аниону, выводится на основе балансовых уравнений электронейтральности и материального баланса с учетом автопротолиза воды:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\text{HAn}) \cdot K_w \cdot [K_b(\text{KtOH}) + C_c]}{K_b(\text{KtOH}) \cdot [K_a(\text{HAn}) + C_c]}}.$$

При выполнении условия

$$K_a(\text{HAn}) \ll C_c \gg K_b(\text{KtOH})$$

концентрацию ионов водорода рассчитываем по упрощенной формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a(\text{HAn})}{K_b(\text{KtOH})}}.$$

Водородный показатель равен:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a(\text{HAn}) - \frac{1}{2} \text{p}K_b(\text{KtOH}).$$

### 2.3.4. Гидролиз кислых солей

Водные растворы кислых солей (амфолитов), образованных сильным основанием и слабой кислотой ( $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHS}$ ) могут иметь как кислую, так и щелочную реакцию в зависимости от того, какой из процессов с участием кислого аниона доминирует — диссоциация или гидролиз.

Например, кислая соль двухосновной кислоты  $\text{KtHAn}$ , являясь типичным амфолитом, участвует в следующих протолитических равновесиях:



Уравнение для расчета pH растворов кислых солей выводится на основе балансовых уравнений электронейтральности и материального баланса с учетом автопротолиза воды:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a(1)} \cdot (K_{a(2)} \cdot [\text{HAn}^-] + K_w)}{K_{a(1)} + [\text{HAn}^-]}},$$

где  $K_{a(1)}$  и  $K_{a(2)}$  — ступенчатые константы кислотности  $\text{H}_2\text{An}$ ,  $[\text{HAn}^-]$  — концентрация соли,  $K_w$  — ионное произведение воды. Данное уравнение можно упростить в следующих случаях:

1) если  $[\text{HAn}^-] \cdot K_{a(2)} \square K_W$ , тогда:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} \cdot [\text{HAn}^-]}{K_{a(1)} + [\text{HAn}^-]}}$$

2) если  $[\text{HAn}^-] \square K_{a(1)}$ , тогда:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a(1)} \cdot (K_{a(2)} \cdot [\text{HAn}^-] + K_W)}{[\text{HAn}^-]}}$$

3) если эти условия выполняются одновременно, а именно:  $[\text{HAn}^-] \cdot K_{a(2)} \square K_W$  и  $[\text{HAn}^-] \square K_{a(1)}$ , тогда

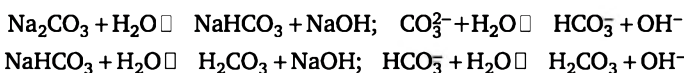
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}}$$

В последнем случае кислотность раствора не зависит от концентрации кислой соли.

### Пример 13

Напишите уравнения гидролиза карбоната натрия в молекулярной и ионной формах. Рассчитайте ступенчатые константы гидролиза. Вычислите степень гидролиза соли в 0,025 М растворе. Определите концентрацию ионов водорода и pH раствора.

*Решение.* Протолитические равновесия (гидролиз соли) описываются уравнениями:



Константы основности карбонатного и гидрокарбонатного ионов (константы гидролиза) соответственно равны:

$$K_b(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_W}{K_{a(2)}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,69 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4},$$

$$K_b(\text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_W}{K_{a(1)}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,45 \cdot 10^{-7}} = 2,25 \cdot 10^{-8}.$$

Из сравнения величин констант следует, что второй ступенью гидролиза можно пренебречь. Так как соотношение:

$$\frac{C_c}{K_b(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{0,025}{2,13 \cdot 10^{-4}} > 100,$$

то при расчете степени гидролиза используем выражение:

$$h = \sqrt{\frac{K_b(\text{CO}_3^{2-})}{C_c}} = \sqrt{\frac{2,13 \cdot 10^{-4}}{0,025}} = 0,0924.$$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[H^+] = \sqrt{K_W \frac{K_{a(2)}(H_2CO_3)}{C_C}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{4,69 \cdot 10^{-11}}{0,0250}} = 4,33 \cdot 10^{-12} \text{ М.}$$

Водородный показатель равен:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a(2)}(H_2CO_3) + \frac{1}{2} \lg C = 7 + \frac{1}{2} \cdot 10,33 + \frac{1}{2} \lg 0,025 = 11,36.$$

#### Пример 14

Приведите уравнения гидролиза сульфида натрия в молекулярной и ионной формах. Рассчитайте ступенчатые константы гидролиза. Вычислите степень гидролиза соли в 0,1 М растворе. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и pH раствора.

*Решение.* Протолитические равновесия (гидролиз соли) описываются уравнениями:



Константы основности (гидролиза) сульфидного и гидросульфидного ионов равны соответственно:

$$K_b(S^{2-}) = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{K_W}{K_{a(2)}(H_2S)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-13}} = 0,04;$$

$$K_b(HS^-) = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]} = \frac{K_W}{K_{a(1)}(H_2S)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,02 \cdot 10^{-7}} = 9,80 \cdot 10^{-8}.$$

Второй ступенью гидролиза можно пренебречь ввиду малого значения  $K_b(HS^-)$ . Так как  $\frac{C_C}{K_b(S^{2-})} = \frac{0,1}{0,04} < 100$ , степень гидролиза вычисляется по соотношению:

$$h = \frac{-K_{(1)} + \sqrt{K_{(1)}^2 + 4K_{(1)} \cdot C_C}}{2C_C} = \frac{-0,04 + \sqrt{0,04^2 + 4 \cdot 0,04 \cdot 0,1}}{2 \cdot 0,1} = 0,463.$$

где  $K_{(1)}$  — константа гидролиза соли по первой ступени, равная  $K_b(S^{2-})$ .

Концентрация гидроксид-ионов:  $[OH^-] = h \cdot C_C = 0,463 \cdot 0,1000 = 0,0463 \text{ М.}$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,0463} = 2,16 \cdot 10^{-13} \text{ М.}$$

Водородный показатель равен:

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

#### Пример 15

Рассчитайте pH 0,001 М раствора  $NH_4F$ .  $K_a(HF) = 6,1 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_b(NH_4OH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .



*Решение.* Запишем уравнение гидролиза соли в ионно-молекулярном виде:



Поскольку концентрация соли незначительно превышает величины констант ионизации слабого основания и слабой кислоты, расчет концентрации ионов водорода производим по полному уравнению:

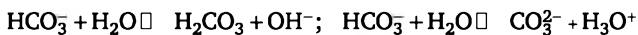
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6,1 \cdot 10^{-4} \cdot (1,75 \cdot 10^{-5} + 0,001)}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot (6,1 \cdot 10^{-4} + 0,001)}} = 4,69 \cdot 10^{-7} \text{ М},$$

$$\text{pH} = -\lg(4,69 \cdot 10^{-7}) = 6,33.$$

### Пример 16

Вычислите pH 0,1 М раствора гидрокарбоната натрия. Ступенчатые константы кислотности угольной кислоты:  $K_{a(1)} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{a(2)} = 4,8 \cdot 10^{-11}$ .

*Решение.* Протолитические равновесия с участием гидрокарбонатных ионов (гидролиз и диссоциация):



Поскольку  $0,1 \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} \gg 1,0 \cdot 10^{-14}$  и  $0,1 \gg 4,5 \cdot 10^{-7}$ , расчет проводим по упрощенной формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 4,65 \cdot 10^{-9} \text{ М}, \quad \text{pH} = 8,33.$$

## Задачи к главе 2 (окончание)

В задачах 65—80 составьте молекулярное и ионное уравнения гидролиза соли, рассчитайте степень гидролиза соли (кроме заданий 76, 77), концентрацию ионов водорода и pH раствора, исходя из данных, приведенных в условии.

65. Раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией 0,035 н.
66. Раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией 0,02 М.
67. Раствор  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с концентрацией 0,06 М.
68. Раствор  $\text{K}_2\text{S}$  с концентрацией 0,04 М.
69. Раствор с массовой долей  $\text{HCOONa}$  0,3 %,  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ .
70. Раствор  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  с концентрацией 0,05 М.
71. Раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$  с концентрацией 0,03 М.
72. Раствор  $\text{NaF}$  с концентрацией 0,02 М.

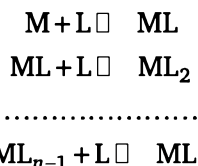
73. Раствор  $\text{KNO}_2$  с концентрацией 0,035 М.
74. Раствор с массовой долей  $\text{NaClO}$  1,5 % и плотностью 1 г/см<sup>3</sup>.
75. Раствор  $\text{NH}_4\text{CN}$  с концентрацией 0,04 М.
76. Раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  с концентрацией 0,1 М.
77. Раствор  $\text{NaHCO}_3$  с концентрацией 0,1 М.
78. Раствор  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией 0,01 М.  $K_{b(2)}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3,4 \cdot 10^{-7}$ .
79. Раствор бензоата натрия с концентрацией 0,02 М.
80. Раствор, содержащий в 250 мл 2,50 г  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .  $K_{b(3)}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 1,0 \cdot 10^{-10}$ .
81. Какую навеску фенолята натрия следует растворить в 100 мл воды, чтобы получить раствор с pH, равным 11,35?
82. Вычислите pH раствора, в 300 мл которого содержится 0,58 г  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .  $K_{b(2)}(\text{Co}(\text{OH})_2) = 4,0 \cdot 10^{-5}$ .
83. В каком объеме воды следует растворить навеску ацетата натрия массой 0,03 г, чтобы получить раствор с pH, равным 8,5?
84. В каком объеме воды следует растворить навеску карбоната натрия массой 0,003 г, чтобы pH раствора был равен 11?
85. Определите pH 0,02 н. раствора сульфата аммония.
86. Какую навеску ацетата калия следует растворить в 500 мл воды, чтобы получить раствор с pH = 9?

## Глава 3

# РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 3.1. Расчет равновесных концентраций частиц в растворах комплексных соединений

Образование комплексных соединений — многоступенчатый процесс. Катион металла  $M^{Z+}$  и лиганд  $L^{Y-}$  последовательно образуют ряд продуктов (для упрощения записи заряды ионов опущены):



Указанные равновесия можно охарактеризовать термодинамическими константами образования комплексных соединений ( $\beta_n^0$ ) (приведены в справочной литературе):

$$\beta_n^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n}.$$

Согласно уравнению материального баланса общая концентрация соли металла  $C_M$  равна сумме концентраций частиц, содержащих атомы металла:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n].$$

Общая концентрация лиганда  $C_L$  равна сумме концентраций частиц, содержащих лиганд:

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n].$$

Если среди образующихся частиц преобладает комплекс  $ML_n$  прочность которого много больше прочности других частиц,

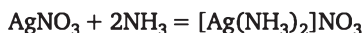
то в первом приближении равновесные концентрации комплекса и не связанного в комплекс лиганда равны:

$$[ML_n] \approx C_M \text{ и } [L] \approx C_L - nC_M.$$

### Пример 1

Сколько моль аммиака следует добавить к 1,0 л 0,02 М раствора нитрата серебра, чтобы понизить равновесную концентрацию катионов серебра до  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л? Расчет произведите без учета влияния ионной силы раствора.

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



Процесс образования комплексного иона описывается схемой:



и численно характеризуется константой устойчивости (справочные данные):

$$\beta_2^0 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1,7 \cdot 10^8.$$

Равновесная концентрация катионов серебра, не связанных в комплекс,  $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-7}$  М (по условию задачи); равновесная концентрация катионов диамминсеребра(I) равна:  $[Ag(NH_3)_2]^+ = C(\text{компл.}) - [Ag^+] = 0,02 - 1 \cdot 10^{-7} \approx 0,02$  М. Рассчитываем равновесную концентрацию аммиака:

$$[NH_3] = \sqrt{\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{\beta_2^0 \cdot [Ag^+]}} = \sqrt{\frac{0,02}{1,7 \cdot 10^8 \cdot 1 \cdot 10^{-7}}} = 0,109 \text{ М.}$$

Общая концентрация аммиака в растворе составит:

$$C(NH_3) = [NH_3] + 2[Ag(NH_3)_2^+] = 0,109 + 2 \cdot 0,02 = 0,149 \text{ М.}$$

Таким образом, к одному литру раствора нитрата серебра следует добавить 0,149 моль аммиака.

## 3.2. Степень образования комплекса

Важной характеристикой реакций комплексообразования является *среднее лигандное число  $\bar{n}$* , или *функция образова-*

**ния.** Функция образования — это среднее число лигандов, входящих на один ион металла при определенной равновесной концентрации свободного лиганда в растворе.

Если имеется возможность определить концентрацию свободного лиганда какими-либо физико-химическими методами (спектрофотометрическим, потенциометрическим и др.), то

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M},$$

где  $C_L$ ,  $C_M$  — аналитические концентрации ионов металла и лиганда, а  $[L]$  — равновесная концентрация лиганда.

**Степень образования комплексного соединения** в растворе (молярную долю)  $\alpha$  можно рассчитать, если известны константы устойчивости комплекса и равновесная концентрация свободного лиганда в растворе:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1^0 [L] + \dots + \beta_n^0 [L]^n},$$

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \beta_1^0 \cdot [L] \cdot \alpha_0,$$

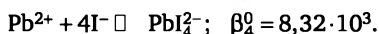
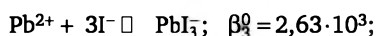
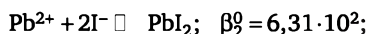
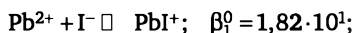
.....

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M} = \beta_n^0 \cdot n \cdot [L]^n \cdot \alpha_0.$$

## Пример 2

Определите преобладающую форму комплекса в растворе, содержащем вещества в следующих концентрациях: 0,05 М  $Pb(NO_3)_2$  и 2,00 М KI.

**Решение.** При смешивании исходных растворов происходит связывание ионов свинца в иодидные комплексы. В растворе устанавливаются следующие равновесия:



Уравнение материального баланса связывает общую концентрацию ионов свинца в растворе с равновесными концентрациями комплексных ионов и ионов  $Pb^{2+}$ , не связанных в комплексы:

$$C(Pb) = [Pb^{2+}] + [PbI^+] + [PbI_2] + [PbI_3^-] + [PbI_4^{2-}].$$

Рассчитаем молярные доли иодидных комплексов свинца в растворе, учитывая, что  $C(I^-) \gg C(Pb^{2+})$ :

$$\alpha(PbI^+) = \frac{[PbI^+]}{C(Pb)} = \frac{\beta_1^0 \cdot [I^-]}{1 + \beta_1^0 \cdot [I^-] + \beta_2^0 \cdot [I^-]^2 + \beta_3^0 \cdot [I^-]^3 + \beta_4^0 \cdot [I^-]^4} = 2,46 \cdot 10^{-4};$$

$$\alpha(PbI_2) = \frac{[PbI_2]}{C(Pb)} = \frac{\beta_2^0 \cdot [I^-]^2}{1 + \beta_1^0 \cdot [I^-] + \beta_2^0 \cdot [I^-]^2 + \beta_3^0 \cdot [I^-]^3 + \beta_4^0 \cdot [I^-]^4} = 1,71 \cdot 10^{-2};$$

$$\alpha(PbI_3^-) = \frac{[PbI_3^-]}{C(Pb)} = \frac{\beta_3^0 \cdot [I^-]^3}{1 + \beta_1^0 \cdot [I^-] + \beta_2^0 \cdot [I^-]^2 + \beta_3^0 \cdot [I^-]^3 + \beta_4^0 \cdot [I^-]^4} = 1,42 \cdot 10^{-1};$$

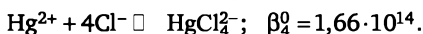
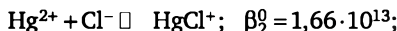
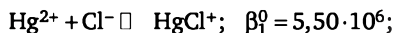
$$\alpha(PbI_4^{2-}) = \frac{[PbI_4^{2-}]}{C(Pb)} = \frac{\beta_4^0 \cdot [I^-]^4}{1 + \beta_1^0 \cdot [I^-] + \beta_2^0 \cdot [I^-]^2 + \beta_3^0 \cdot [I^-]^3 + \beta_4^0 \cdot [I^-]^4} = 0,899.$$

Таким образом, в растворе данного состава преобладающей формой комплекса является  $[PbI_4]^{2-}$ .

### Пример 3

Рассчитайте степень образования комплекса  $[HgCl_3]^-$ , если известно, что равновесная концентрация хлорид-ионов в растворе равна  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л (определена экспериментально).

*Решение.* Образование хлоридных комплексов Hg(II) протекает ступенчато:



Рассчитываем долю комплекса  $HgCl_3^-$ :

$$\begin{aligned} \alpha_3 &= \frac{[HgCl_3^-]}{C(Hg)} = \frac{\beta_3^0 \cdot [Cl^-]^3}{1 + \beta_1^0 [Cl^-] + \beta_2^0 [Cl^-]^2 + \beta_3^0 [Cl^-]^3 + \beta_4^0 [Cl^-]^4} = \\ &= \frac{1,18 \cdot 10^{14} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^3}{1 + 5,5 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-2} + 1,66 \cdot 10^{13} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^2 + 1,18 \cdot 10^{14} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^3 + 1,66 \cdot 10^{16} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^4} = \\ &= 0,0607. \\ \alpha_3 &= 6,07 \%. \end{aligned}$$

## 3.3. Влияние различных факторов на устойчивость комплексных соединений

Влияние ионной силы раствора на устойчивость комплексных соединений учитывается при помощи коэффициентов

активности частиц, участвующих в реакциях комплексообразования. При ионной силе  $I$ , отличной от нуля, образование комплекса может быть охарактеризовано концентрационной константой устойчивости:

$$\beta_n^C = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \beta_n^0 \cdot \frac{f_M \cdot f_L^n}{f_{ML_n}}.$$

#### Пример 4

Рассчитайте константу устойчивости комплекса  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  при  $I = 0,05$ .

*Решение.* Для комплексов с нейтральными лигандами константы устойчивости  $\beta_n^C$  и  $\beta_n^0$  не зависят от ионной силы раствора, поэтому:

$$\beta_4^C = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = \beta_4^0 = 1,07 \cdot 10^{12}.$$

Когда лиганды представляют собой заряженные частицы, ионная сила раствора влияет на величину  $\beta_n^C$ , однако характер этого влияния неоднозначен и зависит от величины заряда отдельных частиц.

#### Пример 5

Рассчитайте константу устойчивости комплекса  $[PbI_4]^{2-}$  при  $I = 0,05$ .

*Решение.*  $\beta_4^C = \beta_4^0 \cdot \frac{f_{Pb^{2+}} \cdot f_I^{-4}}{f_{[PbI_4]^{2-}}}$ . Из справочника:  $\beta_4^0 = 2,95 \cdot 10^4$ .

При  $I = 0,5$   $f_I = 0,80$  (справочные данные). Коэффициенты активности равнозаряженных ионов одинаковы:  $f_{Pb^{2+}} = f_{[PbI_4]^{2-}}$ .

Рассчитаем  $\beta_4^C : \beta_4^C = \beta_4^0 \cdot f_I^{-4} = 2,95 \cdot 10^4 \cdot 0,41 = 1,18 \cdot 10^4$ .

Изменения в величинах  $\beta_n^C$  по сравнению с  $\beta_n^0$ , однако, не превышают одного порядка.

При протекании конкурирующих реакций с участием комплексообразователя и лиганда устойчивость комплекса характеризуют условными константами устойчивости  $\beta'_n$ :

$$\beta'_n = \frac{C_{ML_n}}{C_M \cdot C_L^n} = \beta_n^0 \cdot \frac{\alpha_M \cdot \alpha_L^n}{\alpha_{ML_n}} \cdot \frac{f_M \cdot f_L^n}{f_{ML_n}},$$

где  $C_M$ ,  $C_L$  — общие концентрации всех форм металла и лиганда, не связанных в комплекс  $ML_n$ ,  $C_{ML_n}$  — общая концентрация недиссоциированного комплекса,  $\alpha$  — мольные доли компонентов.

Следует отметить, что при расчете условных констант устойчивости комплексов при наличии конкурирующих реакций

принимают, что  $f \cdot \alpha \approx \alpha$  и конкурирующие реакции в основном проходят по комплексообразователю или лиганду, т. е.  $\alpha_{ML_n} = 1$ .

Таким образом, условная константа устойчивости рассчитывается по уравнению:

$$\beta'_n \approx \beta_n^0 \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n.$$

При протекании конкурирующей реакции протонирования лиганда молярные доли лиганда рассчитывают по уравнению:

$$\alpha_L = \frac{[L]}{C_L} = \frac{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} \cdot \dots \cdot K_{a(n)}}{[H^+]^n + K_{a(1)} \cdot [H^+]^{n-1} + \dots + K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} \cdot K_{a(1-n)} \cdot [H^+] + K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} \cdot \dots \cdot K_{a(n)}}.$$

Если комплексообразователь не участвует в конкурирующих реакциях, то  $\alpha_M = 1$  и  $\beta'_n \approx \beta_n^0 \cdot \alpha_L^n$ .

### Пример 6

Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоновата магния  $[MgY]^{2-}$  при pH = 5, если  $\beta^0([MgY^{2-}]) = 4,9 \cdot 10^8$ . Ступенчатые константы кислотности  $H_4Y$  равны:  $K_{a(1)} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a(2)} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a(3)} = 6,9 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a(4)} = 5,5 \cdot 10^{-11}$ .

*Решение.* Для расчета условной константы устойчивости комплексоновата магния необходимо учесть протекание конкурирующей реакции протонирования лиганда. Для этого вычислим молярную долю депротонированной формы лиганда  $\alpha(Y^{4-})$  при pH = 5:

$$\alpha(Y^{4-}) = \frac{K_{a(1)} K_{a(2)} K_{a(3)} K_{a(4)}}{[H^+]^4 + K_{a(1)} [H^+]^3 + K_{a(1)} K_{a(2)} [H^+]^2 + K_{a(1)} K_{a(2)} K_{a(3)} [H^+] + K_{a(1)} K_{a(2)} K_{a(3)} K_{a(4)}},$$

$$\alpha(Y^{4-}) = 3,5 \cdot 10^{-7}.$$

Условная константа устойчивости связана с термодинамической (табличной):  $\beta' = \beta^0 \cdot \alpha(Y^{4-})$ . Следовательно,  $\beta' = 4,9 \cdot 10^8 \cdot 3,5 \cdot 10^{-7} = 1,7 \cdot 10^2$ . Таким образом, подкисление раствора приводит к значительному уменьшению устойчивости комплекса  $[MgY]^{2-}$ .

## Задачи к главе 3

1. В 250 мл раствора содержится 0,10 г  $K_2[HgI_4]$  и 1,00 г иодида калия. Вычислите молярную долю доминирующего в растворе комплекса.



2. К 100,0 мл 0,01 М раствора нитрата ртути(II) добавили 50,0 мл 0,10 М раствора тиоцианата аммония. Вычислите равновесные концентрации образующихся тиоцианатных комплексов Hg(II).

3. К 25,00 мл 0,02 М раствора хлорида ртути(II) прибавили такой же объем раствора, содержащий 0,20 г хлорида натрия. Вычислите молярную долю преобладающего хлоридного комплекса ртути(II).

4. Из 4,00 г нитрата ртути(II) и 8,00 г хлорида калия приготовили 250,0 мл раствора. Вычислите равновесные концентрации образующихся хлоридных комплексов Hg(II).

5. Вычислите молярные доли тиосульфатных комплексов серебра в растворе, полученном при добавлении 7,90 г тиосульфата натрия к 0,5 л 0,05 М раствора  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ .

6. Рассчитайте молярные доли всех форм, содержащих цинк, в 0,01 М растворе  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , содержащем аммиак в концентрации 0,05 М.

7. Вычислите концентрацию ионов кобальта(II), не связанных в комплекс, в растворе, содержащем 0,01 моль/л хлорида кобальта(II) и 1,0 моль/л аммиака.

8. Сколько граммов оксалата натрия необходимо добавить к 1,0 л 0,001 М раствора нитрата свинца(II), чтобы снизить концентрацию ионов свинца в растворе до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л?

9. Сколько моль аммиака необходимо добавить к 1,0 л 0,025 М раствора сульфата кадмия, чтобы равновесная концентрация катионов кадмия стала равной  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л? Состав образующегося комплекса —  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

10. К 100,0 мл 0,001 М раствора нитрата ртути(II) добавили 100,0 мл 0,60 М раствора тиоцианата аммония. Вычислите равновесную концентрацию ионов ртути(II), не связанных в тиоцианатные комплексы.

11. Как изменится устойчивость комплекса  $[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  при изменении pH раствора с 2 до 5?

12. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  при pH = 2.

13. При каком значении pH устойчивость комплекса  $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$  уменьшится вдвое по сравнению со стандартными условиями?

14. Рассчитайте среднее лигандное число (функцию образования) при смешивании равных объемов следующих растворов:  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{AgNO}_3$  и  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М KCN, если установлено, что равновесная концентрация цианидных ионов равна  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М.

15. Во сколько раз изменится устойчивость комплекса  $[\text{CdI}_4]^{2-}$  при внесении в 1,0 л раствора 6,9 г нитрата натрия?

16. Рассчитайте константу устойчивости комплекса  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$  при  $\text{pH} = 3$ .

17. Рассчитайте степень образования комплекса  $\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$ , образовавшегося при смешивании растворов  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{KCN}$ , если известно, что равновесная концентрация цианидных ионов составила 0,01 М.

18. Рассчитайте константу устойчивости  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  при введении в 1 л раствора комплекса 0,1 моль  $\text{NaCl}$ .

19. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса  $[\text{CrHPO}_4]^+$  при  $\text{pH} = 3$ .

20. Определите условную константу устойчивости комплекса  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  при  $\text{pH} = 5$ .

21. Рассчитайте константу устойчивости комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  при  $I = 0,2$ .

22. Рассчитайте логарифм константы устойчивости комплекса  $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$  при  $25^\circ\text{C}$  в 0,1 М растворе  $\text{KNO}_3$ .

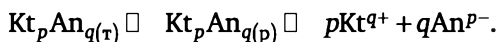
23. Методом спектрофотометрического анализа установлено, что после смешивания растворов нитрата серебра и гидроксида аммония равновесная концентрация аммиака составила 0,025 М. Рассчитайте степень образования комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ .

## Глава 4

# РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

### 4.1. Равновесия в насыщенных растворах малорастворимых электролитов

Между осадком и насыщенным раствором сильного мало-растворимого электролита  $Kt_pAn_q$  устанавливается гетерогенное равновесие. В растворе, не содержащем других электролитов, он диссоциирует по схеме:



Концентрации катионов и анионов в растворе равны соответственно:

$$[Kt^{q+}] = p[Kt_pAn_q]; [An^{p-}] = q[Kt_pAn_q].$$

В растворах электролитов состояние ионов определяется их активностями:

$$a(Kt^{q+}) = f(Kt^{q+}) \cdot [Kt^{q+}]; a(An^{p-}) = f(An^{p-}) \cdot [An^{p-}].$$

В приведенных выражениях  $f_i$  – коэффициенты активности ионов. Равновесие между осадком и его насыщенным раствором характеризуется *константой растворимости*  $K_s^\circ$  (или так называемым *произведением растворимости*, ПР) мало-растворимого электролита:

$$K_s^\circ(Kt_pAn_q) = a^p(Kt^{q+}) \cdot a^q(An^{p-}).$$

В растворах малорастворимых электролитов коэффициенты активности ионов незначительно отличаются от единицы, и активности ионов в этом случае практически равны их молярным концентрациям. По этой причине в выражении для константы растворимости, характеризующем равновесие между осадком

и насыщенным раствором малорастворимого электролита, активности ионов можно заменить их молярными концентрациями. В этом случае значения термодинамической ( $K_s^\circ$ ) и концентрационной ( $K_s^C$ ) констант растворимости совпадают:

$$K_s^\circ(K_t, p, A_n, q) = K_s^C(K_t, p, A_n, q) = [K_t^{q+}]^p \cdot [A_n^{p-}]^q.$$

В отсутствие других ионов растворимость  $s$  (моль/л) малорастворимого электролита определяется по выражению:

$$s = [K_t, p, A_n, q] = \sqrt[q+p]{\frac{K_s^\circ(K_t, p, A_n, q)}{p^p \cdot q^q}}.$$

Растворимость тем больше, чем больше величина константы растворимости, и зависит от состава малорастворимого электролита (числа ионов, на которые диссоциирует в растворе электролит).

### Пример 1

Во сколько раз растворимость тиоцианата серебра больше растворимости гексацианоферрата(II) серебра? Сколько граммов катионов серебра содержится в одном литре насыщенного раствора тиоцианата серебра; гексацианоферрата(II) серебра?

*Решение.* Тиоцианат и гексацианоферрат(II) серебра диссоциируют следующим образом:



$$K_s^\circ(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12};$$



$$K_s^\circ(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 8,5 \cdot 10^{-45}.$$

Пусть растворимость тиоцианата серебра равна  $x$  моль/л. Тогда равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе, не содержащем других ионов, равны

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{AgSCN}] = x,$$

$$K_s^\circ(\text{AgSCN}) = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = x^2,$$

$$s(\text{AgSCN}) = x = \sqrt{K_s^\circ(\text{AgSCN})} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}} = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ М}.$$

Пусть растворимость гексацианоферрата(II) серебра равна  $u$  моль/л. Тогда равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе, не содержащем других ионов, соответственно равны:

$$s(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = C([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = y, [\text{Ag}^+] = 4y,$$

$$K_s^\circ(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = [\text{Ag}^+]^4 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = (4y)^4 \cdot y = 256y^5;$$

$$s(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = y = \sqrt[5]{\frac{K_s^\circ(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])}{256}} = \sqrt[5]{\frac{8,5 \cdot 10^{-45}}{256}} = 5,06 \cdot 10^{-10} \text{ M},$$

$$\frac{x}{y} = \frac{1,05 \cdot 10^{-6}}{5,06 \cdot 10^{-10}} = 2072.$$

Масса катионов серебра, содержащихся в одном литре насыщенного раствора  $\text{AgSCN}$ , составит:

$$m(\text{Ag}^+) = V(\text{p-pa}) \cdot s(\text{AgSCN}) \cdot M(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 1,05 \cdot 10^{-6} \cdot 107,87 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ г}.$$

Масса катионов серебра, содержащихся в литре насыщенного раствора гексацианоферрата(II) серебра равна:

$$m(\text{Ag}^+) = V(\text{p-pa}) \cdot 4s(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot M(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 4 \cdot 5,06 \cdot 10^{-10} \cdot 107,87 = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ г}.$$

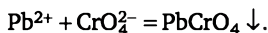
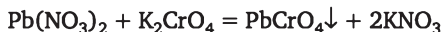
## 4.2. Условие образования осадка

Малорастворимое соединение выделяется в виде твердой фазы, и образуется осадок. Условием образования осадка является превышение произведения концентраций ионов малорастворимого электролита (ПИ) над его константой растворимости  $K_s^\circ$ , т. е. образование пересыщенного раствора соединения  $A_xB_y$ .

### Пример 2

Образуется ли осадок хромата свинца(II) при смешивании равных объемов 0,10 М растворов нитрата свинца(II) и хромата калия?

*Решение.* Нитрат свинца(II) и хромат калия взаимодействуют между собой, образуя малорастворимое соединение — хромат свинца(II):



Константа растворимости хромата свинца(II) (справочные данные):

$$K_s^\circ(\text{PbCrO}_4) = [\text{Pb}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-14}.$$

При смешивании равных объемов общий объем увеличивается вдвое, а концентрация каждого из веществ уменьшается при этом в два раза. Концентрации катионов свинца(II) и хромат-ионов принимают новые значения:

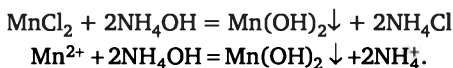
$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,05 \text{ М}; [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,05 \text{ М}.$$

Произведение концентраций ионов  $\text{ПИ} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 0,05 \times 0,05 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ , что превышает величину  $K_s^\circ(\text{PbCrO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-14}$ . Следовательно, раствор стал пересыщенным по отношению к хромату свинца(II) и образуется его осадок. Осаждение будет продолжаться до тех пор, пока произведение концентраций ионов не понизится до величины константы растворимости хромата свинца(II).

### Пример 3

Образуется ли осадок гидроксида марганца(II), если к 20,00 мл 0,0005 М раствора хлорида марганца(II) добавить 10,00 мл 0,0200 М раствора гидроксида аммония (аммиака)?

*Решение.* Хлорид марганца(II) и гидроксид аммония взаимодействуют, образуя гидроксид марганца(II):



Константа растворимости  $K_s^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_2) = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,9 \cdot 10^{-13}$ .

Объем полученного раствора равен сумме объемов растворов хлорида марганца(II) и гидроксида аммония:

$$V(\text{р-ра}) = V(\text{MnCl}_2) + V(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,02 + 0,01 = 0,03 \text{ л}.$$

По этой причине концентрации ионов должны быть пересчитаны с учетом изменившегося объема системы:

$$[\text{Mn}^{2+}] = C(\text{MnCl}_2) \frac{V(\text{MnCl}_2)}{V(\text{р-ра})} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,02}{0,03} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot C(\text{NH}_4\text{OH})} \frac{V(\text{NH}_4\text{OH})}{V(\text{р-ра})} = \\ &= \sqrt{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,0200} \cdot \frac{0,01}{0,03} = 3,44 \cdot 10^{-4} \text{ М}. \end{aligned}$$

Величина ионного произведения составит:  $\text{ПИ} = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 3,3 \cdot 10^{-4} \cdot (3,3 \cdot 10^{-4})^2 = 3,93 \cdot 10^{-11}$ , что превышает величину  $K_s^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_2)$ , равную  $1,9 \cdot 10^{-13}$ . Следовательно, в данных условиях осадок гидроксида марганца(II) образуется.

### Пример 4

Образуется ли осадок карбоната бария, если к 1,0 л насыщенного раствора хромата бария прибавить 1,06 г карбоната натрия?

*Решение.* В насыщенном растворе хромата бария растворенное вещество диссоциирует на ионы:



Концентрации ионов в насыщенном растворе равна

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt{K_s^\circ(\text{BaCrO}_4)} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-10}} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

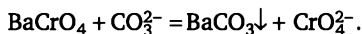
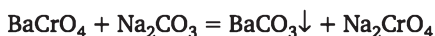
При добавлении  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрация карбонат-ионов становится равной:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{р-ра}) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{1,06}{1,0 \cdot 106} = 0,01 \text{ М.}$$

Произведение концентраций ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  (ионное произведение) равно:

$$\text{ПИ} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,0100 = 1,1 \cdot 10^{-7}.$$

Полученное значение превышает величину  $K_s^\circ(\text{BaCO}_3) = 4,0 \times 10^{-10}$ . Следовательно, часть хромата бария превратится в карбонат бария, выпадающий в осадок:



### 4.3. Вычисление концентрации ионов осадителя в начале и конце осаждения. Зависимость растворимости малорастворимого электролита от концентрации одноименных ионов и постороннего электролита

Выделение осадка при смешивании растворов, содержащих ионы, образующие малорастворимое соединение, начинается, когда произведение концентраций этих ионов (ионное произведение), достигает (а фактически превышает) величину его константы растворимости.

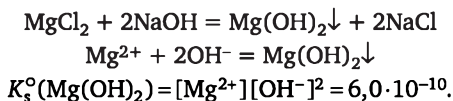
Осадок малорастворимого электролита находится в равновесии с насыщенным раствором этого электролита. При добавлении растворимого сильного электролита, содержащего одноименные ионы, концентрация последних увеличивается. В соответствии с принципом Ле-Шателье растворимость электролита уменьшится, так как в системе начнется процесс связывания добавляемых ионов в малорастворимое соединение.

Осаждение считается полным, если концентрация осаждаемых ионов в растворе понижается до  $1 \cdot 10^{-6}$  М.

### Пример 5

При каких концентрациях гидроксид-ионов и pH раствора начинается и заканчивается осаждение катионов магния гидроксидом натрия из 0,1 М раствора хлорида магния?

*Решение.* Хлорид магния и гидроксид натрия образуют малорастворимый гидроксид магния:



Концентрация катионов магния в исходном растворе  $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1$  М. Осаждение катионов магния в виде гидроксида магния начинается, когда концентрация гидроксид-ионов достигнет величины:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s^\circ(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,75 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,75 \cdot 10^{-5}} = 1,29 \cdot 10^{-10} \text{ М.}$$

Водородный показатель, соответствующий началу осаждения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , равен:  $\text{pH} = -\lg(1,29 \cdot 10^{-10}) = 9,90$ .

Осаждение катионов магния считается полным, когда их концентрация в растворе достигнет значения, равного  $1 \cdot 10^{-6}$  М. Поэтому окончание осаждения катионов магния соответствует концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s^\circ(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}}} = 0,0245 \text{ М.}$$

Концентрация ионов водорода составит:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,0245} = 4,08 \cdot 10^{-13} \text{ М.}$$

Таким образом, полное осаждение ионов  $\text{Mg}^{2+}$  заканчивается при  $\text{pH} = -\lg(4,08 \cdot 10^{-13}) = 12,40$ .

### Пример 6

Во сколько раз понизится растворимость бромида серебра при добавлении к 1,0 л его насыщенного раствора 1,19 г бромида калия?

*Решение.* В насыщенном растворе бромида серебра, не содержащем посторонних электролитов, растворенное вещество диссоциирует, образуя равное число ионов серебра и брома,





Пусть растворимость бромида серебра  $s(\text{AgBr}) = x$  моль/л. Тогда концентрации ионов в насыщенном растворе составит:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = x = \sqrt{K_s^\circ(\text{AgBr})} = \sqrt{5,3 \cdot 10^{-13}} = 7,28 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

Концентрация раствора бромида калия равна:

$$C(\text{KBr}) = \frac{m(\text{KBr})}{V(\text{p-pa}) \cdot M(\text{KBr})} = \frac{1,19}{1 \cdot 119} = 0,01 \text{ М.}$$

Бромид калия полностью диссоциирует на ионы. Поэтому концентрация бромид-ионов, образовавшихся из бромида калия, равна его концентрации. Суммарная концентрация бромид-ионов в растворе составляет:

$$\Sigma[\text{Br}^-] = [\text{Br}^-]_{\text{AgBr}} + [\text{Br}^-]_{\text{KBr}} = [\text{Br}^-]_{\text{AgBr}} + C(\text{KBr}) = 7,28 \cdot 10^{-7} + 1,00 \cdot 10^{-2} \approx 0,01 \text{ М.}$$

Пусть растворимость бромида серебра в растворе, содержащем избыток бромид-ионов, равна  $s(\text{AgBr}) = y$  моль/л. Тогда растворимость бромида серебра численно равна концентрации ионов серебра:

$$[\text{Ag}^+] = y = \frac{K_s^\circ(\text{AgBr})}{[\text{Br}^-]} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ М.}$$

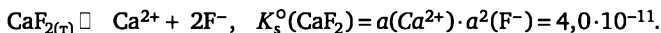
Отношение  $\frac{x}{y} = \frac{7,28 \cdot 10^{-7}}{5,3 \cdot 10^{-11}} = 13\,736$  означает, что при увеличении концентрации одноименных ионов (бромид-ионов) с  $7,28 \cdot 10^{-7}$  М до  $1 \cdot 10^{-2}$  М растворимость бромида серебра уменьшается в 13 736 раз.

### Пример 7

Рассчитайте растворимость  $\text{CaF}_2$  в 0,1 М растворе  $\text{KNO}_3$  (без учета гидролиза соли).

*Решение.* На фоне сильного электролита ( $\text{KNO}_3$ ), не имеющего общих ионов с осадком, для расчета растворимости  $\text{CaF}_2$  необходимо использовать термодинамическую (выраженную через активности ионов) константу растворимости и учитывать ионную силу раствора.

В насыщенном растворе фторида кальция устанавливается гетерогенное равновесие:



Ионная сила раствора определяется ионами  $\text{K}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (C(\text{K}^+) \cdot z^2(\text{K}^+) + C(\text{NO}_3^-) \cdot z^2(\text{NO}_3^-)) = 0,1.$$

Коэффициенты активности ионов осадка в насыщенном растворе при  $I = 0,1$  равны:  $f(\text{Ca}^{2+}) = 0,405$ ;  $f(\text{F}^-) = 0,76$  (справочные данные).

Пусть растворимость  $\text{CaF}_2$  в присутствии  $\text{KNO}_3$  равна  $x$  моль/л. Тогда активности ионов осадка в насыщенном растворе равны:

$$a(\text{Ca}^{2+}) = 0,405x; a(\text{F}^-) = 2x \cdot 0,76 = 1,52x.$$

Из уравнения

$$K_s^\circ(\text{CaF}_2) = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{F}^-) = 0,405x \cdot (1,52x)^2 = 0,936x^3 = 4,0 \cdot 10^{-11}.$$

находим  $x = 3,50 \cdot 10^{-4}$  М. Рассчитанная величина превышает растворимость фторида кальция в воде, равную  $2,15 \cdot 10^{-4}$  М.

#### 4.4. Зависимость растворимости малорастворимого электролита от pH насыщенного раствора

Растворимость осадков, образованных сильными электролитами, с изменением pH среды практически не изменяется. Если осадок образован анионом слабой кислоты или катионом слабого основания, его растворимость в значительной степени определяется кислотностью насыщенного раствора.

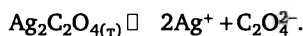
Особенно сильное влияние оказывает изменение кислотности раствора на растворимость осадков, содержащих в составе анионы слабой кислоты или гидроксогруппы.

##### Пример 8

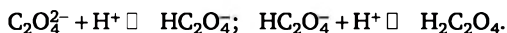
Рассчитайте растворимость осадка  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в насыщенном растворе при pH = 3 без учета ионной силы.  $K_s^\circ(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,0 \cdot 10^{-11}$ .

$$K_{a(1)}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,6 \cdot 10^{-2}; K_{a(2)}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,4 \cdot 10^{-4}.$$

*Решение.* В насыщенном растворе оксалата серебра устанавливается гетерогенное равновесие:



При подкислении насыщенного раствора происходит увеличение растворимости осадка за счет протонирования некоторой части оксалат-ионов:



Уравнение материального баланса для данной системы имеет вид:

$$C_{\text{общ}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

Молярная доля оксалат-ионов в растворе составит:

$$\alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}.$$

Концентрации  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$  и  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  находим из выражений ступенчатых констант кислотности  $K_{a(1)}$  и  $K_{a(2)}$ :

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a(2)}};$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_{a(1)}} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}}.$$

При подстановке этих выражений в уравнение молярной доли оксалат-ионов и небольших преобразований получим:

$$\alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a(1)} \cdot [\text{H}^+] + K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}};$$

$$\alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-4}}{(10^{-3})^2 + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-4}} = 0,346.$$

Пусть растворимость соли в данных условиях будет равна  $s$ , следовательно,  $[\text{Ag}^+] = 2s$  и  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s \cdot \alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ .

Из соотношения  $K_s^o(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 4s^3 \cdot \alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  находим растворимость  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :

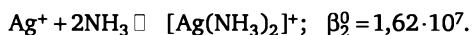
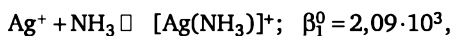
$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s^o(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{4 \cdot \alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}} = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 0,346}} = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

## 4.5. Расчет растворимости малорастворимых электролитов с учетом комплексообразования

### Пример 9

Рассчитайте растворимость  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  в 0,1 М растворе аммиака.  $K_s^o(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8,3 \cdot 10^{-12}$ .

**Решение.** В насыщенном растворе  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  в присутствии аммиака протекают конкурирующие реакции образования аммиачных комплексов. Это приводит к росту растворимости осадка за счет частичного связывания ионов  $\text{Ag}^+$ :



Пусть растворимость карбоната серебра в данных условиях равна  $s$  (моль/л), следовательно,  $[\text{Ag}^+] = 2s \cdot \alpha(\text{Ag}^+)$  и  $[\text{CO}_3^{2-}] = s$ .

Определим молярную долю ионов  $\text{Ag}^+$ , не связанных в аммиачные комплексы:

$$\alpha(\text{Ag}^+) = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

Найдя из выражений ступенчатых констант устойчивости ( $\beta_1^0$  и  $\beta_2^0$ )  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$  и  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ , и подставив их в уравнение для расчета молярной доли ионов  $\text{Ag}^+$ , получим:

$$\alpha(\text{Ag}^+) = \frac{1}{1 + \beta_1^0[\text{NH}_3] + \beta_2^0[\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 0,1 + 1,62 \cdot 10^7 \cdot 0,1^2} = 6,2 \cdot 10^{-6}$$

Анионы соли не участвуют в побочных реакциях, поэтому  $\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = 1$ .

Из уравнения:

$$K_s^{\circ}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = (2s \cdot \alpha)^2 \cdot s = 4s^3 \cdot \alpha^2 = 4s^3 \cdot (6,2 \cdot 10^{-6})^2 = 8,3 \cdot 10^{-12}$$

находим значение растворимости карбоната серебра в данных условиях, равное 0,378 М.

## Задачи к главе 4

1. Вычислите и сравните растворимость солей в воде:  
а) хлорида серебра и хромата серебра; б) сульфата свинца(II) и иодида свинца(II).

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

3. Образуется ли осадок оксалата кальция, если к 250,0 мл насыщенного раствора сульфата кальция добавить 50,0 мл 0,01 М раствора оксалата натрия?

4. При каких значениях pH раствора начинается и заканчивается осаждение катионов меди(II) гидроксидом натрия из 0,1 М раствора хлорида меди(II)?

5. Как изменится растворимость хлорида свинца(II) при добавлении к 1 л его насыщенного раствора 1,75 г хлорида натрия? Задачу решите с учетом ионной силы раствора.

6. Вычислите и сравните растворимости солей: а) карбоната кальция и оксалата кальция; б) иодида серебра и сульфида серебра.

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

8. Смешали равные объемы 0,001 М раствора нитрата свинца(II) и 0,002 М раствора сульфата натрия. Образуется ли осадок сульфата свинца(II)?  $K_s^\circ(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$ .

9. Рассчитайте, во сколько раз растворимость иодида серебра в 0,01 М растворе иодида калия меньше, чем в чистой воде. Задачу решите с учетом ионной силы раствора.

10. При каких значениях pH раствора начнется и закончится осаждение гидроксида железа(III) из 0,10 М раствора нитрата железа(III)?

11. Рассчитайте растворимость хлорида серебра в 0,05 М растворе нитрата калия.

12. Образуется ли осадок CdS, если через раствор, содержащий  $\text{CdCl}_2$  в концентрации 0,001 М, при pH = 1 пропускать сероводород до насыщения ( $C(\text{H}_2\text{S}) = 0,1 \text{ М}$ )?

13. Как изменится растворимость  $\text{AgBr}$  в 0,1 М растворе  $\text{AgNO}_3$  по сравнению с насыщенным водным раствором? Задачу решите с учетом ионной силы раствора.

14. Рассчитайте растворимость  $\text{PbS}$  при pH = 3.  $K_s^\circ(\text{PbS}) = 2,5 \cdot 10^{-27}$ .

15. Вычислите растворимость CdS в растворе, содержащем NaCl в концентрации 0,02 М.

16. Рассчитайте растворимость  $\text{AgSCN}$  при pH = 2.

17. Как изменится растворимость  $\text{PbSO}_4$ , если в 1 л его насыщенного раствора внести 5,627 г нитрата свинца(II)? Задачу решите с учетом ионной силы раствора.

18. Как изменится растворимость  $\text{PbI}_2$  в 0,06 М растворе нитрата лития по сравнению с насыщенным водным раствором?

19. При каких значениях pH раствора начинается и заканчивается осаждение  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из 0,05 М раствора сульфата алюминия?

20. Рассчитайте растворимость  $\text{CaF}_2$  при pH = 3.

21. Во сколько раз изменится растворимость сульфата бария в 0,025 М растворе хлорида бария по сравнению с насыщенным водным раствором? Задачу решите с учетом ионной силы раствора.

22. Сколько граммов оксалата аммония нужно добавить к 1 л 0,1 М раствора хлорида бария для полного осаждения ионов бария? Чему равна растворимость осадка в полученном растворе?  $K_s^\circ(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,1 \cdot 10^{-7}$ .

23. Рассчитайте растворимость  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  в насыщенном растворе, содержащем 0,1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  при  $\text{pH} = 4$  ( $K_s^\circ = 2,5 \cdot 10^{-29}$ ).

24. Вычислите растворимость  $\text{CdS}$  в 0,1 М растворе  $\text{KI}$ .

25. Вычислите растворимость  $\text{ZnS}$  ( $K_s^\circ = 1,6 \cdot 10^{-24}$ ) в 0,1 М  $\text{NaOH}$ .

26. Рассчитайте растворимость  $\text{AlPO}_4$  при  $\text{pH} = 10$ .

## Глава 5

# ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### 5.1. Расчеты в титриметрическом методе анализа

Все расчеты в титриметрическом анализе основаны на законе эквивалентов (см. раздел 1).

#### 5.1.1. Метод прямого титрования

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

$$C_{\text{экв}}(X) \cdot V(X) = C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A),$$

где  $V(X)$  и  $V(A)$  — объемы, а  $C_{\text{экв}}(X)$  и  $C_{\text{экв}}(A)$  — эквивалентные концентрации соответственно растворов определяемого вещества  $X$  и титранта  $A$ .

Масса определяемого вещества рассчитывается из соотношения:

$$\frac{m(X)}{M_{\text{экв}}(X)} = C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A), \quad m(X) = C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A) \cdot M_{\text{экв}}(X),$$

где  $m(X)$  — масса определяемого вещества, г;  $M_{\text{экв}}(X)$  — молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль-экв.

Если аликвотная доля (объем раствора определяемого вещества, взятого для титрования) составляет  $V(X)$ , а объем всего раствора равен  $V_0$ , то:

$$m(X) = C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A) \cdot M_{\text{экв}}(X) \frac{V_0}{V(X)}.$$

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

$$m(X) = \frac{1000 \cdot T(A) \cdot V(A) \cdot M_{\text{экв}}(X)}{V(X) \cdot M_{\text{экв}}(A)}, \quad m(X) = T(A/X) \cdot V(A),$$

где  $M_{\text{экв}}(A)$  — молярная масса эквивалента титранта, г/моль-экв;  $T(A/X)$  — титр по определяемому веществу, г/мл.

### 5.1.2. Метод титрования заместителя

В методе титрования заместителя к определяемому веществу прибавляют избыток реагента, стехиометрически взаимодействующего с определяемым веществом. При этом образуется соединение, называемое *заместителем* (Y), в количестве, эквивалентном содержанию определяемого вещества. Заместитель оттитровывают стандартным раствором и определяют содержание исследуемого вещества. Поскольку число моль-эквивалентов оттитрованного заместителя равно числу моль-эквивалентов взятого для анализа определяемого вещества, то можно записать:

$$C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A) = C_{\text{экв}}(Y) \cdot V(Y) = C_{\text{экв}}(X) \cdot V(X),$$

где  $C_{\text{экв}}(A)$ ,  $C_{\text{экв}}(Y)$ ,  $C_{\text{экв}}(X)$  — молярные концентрации эквивалента (нормальности), моль/л;  $V(A)$ ,  $V(Y)$ ,  $V(X)$  — объемы соответственно титранта, заместителя и определяемого вещества, л.

Масса определяемого вещества рассчитывается из соотношений:

$$C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A) = C_{\text{экв}}(X) \cdot V(X), \quad m(X) = C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A) \cdot M_{\text{экв}}(X).$$

### 5.1.3. Метод обратного титрования

В методе обратного титрования к определяемому веществу добавляют избыточный объем первого титранта  $V(A_1)$  с концентрацией  $C_{\text{экв}}(A_1)$  и оттитровывают его непрореагировавший остаток вторым стандартным раствором с концентрацией  $C_{\text{экв}}(A_2)$ ; объем раствора второго титранта —  $V(A_2)$ . Первый титрант расходуется на реакцию с определяемым веществом и со вторым титрантом:

$$C_{\text{экв}}(A_1) \cdot V(A_1) = C_{\text{экв}}(X) \cdot V(X) + C_{\text{экв}}(A_2) \cdot V(A_2);$$

$$C_{\text{экв}}(A_1) \cdot V(A_1) = m(X)/M_{\text{экв}}(X) + C_{\text{экв}}(A_2) \cdot V(A_2).$$

Масса определяемого вещества рассчитывается из соотношения:

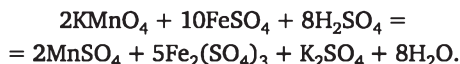
$$m(X) = [C_{\text{экв}}(A_1) \cdot V(A_1) - C_{\text{экв}}(A_2) \cdot V(A_2)] \cdot M_{\text{экв}}(X).$$



### Пример 1

Навеску руды массой 0,1250 г обработали разбавленной серной кислотой. Объем раствора довели до 100 мл. Какова массовая доля железа в руде, если на титрование пробы раствора объемом 10,00 мл израсходовали 14,00 мл 0,0995 н. раствора перманганата калия?

*Решение.* При титровании протекает реакция:



Количество эквивалентов вступившего в реакцию перманганата калия равно числу моль-экв. железа(II) в пробе раствора, взятого на титрование:

$$\frac{m(\text{Fe})}{M_{\text{экв}}(\text{Fe})} = C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4),$$

$$m(\text{Fe}) = C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{экв}}(\text{Fe}).$$

Масса железа в объеме мерной колбы составит:

$$m(\text{Fe}) = \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{пробы})} C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{экв}}(\text{Fe});$$

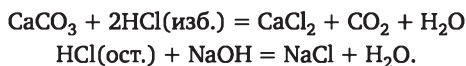
$$m(\text{Fe}) = \frac{100}{10} \cdot 0,0995 \cdot 0,014 \cdot 55,85 = 0,0780 \text{ г},$$

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{навески})} 100 = \frac{0,078 \cdot 100}{0,125} = 62,24 \, \%.$$

### Пример 2

Навеску известняка массой 0,1276 г обработали 40,00 мл 0,1022 н. раствора хлороводородной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 10,50 мл раствора NaOH с титром, равным 0,00404 г/мл. Вычислите массовую долю карбоната кальция в известняке.

*Решение.* При обработке образца известняка хлороводородной кислотой и последующем титровании избытка кислоты стандартным раствором гидроксида натрия протекают реакции:



Число моль-эквивалентов прореагировавшей кислоты равно сумме чисел моль-эквивалентов карбоната кальция и гидроксида натрия:

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M\left(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right)} + C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

$$C(\text{NaOH}) = 1000 \cdot \frac{T(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})},$$

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\frac{1}{2} \text{CaCO}_3)} + 1000 \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})},$$

следовательно:

$$m(\text{CaCO}_3) = \left( C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - 1000 \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} \right) \cdot M(\frac{1}{2} \text{CaCO}_3),$$

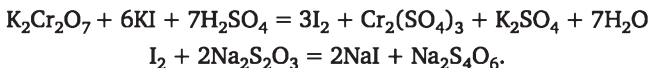
$$m(\text{CaCO}_3) = \left( 0,1022 \cdot 0,040 - \frac{0,00404 \cdot 10,50}{40} \right) \cdot 50 = 0,1514 \text{ г},$$

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

### Пример 3

К навеске дихромата калия массой 0,1275 г добавили избыток иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовали 22,85 мл раствора тиосульфата натрия. Найдите молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия.

*Решение.* В процессе титрования протекают реакции:



Количество израсходованного тиосульфата натрия равно числу моль-эквивалентов прореагировавшего дихромата калия:

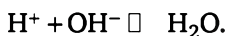
$$\frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)},$$

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0,1275}{49,1 \cdot 0,02285} = 0,1136 \text{ н.}$$

## 5.2. Метод нейтрализации

В основе методов титрования веществ, обладающих кислотно-основными свойствами (кислот, оснований, гидролизующихся солей), лежит реакция нейтрализации:



### 5.2.1. Расчет кривых титрования сильных протолитов

Кривые титрования в методе нейтрализации представляют собой графические зависимости pH титруемого раствора от степени его оттитрованности  $f$  или объема прибавленного титранта  $V(A)$ . Расчет и построение кривых титрования в методе нейтрализации, как и в любом другом методе, основной целью имеет правильный выбор индикатора для установления конечной точки титрования. **Основное требование к выбору индикатора: интервал перехода его окраски должен полностью или частично перекрываться эквивалентным участком (скачком) кривой титрования.** Скачком кривой титрования называется ее участок, соответствующий резкому изменению свойства титруемой системы (pH, редокс потенциала и т. д.) в окрестностях точки эквивалентности. Кроме точки эквивалентности скачок включает точки, соответствующие степени оттитрованности раствора 99,9 и 100,1 %.

**При титровании раствора сильной кислоты HAn** сильным основанием (например,  $H_2SO_4$  титруется стандартным раствором NaOH) или при титровании сильного основания KtOH раствором сильной кислоты (например, KOH титруется стандартным раствором HCl) значения pH образующихся растворов рассчитываются в различные моменты титрования следующим образом:

1) **в начальный момент титрования** в растворе присутствует только разбавленная сильная кислота (основание), которая практически полностью ионизирована, и концентрация ионов водорода (гидроксид-ионов) может быть определена на основании данных о молярных концентрациях раствора кислоты (основания).

Для раствора кислоты HAn:

$$pH = -\lg C(HAn);$$

для раствора основания KtOH:

$$pOH = -\lg C(KtOH), \quad pH = 14 + \lg C(KtOH),$$

где  $C(HAn)$  и  $C(KtOH)$  — молярные концентрации сильных кислоты и основания.

Эквивалентный объем раствора титранта рассчитывается из соотношения:

$$C(HAn) \cdot V(HAn) = C(KtOH) \cdot V_{\text{экв}}(KtOH);$$

2) в *промежуточных точках титрования* при различной степени оттитрованности раствора  $f$  концентрация ионов водорода (гидроксид-ионов) равна концентрации оставшейся в растворе (неоттитрованной) кислоты (основания) с учетом разбавления раствора при титровании.

При титровании раствора сильной кислоты:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg C'(\text{HAn}) = \\ &= -\lg \left( \frac{C(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn}) - C(\text{KtOH}) \cdot V(\text{KtOH})}{V(\text{HAn}) + V(\text{KtOH})} \right), \end{aligned}$$

где

$$V(\text{KtOH}) = V_{\text{экв}}(\text{KtOH}) \cdot f.$$

При титровании раствора сильного основания:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 + \lg C'(\text{KtOH}) = \\ &= 14 + \lg \left( \frac{C(\text{KtOH}) \cdot V(\text{KtOH}) - C(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn})}{V(\text{HAn}) + V(\text{KtOH})} \right), \end{aligned}$$

где  $C'(\text{HAn})$  и  $C'(\text{KtOH})$  — молярные концентрации неоттитрованных (оставшихся) кислоты и основания;  $V(\text{HAn})$  и  $V(\text{KtOH})$  — объемы соответственно кислоты и основания, израсходованных на титрование;

3) в *точке эквивалентности* pH растворов определяется концентрацией ионов водорода, образующихся при диссоциации воды:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{w}};$$

4) *после точки эквивалентности* (для перетитрованных растворов) pH определяется концентрацией избыточного (не вступившего в реакцию с определяемым веществом) титранта. Например, для перетитрованного раствора сильной кислоты концентрацию избыточного сильного основания MOH (титранта) определяем из соотношений:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{C(\text{MOH}) \cdot V(\text{MOH}) - C(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn})}{V(\text{MOH}) + V(\text{HAn})}, \\ \text{pH} &= 14 - \lg \left( \frac{C(\text{KtOH}) \cdot V(\text{KtOH}) - C(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn})}{V(\text{HAn}) + V(\text{KtOH})} \right). \end{aligned}$$

### 5.2.2. Расчет кривых титрования слабых протолитов

*При титровании раствора слабой кислоты HAn* раствором сильного основания MOH (например, раствор HAc титруется стандартным раствором NaOH) или при титровании слабого основания KtOH раствором сильной кислоты (например, NH<sub>4</sub>OH титруется стандартным раствором HCl) значения pH образующихся растворов рассчитываются в различные моменты титрования следующим образом:

1) *в начальный момент титрования* в растворе присутствует только слабая кислота (слабое основание), которая диссоциирует не полностью и поэтому необходимо учитывать данные о константе ее ионизации.

Для раствора слабой кислоты HAn:

$$\text{pH} = 1/2\text{pK}_a(\text{HAn}) - 1/2\lg C(\text{HAn});$$

для раствора слабого основания KtOH:

$$\text{pH} = 14 - 1/2\text{pK}_b(\text{KtOH}) + 1/2\lg C(\text{KtOH}),$$

где  $\text{pK}_a(\text{HAn})$  и  $\text{pK}_b(\text{KtOH})$  — отрицательные логарифмы констант ионизации (кислотности и основности) соответственно слабой кислоты и слабого основания;

2) *в промежуточных точках титрования* при разных значениях степени оттитрованности  $f$  в растворе присутствуют неоттитрованные слабая кислота (слабое основание) и ее соль с концентрацией  $C_c$ , т. е. образуется буферная смесь.

Например, при титровании раствора HAn стандартным раствором MOH образуется кислотная буферная смесь, pH которой равен:

$$\text{pH} = \text{pK}_a(\text{HAn}) - \lg [C(\text{HAn})/C_c],$$

где величина  $C_c$  рассчитывается следующим образом:

$$C_c = \frac{C(\text{MOH}) \cdot V(\text{MOH})}{V(\text{HAn}) + V(\text{MOH})}.$$

Для основной буферной смеси, например, при титровании раствора KtOH стандартным раствором HCl:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b(\text{KtOH}) + \lg [C(\text{KtOH})/C_c],$$

где величина  $C_c$  рассчитывается по уравнению

$$C_c = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{KtOH}) + V(\text{HCl})};$$

3) *в точке эквивалентности* в растворе присутствует гидролизующая соль, и pH такого раствора рассчитывается на основании константы сопряженного основания (кислоты).

Для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:

$$\text{pH} = 7 + 1/2\text{p}K_a(\text{HAn}) + 1/2\lg C_c;$$

для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:

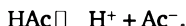
$$\text{pH} = 7 - 1/2\text{p}K_b(\text{KtOH}) - 1/2\lg C_c;$$

4) *после точки эквивалентности* (для перетитрованных растворов) концентрация гидроксид-ионов (ионов водорода) практически равна концентрации избыточного сильного основания (сильной кислоты) и способ расчета pH аналогичен расчету при титровании сильных кислот и оснований.

#### Пример 4

Рассчитайте кривую титрования 10 мл 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (HAc) раствором NaOH той же концентрации. Определите концентрацию ионов водорода и pH при степени оттитрованности раствора  $f$ : 0; 10; 50; 75; 90; 99; 99,9; 100; 100,1; 101 и 110 %.

*Решение.* 1)  $f = 0$  %. До начала титрования в растворе находится только слабая кислота:



Таким образом, pH исходного раствора определяется концентрацией и константой кислотности слабого электролита.

Поскольку  $\frac{C(\text{HAc})}{K_a(\text{HAc})} = \frac{0,1}{1,74 \cdot 10^{-5}} > 100$ , расчет концентрации ионов водорода производим по формуле:

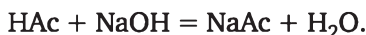
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{HAc}) \cdot C(\text{HAc})} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

$$\text{pH} = -\lg(1,32 \cdot 10^{-3}) = 2,88$$

или

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a(\text{HAc}) - \lg C(\text{HAc}) = \frac{1}{2}(4,76 + 1) = 2,88;$$

2)  $f = 10 \%$ . При добавлении титранта (1 мл) уксусная кислота частично нейтрализуется и в растворе образуется ацетатная буферная смесь ( $\text{HAc} + \text{NaAc}$ ):



Количество внесенного титранта, нейтрализованной кислоты и образовавшейся соли одинаковы:  $n(\text{NaOH}) = n(\text{HAc}) = n(\text{NaAc}) = 1 \cdot 0,1 = 0,1$  ммоль. Количество неоттитрованной кислоты составляет:  $n(\text{HAc})_{\text{(ост.)}} = 10 \cdot 0,1 - 1 \cdot 0,1 = 0,9$  ммоль.

Рассчитаем pH буферного раствора:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a(\text{HAc}) - \lg \frac{C(\text{HAc})}{C(\text{NaAc})} = \text{pK}_a(\text{HAc}) - \lg \frac{n(\text{HAc})}{n(\text{NaAc})} = \\ &= 4,76 - \lg \frac{0,9}{0,1} = 3,80. \end{aligned}$$

При равных концентрациях титруемого вещества и титранта отношение концентраций (или количеств) кислоты и соли можно заменить отношением частей (%) кислоты — неоттитрованной ( $100 - f$ ) и оттитрованной ( $f$ ):

$$\frac{C(\text{HAc})}{C(\text{NaAc})} = \frac{n(\text{HAc})}{n(\text{NaAc})} = \frac{100 - f}{f} = \frac{90}{10} = 9.$$

Аналогичным образом рассчитывают pH титруемого раствора до достижения точки эквивалентности, т. е. при  $0 < f (\%) \leq 99,9$ : 4,73 (50 %); 5,24 (75 %); 5,71 (90 %); 6,75 (99 %); 7,76 (99,9 %);

3) при достижении точки эквивалентности ( $f = 100\%$ ) в растворе находится только соль слабой кислоты, гидролизующаяся по аниону:



С учетом разбавления  $C(\text{NaAc}) = 0,05$  М, а pH раствора в точке эквивалентности равен:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a(\text{HAc}) + \frac{1}{2} \lg C(\text{NaAc}) = 7 + 0,5 \cdot (4,76 + \lg 0,05) = 8,73;$$

4) После точки эквивалентности ( $f > 100 \%$ ) кислотность раствора определяется концентрацией избыточного титранта. Например, если к титруемому раствору добавлено всего 10,01 мл 0,1 М раствора  $\text{NaOH}$  ( $f = 100,1 \%$ ), то его концентрация составит:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{0,01 \cdot 0,1}{10,00 + 10,01} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}; \\ \text{pOH} &= -\lg(5,0 \cdot 10^{-5}) = 4,30; \\ \text{pH} &= 9,70. \end{aligned}$$

При степенях оттитрованности 101 и 110 % pH раствора соответственно равен 10,70 и 11,66.

Скачок кривой титрования соответствует  $\Delta \text{pH} = 9,70 - 7,76 = 1,94$  ед. Подходящим индикатором для определения конечной точки титрования является, например, фенолфталеин, поскольку интервал перехода его окраски (8,2—10,0) практически полностью перекрывается эквивалентным участком кривой.

### Пример 5

Вычислите pH раствора, полученного при смешивании 15 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 М и 20 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты (HAc).  $K_a(\text{HAc}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

*Решение.* При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием образуется соль, количество которой равно количеству нейтрализованной кислоты, а концентрация соли ( $C_c$ ) составит:

$$C_c = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{NaOH}) + V(\text{HAc})} = \frac{15 \cdot 0,1}{15 + 20} = 0,043 \text{ М.}$$

Концентрация неоттитрованной кислоты, которая остается в растворе, равна:

$$\begin{aligned} C'(\text{HAc}) &= \frac{C(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{NaOH}) + V(\text{HAc})} = \\ &= \frac{20 \cdot 0,1 - 15 \cdot 0,1}{35} = 0,014 \text{ М.} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HAc}) - \lg \frac{C(\text{HAc})}{C_c} = 4,76 - \lg \frac{0,5 \cdot 35}{35 \cdot 1,5} = 5,22.$$

### Пример 6

Рассчитайте pH раствора, полученного при добавлении 10 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия к 10 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты;  $K_a(\text{HAc}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{p}K_a(\text{HAc}) = 4,76$ .

*Решение.* К раствору уксусной кислоты добавлено эквивалентное количество гидроксида натрия, т. е. вся кислота переведена в соль. Концентрация соли с учетом разбавления раствора составит:

$$C_c = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{NaOH}) + V(\text{HAc})} = \frac{10 \cdot 0,1}{10 + 10} = 0,05 \text{ М,}$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot \text{p}K_a(\text{HAc}) + 1/2 \lg C_c = 7 + 2,38 + 1/2 \cdot \lg 0,05 = 8,73.$$

Большое значение в аналитической практике имеет анализ карбонатных и фосфатных смесей. При анализе карбонатных смесей широко используется метод кислотно-основного титрования с двумя индикаторами. Возможности метода в основном определяются характером кривых титрования отдельных компонентов.



Анализ кривых титрования NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> раствором сильной кислоты (HCl) показывает, что момент обесцвечивания фенолфталеина соответствует количественному завершению реакций:

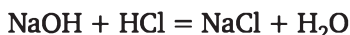


Таким образом, в присутствии фенолфталеина щелочь оттитровывается полностью, а карбонат — до гидрокарбоната, т. е. наполовину.

Если продолжить титрование, добавив к анализируемому раствору индикатор метиловый оранжевый, то к моменту изменения его окраски с желтой на оранжевую гидрокарбонат оттитровывается до угольной кислоты (оттитровывается вторая половина Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):



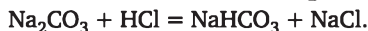
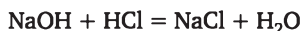
При титровании смеси NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> только с метиловым оранжевым конечная точка титрования (изменение окраски индикатора с желтой на оранжевую) соответствует полному протеканию реакций:



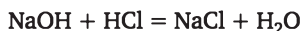
### Пример 7

Навеску гидроксида натрия с примесью карбоната растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл ( $V_k$ ). На титрование 25 мл ( $V_{\text{пр}}$ ) этого раствора в присутствии индикатора фенолфталеина израсходовано 20,00 мл ( $V_1$ ) раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1120 н., а при титровании параллельной пробы в присутствии индикатора метилового оранжевого израсходовано 23,00 мл ( $V_2$ ) раствора этой кислоты. Определите массы NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в смеси.

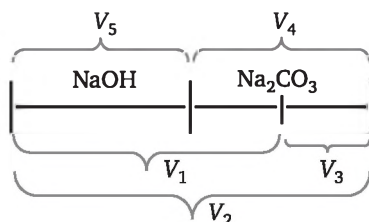
*Решение.* При титровании исследуемого раствора с фенолфталеином полностью оттитровывается гидроксид натрия и половина карбоната натрия (до гидрокарбоната)



С метиловым оранжевым полностью оттитровываются как гидроксид, так и карбонат натрия:



Для расчета объемов титранта ( $V_4$  и  $V_5$ ), израсходованных на раздельное титрование компонентов смеси, воспользуемся следующей схемой:



Из схемы следует, что на титрование половины количества карбоната натрия расходуется объем раствора кислоты, равный  $V_3$ :

$$V_3 = V_2 - V_1 = 23,00 - 20,00 = 3,00 \text{ мл},$$

а на титрование всего карбоната натрия — объем кислоты, равный  $V_4$ :

$$V_4 = 2 \cdot V_3 = 2 \cdot 3,00 = 6,00 \text{ мл}.$$

Расход титранта на реакцию с NaOH соответствует объему, равному  $V_5$ :

$$V_5 = V_1 - V_3 = V_2 - 2V_3 = 17,00 \text{ мл}.$$

Массы компонентов в навеске смеси равны:

$$m(\text{NaOH}) = C(\text{HCl}) \cdot V_5 \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot \frac{V_{\text{К}}}{V_{\text{ПР}}} =$$

$$= 0,1120 \cdot 17 \cdot 10^{-3} \cdot 40 \cdot \frac{250}{25} = 0,7616 \text{ г}.$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot V_4 \cdot 10^{-3} \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot \frac{V_{\text{К}}}{V_{\text{ПР}}} =$$

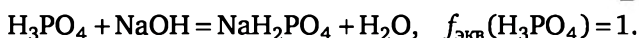
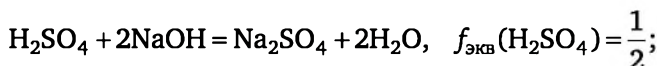
$$= 0,1120 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot 53 \cdot \frac{250}{25} = 0,3562 \text{ г}.$$

Очевидно, массу карбоната натрия также можно рассчитать, исходя из величины объема  $V_3$ . При этом следует учитывать, что  $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$ .

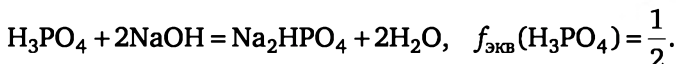
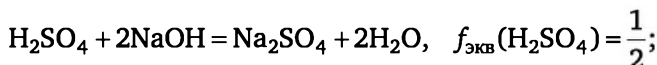
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot V_3 \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{V_{\text{К}}}{V_{\text{ПР}}} =$$

$$= 0,1120 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot 106 \cdot \frac{250}{25} = 0,3562 \text{ г}.$$

Похожий прием с использованием схем применяют при анализе фосфатных смесей и кислотных композиций, содержащих ортофосфорную кислоту. В качестве примера рассмотрим титрование раствора, содержащего ортофосфорную кислоту в паре с сильной кислотой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ ). Следует учитывать, что в присутствии метилового оранжевого сильные кислоты оттитровываются полностью, а  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — как одноосновная:



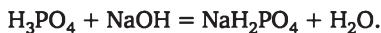
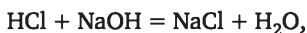
При титровании смеси с фенолфталеином момент перехода окраски индикатора соответствует окончанию реакций:



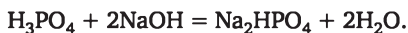
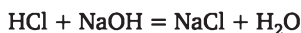
#### Пример 8

Пробу смеси соляной и ортофосфорной кислот объемом 5,00 мл разбавили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали 17,60 мл ( $V_1$ ) 0,1074 н. раствора  $\text{NaOH}$ . При титровании такой же пробы раствора с фенолфталеином израсходовали 31,30 мл ( $V_2$ ) раствора  $\text{NaOH}$ . Какая масса  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  содержится в 100 мл смеси?

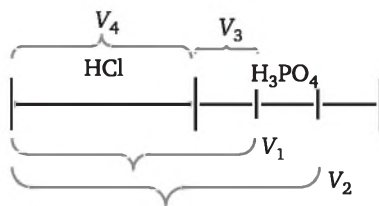
*Решение.* При титровании пробы раствора с метиловым оранжевым соляная кислота оттитровывается полностью, а ортофосфорная — до дигидроортофосфата натрия, т. е. на одну треть:



При титровании параллельной пробы с фенолфталеином полностью оттитровывается  $\text{HCl}$ , а  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — по первой и второй ступеням, т. е. на две трети:



Из схемы определяем объемы титранта, израсходованные на титрование  $\text{HCl}$  ( $V_4$ ) и одной трети  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $V_3$ ):



$$V_3 = V_2 - V_1 = 31,30 - 17,60 = 13,70 \text{ мл},$$

$$V_4 = V_1 - V_3 = 17,60 - 13,70 = 3,90 \text{ мл}.$$

Массы  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в 100 мл анализируемой смеси равны:

$$\begin{aligned} m(\text{HCl}) &= 20 \cdot C(\text{NaOH}) \cdot V_4 \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{HCl}) \frac{V_K}{V_{\text{ПР}}} = \\ &= 20 \cdot 0,1074 \cdot 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot 36,46 \cdot \frac{250}{20} = 3,8179 \text{ г} \approx 3,82 \text{ г}, \\ m(\text{H}_3\text{PO}_4) &= 20 \cdot C(\text{NaOH}) \cdot V_3 \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \frac{V_K}{V_{\text{ПР}}} = \\ &= 20 \cdot 0,1074 \cdot 13,7 \cdot 10^{-3} \cdot 98 \cdot \frac{250}{20} = 36,0488 \text{ г} \approx 36,05 \text{ г}. \end{aligned}$$

### 5.2.3. Индикаторные погрешности кисотно-основного титрования

Расчет кривых титрования необходим для правильного подбора индикаторов. Необходимо, чтобы интервал перехода окраски индикатора полностью или частично совпадал с эквивалентным участком (скачком) кривой титрования.

Систематические погрешности при титровании возникают из-за несовпадения значений  $\text{pH}$  в точке эквивалентности ( $\text{pH}_{\text{ТЭ}}$ ) и конечной точке титрования с данным индикатором ( $\text{pT}_{\text{Инд}}$ )<sup>1</sup>. Практически невозможно подобрать такой индикатор кислотно-основного титрования, значение  $\text{pT}_{\text{Инд}}$  которого точно бы совпадало со значением  $\text{pH}_{\text{ТЭ}}$ , поэтому чаще всего индикатор меняет свою окраску в конечной точке титрования либо до точки эквивалентности, либо после нее.

Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования подразделяют на *водородные (протонные), гидроксидные, кислотные и основные*. Для оценки величины индикаторной погрешности пользуются расчетными методами.

<sup>1</sup>  $\text{pT}_{\text{Инд}}$  — показатель титрования с данным индикатором. Соответствует значению  $\text{pH}$ , при котором происходит наиболее заметное изменение окраски индикатора и прекращается титрование.

Если изменение окраски индикатора происходит до точки эквивалентности, то *раствор недотитрован*, в конечной точке титрования остается некоторое количество неоттитрованного определяемого вещества — *знак индикаторной погрешности отрицательный*.

Если окраска индикатора изменяется после точки эквивалентности, то в конечной точке титрования имеется некоторое избыточное количество титранта — *знак индикаторной ошибки положительный*.

**Водородная погрешность** возникает при наличии избытка ионов водорода в конечной точке титрования: при недотитровании раствора сильной кислоты раствором сильного основания или при перетитровании раствора сильного основания сильной кислотой, если  $pT_{\text{Ind}} < pH_{\text{тэ}}$ :

$$\pm\delta(H^+) = \frac{(V_0 + V_T) \cdot 10^{-pT}}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100, \%$$

В приведенном соотношении  $V_0$  и  $V_T$  — объемы титруемого раствора и титранта (в конечной точке титрования), соответственно;  $C_0$  — концентрация титруемого раствора.

**Гидроксидная погрешность** возникает при наличии избытка гидроксид-ионов в конечной точке титрования: при недотитровании раствора сильного основания раствором сильной кислоты или при перетитровании раствора сильной кислоты раствором сильного основания, если  $pT_{\text{Ind}} > pH_{\text{тэ}}$ :

$$\pm\delta(OH^-) = \frac{(V_0 + V_T) \cdot 10^{pT-14}}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100, \%$$

**Кислотная погрешность** обусловлена наличием неоттитрованной слабой кислоты ( $pK_a$ ) в конечной точке титрования, если  $pT_{\text{Ind}} < pH_{\text{тэ}}$ :

$$-\delta_a = 10^{pK_a - pT} \cdot 100, \%$$

**Основная погрешность** обусловлена наличием некоторого количества неоттитрованного слабого основания ( $pK_b$ ) в конечной точке титрования, если  $pT_{\text{Ind}} > pH_{\text{тэ}}$ :

$$-\delta_b = 10^{pK_b + pT - 14} \cdot 100, \%$$

Кислотная и основная погрешности всегда отрицательны по знаку.

**Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования не должны превышать 0,2 %.**

### Пример 9

Рассчитайте систематическую индикаторную погрешность титрования 0,1 М раствора соляной кислоты и 0,1 М раствора муравьиной кислоты при использовании в качестве титранта 0,1 М раствора гидроксида натрия и индикатора метилового оранжевого ( $pT = 4$ ).

*Решение.* Титрование раствора  $HCl$  заканчивается раньше ( $pT = 4$ ), чем достигнута точка эквивалентности ( $pH_{\text{экв}} = 7$ ), поэтому в растворе остается неоттитрованная сильная кислота и имеет место отрицательная водородная (протонная) погрешность. Поскольку исходные концентрации титруемого вещества и титранта одинаковы, объем раствора титранта в точке эквивалентности равен объему раствора титруемого вещества:

$$\delta(H^+) = \frac{(V_0 + V_T) \cdot 10^{-pT}}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100 = -(2 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \cdot 100) / 0,1 = -0,2 \, \%$$

При титровании муравьиной кислоты ( $pK_a = 3,75$ ) в конечной точке титрования остается неоттитрованная слабая кислота, поэтому в данном случае будет иметь место отрицательная кислотная индикаторная погрешность:

$$\delta_a = -10^{pK_a - pT} \cdot 100 = -10^{-0,25} \cdot 100 = -56 \, \%$$

Очевидно, что метиловый оранжевый не может быть использован для обнаружения конечной точки титрования раствора муравьиной кислоты раствором щелочи.

## Расчетно-графические задания 1—30

Построение кривой титрования производится на миллиметровой бумаге или в графическом редакторе. На графике выделите эквивалентный участок (область скачка), точку эквивалентности, интервалы перехода окраски и значения показателей титрования ( $pT$ ) выбранных индикаторов. Значения  $pT$  индикаторов должны находиться выше и ниже точки эквивалентности. Следует помнить о том, что величина  $pT$  определяется по справочным данным и примерно соответствует середине интервала перехода окраски индикатора.

**1—10.** Рассчитайте и постройте кривую титрования кислоты (1—5) или основания (6—10) раствором гидроксида натрия

(1—5) или раствором хлороводородной кислоты (6—10). Определите концентрацию ионов водорода и pH при степени оттитрованности раствора  $f$ : 0; 10; 50; 75; 90; 99; 99,9; 100 и 100,1; 101 и 110 %. Определите пределы скачка кривой титрования и выберите не менее двух индикаторов для этого титрования, рассчитайте ошибки, возникающие при использовании выбранных индикаторов.

Номер задачи	1	2	3	4	5
Концентрация раствора кислоты, М	0,05 $\text{HNO}_2$	0,08 $\text{HF}$	0,05 $\text{HCOOH}$	0,01 $\text{HCl}$	0,05 $\text{HCl}$
Концентрация раствора $\text{NaOH}$ , М	0,05	0,08	0,05	0,01	0,1
Номер задачи	6	7	8	9	10
Концентрация раствора основания, М	0,01 $\text{NaOH}$	0,1 $\text{NH}_4\text{OH}$	0,1 $\text{NH}_4\text{OH}$	0,05 $\text{KOH}$	0,2 $\text{NH}_4\text{OH}$
Концентрация раствора $\text{HCl}$ , М	0,1	0,05	0,1	0,1	0,1

**11—20.** Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора слабой кислоты (11—15) или слабого основания (16—20) раствором гидроксида калия (11—15) или раствором хлороводородной кислоты (16—20) той же концентрации. Определите концентрацию ионов водорода и pH при степени оттитрованности раствора  $f$ : 0; 10; 50; 75; 90; 99; 99,9; 100 и 100,1; 101 и 110 %. Укажите пределы скачка кривой титрования и выберите не менее двух индикаторов для этого титрования, рассчитайте ошибки, возникающие при использовании выбранных индикаторов.

Номер задачи	11	12	13	14	15
$K_a$ кислоты	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Концентрация раствора кислоты, М	0,08	0,05	0,1	0,06	0,1
Номер задачи	16	17	18	19	20
$K_b$ основания	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Концентрация раствора основания, М	0,05	0,1	0,08	0,06	0,1

**21—30.** Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора слабой кислоты (21—25) или слабого основания (26—30) раствором гидроксида натрия (21—25) или раствором хлорово-

дородной кислоты (26–30) той же концентрации. Определите концентрацию ионов водорода и pH при степени оттитрованности раствора  $f$ : 0; 10; 50; 75; 90; 99; 99,9; 100 и 100,1; 101 и 110 %. Укажите пределы скачка кривой титрования и подберите не менее двух индикаторов для этого титрования, рассчитайте ошибки, возникающие при использовании выбранных индикаторов.

Номер задачи	21	22	23	24	25
$K_a$ кислоты	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Концентрация раствора кислоты, М	0,08	0,1	0,1	0,12	0,06
Номер задачи	26	27	28	29	30
$K_b$ основания	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Концентрация раствора основания, М	0,1	0,08	0,1	0,12	0,06

### Задачи к главе 5

**31.** Навеску  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  массой 0,5378 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора в присутствии индикатора метилового оранжевого израсходовано 24,50 мл раствора хлороводородной кислоты. Вычислите эквивалентную концентрацию раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и молярную концентрацию раствора  $\text{HCl}$ .

**32.** Навеску карбоната натрия массой 0,1054 г обработали 25,00 мл 0,20 М раствора хлороводородной кислоты; остаток кислоты оттитровали 25,40 мл 0,12 М раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю карбоната натрия в образце.

**33.** Из навески карбоната натрия массой 1,1700 г с примесью гидрокарбоната натрия приготовили раствор в мерной колбе на 200 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора в присутствии индикатора фенолфталеина израсходовано 9,80 мл 0,112 н. раствора хлороводородной кислоты. Какой объем хлороводородной кислоты пойдет на титрование той же пробы с метиловым оранжевым? Вычислите массовую долю гидрокарбоната натрия в образце.

**34.** На титрование раствора, содержащего 0,1060 г химически чистого карбоната натрия израсходовано 35,00 мл раство-



ра хлороводородной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Определите нормальность и титр раствора кислоты, а также его титр по карбонату натрия.

**35.** Навеску NaOH массой 0,9356 г, существенно загрязненного карбонатом натрия, растворили в мерной колбе на 200 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 19,00 мл раствора HCl в присутствии индикатора фенолфталеина, а на титрование такой же пробы с индикатором метиловым оранжевым — 23,00 мл. Определите массовые доли NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и инертных примесей в образце, если титр хлороводородной кислоты по гидроксиду натрия равен 0,004515 г/мл.

**36.** Растворением навески  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (буры) массой 0,6227 г приготовили 200 мл раствора; 20,00 мл этого раствора оттитровали 19,50 мл раствора HCl. Определите эквивалентную концентрацию раствора тетрабората натрия и молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты.

**37.** Вычислите величину навески химически чистого карбоната кальция, если после обработки ее 50,00 мл 0,2 М раствора HCl на титрование остатка кислоты израсходовано 10,00 мл раствора NaOH. Установлено, что на титрование 25,00 мл раствора NaOH расходуется 24,00 мл раствора кислоты.

**38.** К раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  добавили 20,00 мл раствора гидроксида натрия с титром, равным 0,008540 г/мл. Кипячением удалили аммиак, а избыток щелочи оттитровали 7,5 мл раствора хлороводородной кислоты с титром, равным 0,005720 г/мл. Вычислите массу сульфата аммония в анализируемом растворе.

**39.** Раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  объемом 25,00 мл поместили в прибор для количественного определения аммонийных солей методом отгонки. После добавления гидроксида натрия и кипячения аммиак отгонялся в 50,00 мл раствора хлороводородной кислоты с титром по хлориду аммония, равным 0,001515 г/мл. Избыток кислоты оттитрован 22,00 мл 0,09782 н. раствора гидроксида натрия. Вычислите массу хлорида аммония в 200 мл этого раствора.

**40.** На титрование раствора, содержащего 0,1849 г технической кальцинированной соды, израсходовано 32,54 мл 0,1019 н. раствора хлороводородной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Определите массовую долю карбоната натрия в образце.

**41—50.** Раствор, в котором может находиться одно из веществ: NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  или одна из смесей: NaOH +

+  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  титруется раствором хлороводородной кислоты с индикатором фенолфталеином. Объем раствора кислоты, израсходованной на титрование с этим индикатором, равен  $V_1$ . Затем к обесцвеченному раствору добавляют индикатор метиловый оранжевый; объем раствора кислоты, израсходованной на титрование с только этим индикатором, равен  $V_2$ . Какое вещество или какая смесь титруются? Какой объем кислоты расходуется на реакцию с определяемым веществом или с каждым компонентом смеси? Найдите массу каждого компонента в смеси или массу отдельного вещества в каждом случае, если эквивалентная концентрация кислоты равна 0,1000 н.

Номер задачи	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
$V_1$ , мл	10,00	5,00	12,00	22,00	—	20,00	34,00	18,00	8,00	—
$V_2$ , мл	15,00	17,00	20,00	—	14,00	20,00	18,00	—	22,00	15,00

51. Навеску азотной кислоты массой 1,0100 г перевели в раствор, содержащий 25,00 мл 0,5020 М раствора гидроксида натрия. Оставшийся после реакции избыток гидроксида натрия оттитровали 10,50 мл 0,1010 М раствора хлороводородной кислоты. Вычислите массовую долю азотной кислоты в растворе.

52. Навеску технического оксида цинка массой 0,4284 г растворили в 15,00 мл раствора  $\text{HCl}$  с титром, равным 0,0365 г/мл. Избыток кислоты оттитровали 25,00 мл 0,2 н. раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислите массу и массовую долю оксида цинка в образце.

53. Навеска кристаллической соды массой 1,1000 г растворена в мерной колбе на 250 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 20,10 мл раствора хлороводородной кислоты с титром по карбонату натрия, равным 0,00530 г/мл. Вычислите массовую долю карбоната натрия в образце.

54. Навеску технического гидроксида натрия массой 2,2306 г растворили в мерной колбе на 250 мл; на титрование 25,00 мл полученного раствора в присутствии индикатора фенолфталеина затратили 22,00 мл 0,2040 н. раствора  $\text{HCl}$ , а при дотитровании раствора в присутствии индикатора метилового оранжевого израсходовали еще 2,40 мл раствора кислоты. Вычислите массовые доли  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в образце.

55. Навеску гидроксида щелочного металла массой 0,4571 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали в среднем 15,62 мл

0,1043 н. раствора HCl. Определите, какое вещество использовали для приготовления раствора: NaOH или KOH?

56. Рассчитайте карбонатную жесткость воды, если при титровании 150 мл этого раствора с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 1,50 мл 0,0950 н. раствора хлороводородной кислоты.

57. Навеску соли аммония массой 1,0264 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглощен 50,00 мл 1,0510 М раствора хлороводородной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 25,00 мл раствора NaOH с титром, равным 0,04200 г/мл. Вычислите массовую долю аммиака в образце.

58. Определите общую кислотность (г/л) белого столового вина в пересчете на винную кислоту ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $f_{\text{экв}} = 1/2$ ), если на титрование 50 мл пробы с индикатором фенолфталеином израсходовали 18,36 мл 0,04042 н. раствора NaOH.

59. К навеске известняка массой 0,1689 г, содержащего кроме карбоната кальция примеси, не реагирующие с кислотой, прибавили 20,00 мл 0,2060 н. раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 5,60 мл раствора гидроксида натрия, 1 мл которого эквивалентен 0,975 мл раствора хлороводородной кислоты. Вычислите массовую долю оксида кальция в известняке.

60. К раствору, содержащему 0,7500 г щавелевой кислоты, добавлено 25,00 мл раствора KOH. Избыток щелочи оттитрован 4,00 мл 0,1250 н. раствора хлороводородной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора гидроксида калия.

61. Навеску известняка массой 1,2587 г поместили в мерную колбу на 250 мл, прибавили 150 мл 0,2054 н. раствора хлороводородной кислоты и довели водой до метки. На титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 11,90 мл раствора NaOH с титром, равным 0,002772 г/мл. Вычислите массовую долю оксида кальция в образце.

62. При производстве экстракционной фосфорной кислоты пробу реакционной смеси объемом 5,00 мл перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавили водой до метки. На титрование 20 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовали 11,63 мл раствора NaOH с  $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,003079$  г/мл, а на титрование параллельной пробы с фенолфталеином — 17,35 мл раствора NaOH. Вычислите концентрации (г/л)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в реакционной смеси.

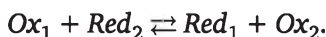
63. Определите массу  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в 500 мл раствора, если на титрование 20,00 мл этого раствора с индикатором фенолфталеином израсходовали 12,38 мл 0,09215 н. раствора  $\text{NaOH}$ .

64. Рассчитайте объемы 0,5477 н. раствора  $\text{NaOH}$ , необходимые для титрования пробы раствора, содержащей 3 ммоль  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 2 ммоль  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  с индикаторами: а) фенолфталеином; б) метиловым оранжевым.

65. Для анализа смеси гидрофосфата и дигидрофосфата натрия, содержащей индифферентные примеси, взяли две навески по 0,2500 г. На титрование первой пробы с индикатором метиловым оранжевым израсходовали 25,60 мл 0,1044 н. раствора  $\text{HCl}$ , а на титрование второй пробы с фенолфталеином — 7,88 мл 0,1196 н. раствора  $\text{NaOH}$ . Определите массовые доли  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в смеси.

### 5.3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)

Данный метод титриметрии основан на протекании окислительно-восстановительной реакции между определяемым веществом и титрантом:



Кривая титрования в методе редоксиметрии соответствует функции  $E = F(V)$ , где  $E$  — потенциал окислительно-восстановительной системы, В;  $V$  — объем рабочего раствора, мл.

Потенциал системы в любой момент титрования до и после точки эквивалентности рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})},$$

где  $E^\circ(\text{Ox} / \text{Red})$  — стандартный потенциал данной окислительно-восстановительной системы, В;  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);  $T$  — температура, К;  $z$  — число электронов, переносимых в полуреакции окисления или восстановления;  $F$  — постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл/моль;  $a(\text{Ox})$ ,  $a(\text{Red})$  — соответственно активности окисленной и восстановленной форм данной пары, моль/л.

При  $T = 298 \text{ К}$  и коэффициентах активности частиц в растворе, близких к единице, уравнение Нернста используют в концентрационной форме:

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

где  $[\text{Ox}]$  и  $[\text{Red}]$  — соответственно концентрации окисленной и восстановленной форм данной редокс-пары, моль/л.

Для фиксирования точки эквивалентности в редоксиметрии используют редокс-индикаторы, изменяющие свою окраску в определенной области значений электродного потенциала ( $\Delta E_{\text{ind}}$ ). Для правильного выбора индикатора предварительно рассчитывают кривую титрования в координатах  $E_{\text{Ox/Red}} - V(\text{A})$  или  $E_{\text{Ox/Red}}$ . Интервал перехода окраски индикатора ( $\Delta E_{\text{ind}}$ ) должен полностью или частично совпадать с эквивалентным участком (скачком) кривой титрования и рассчитывается по формуле:

$$\Delta E_{\text{ind}} = E^\circ \pm \frac{0,059}{z},$$

где  $E^\circ$  — стандартный потенциал редокс-пары индикатора;  $z$  — число электронов в полуреакции  $\text{Ind}_{(\text{Ox})} + ze \rightleftharpoons \text{Ind}_{(\text{Red})}$ .

Следует отметить, что в ряде окислительно-восстановительных методов применяются специфические индикаторы. Так, в перманганатометрии индикатором является сам рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$ , избыточная капля которого окрашивает титруемый раствор в розовый цвет. В иодометрии также используется специфический индикатор — крахмал, образующий с иодом комплекс синего цвета.

В промежуточных точках титрования (до точки эквивалентности) значение потенциала раствора  $E$  удобнее рассчитывать по уравнению Нернста для титруемого вещества ( $\text{Red}_2$ ):

$$E(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) = E^\circ(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_{\text{эKB}}(\text{Ox}_1) \cdot V(\text{Ox}_1)}{C_{\text{эKB}}(\text{Red}_2) \cdot V(\text{Red}_2) - C_{\text{эKB}}(\text{Ox}_1) \cdot V(\text{Ox}_1)}.$$

После точки эквивалентности потенциал системы определяется редокс-парой титранта ( $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ ):

$$E(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1) = E^\circ(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1) + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_{\text{эKB}}(\text{Ox}_1) \cdot V(\text{Ox}_1) - C_{\text{эKB}}(\text{Red}_2) \cdot V(\text{Red}_2)}{C_{\text{эKB}}(\text{Red}_2) \cdot V(\text{Red}_2)}.$$

В точке эквивалентности потенциал рассчитывают следующим образом:

$$E(\text{т.экв.}) = \frac{z_{(1)}E^{\circ}(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1) + z_{(2)}E^{\circ}(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2)}{z_{(1)} + z_{(2)}},$$

где  $z_{(1)}$  и  $z_{(2)}$  — число электронов в полуреакциях с участием соответствующих редокс-пар титранта и титруемого вещества.

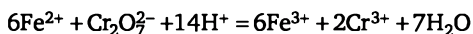
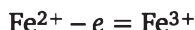
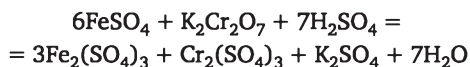
При расчете потенциала раствора в различные моменты титрования полезно помнить *следующие правила*:

- поскольку в уравнение Нернста входит отношение концентраций, в случае равенства нормальностей титруемого раствора и титранта это отношение можно заменить равным по величине отношением объемов оттитрованной и неоттитрованной частей раствора;
- по той же причине можно не учитывать изменение объема раствора при титровании, когда стехиометрические коэффициенты для окисленной и восстановленной форм в каждой из пар одинаковы;
- для простоты расчета можно принять  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л.

#### Пример 10

Рассчитайте потенциал системы при титровании 100 мл 0,1 н. раствора  $\text{FeSO}_4$  раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  той же концентрации в кислой среде ( $\text{pH} = 0$ ) при степенях оттитрованности  $f$ , равных 20, 100 и 105 %.

*Решение.* Титрование протекает в соответствии с уравнением реакции:



в момент, когда добавлено 20 мл рабочего раствора, потенциал системы определяется редокс парой титруемого вещества ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ):

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]};$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{0,1 \cdot (100 - 20)}{120} = 0,0835 \text{ М};$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,1 \cdot 20}{120} = 0,0167 \text{ М}.$$

При равных концентрациях растворов определяемого вещества и титранта отношение концентраций можно заменить отношением объемов:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{20}{80}, \text{ тогда } E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,771 + 0,059 \lg \frac{20}{80} = 0,736 \text{ В.}$$

В точке эквивалентности потенциал системы равен:

$$E = \frac{E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 6 \cdot E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+})}{6+1} = \frac{0,771 + 6 \cdot 1,33}{7} = 1,250 \text{ В.}$$

Потенциал перетитрованного раствора определяется редокс-парой титранта. В момент, когда прибавлено 5 мл избытка раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , потенциал системы составляет:

$$\begin{aligned} E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+}) &= \\ &= E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}; \end{aligned}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 5}{6 \cdot 205} = 0,000406 \text{ М;}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{0,1 \cdot 100}{3 \cdot 205} = 0,0163 \text{ М; } \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,54.$$

При  $\text{pH} = 0$   $[\text{H}^+] = 1 \text{ М;}$

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+}) = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg 1,54 = 1,332 \text{ В.}$$

Константа равновесия окислительно-восстановительной системы определяется из уравнения:

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

где  $n$  — число электронов, переданных восстановителем окислителю. Например,  $n = 6$  при  $z_{(1)} = 2$  и  $z_{(2)} = 3$ ,  $z_{(1)} = 6$  и  $z_{(2)} = 2$ ,  $z_{(1)} = 6$  и  $z_{(2)} = 1$ . Для данной реакции:

$$\lg K = \frac{(1,33 - 0,771) \cdot 6}{0,059} = 56,85;$$

$$K = 10^{56,85} = 7,04 \cdot 10^{56}.$$

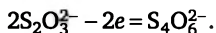
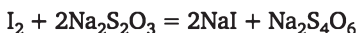
Большое значение константы равновесия свидетельствует о количественном протекании реакции, т. е. о практически полном расходовании реагирующих веществ. Как правило, в титриметрическом анализе используют реакции, для которых  $K \geq 10^8$ .



**Пример 11**

Рассчитайте потенциалы системы при титровании 10 мл 0,1 н. раствора  $I_2$  0,1 н. раствором  $Na_2S_2O_3$  при степени оттитрованности раствора 90 и 110 %.

*Решение.* При титровании в растворе протекает окислительно-восстановительная реакция:



В данном случае стехиометрические коэффициенты для окисленной и восстановленной форм каждой из полуреакций разные, поэтому заменять отношение концентраций отношениями объемов при расчете недопустимо.

В момент, когда добавлено 9 мл раствора титранта, расчет потенциала системы производим по уравнению Нернста для титруемого вещества:

$$E(I_2 / 2I^-) = E^\circ(I_2 / 2I^-) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2}.$$

Молярные концентрации редокс-форм с учетом их факторов эквивалентности и разбавления раствора равны:

$$[I_2] = \frac{0,1 \cdot (10 - 9)}{2 \cdot (10 + 9)} = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ М}; \quad [I^-] = \frac{0,1 \cdot 9}{10 + 9} = 4,74 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$E(I_2 / 2I^-) = 0,536 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,63 \cdot 10^{-3}}{(4,74 \cdot 10^{-2})^2} = 0,538 \text{ В}.$$

В момент, когда раствор иода перетитрован на 1 мл, потенциал системы определяется редокс парой титранта:

$$E(S_4O_6^{2-} / 2S_2O_3^{2-}) = E^\circ(S_4O_6^{2-} / 2S_2O_3^{2-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2};$$

$$[S_4O_6^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 10}{2 \cdot (10 + 11)} = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ М}; \quad [S_2O_3^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 1}{(10 + 11)} = 4,76 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$E(S_4O_6^{2-} / 2S_2O_3^{2-}) = 0,09 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,38 \cdot 10^{-2}}{(4,76 \cdot 10^{-2})^2} = 0,120 \text{ В}.$$

При расчетах по результатам титриметрического анализа методом редоксиметрии следует помнить о том, что молярная масса эквивалента вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, равна  $1/z$  его молярной массы, где  $z$  — число электронов, переносимых в процессе окисления или восстановления данного вещества.



Так, анализ на содержание свинца путем осаждения ионов  $Pb^{2+}$  в виде хромата с последующим его растворением в кислоте и иодометрическим определением проводится в соответствии со схемой:



В этом случае 1 моль ионов  $Pb^{2+}$  эквивалентен 3 моль  $Na_2S_2O_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1$ ), а молярная масса эквивалента свинца равна:  $M(1/3Pb) = 1/3M(Pb) = 69,07$  г/моль.

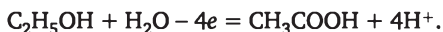
В редоксиметрии используются три способа титрования: прямое, обратное (титрование по остатку) и титрование заместителя.

Приведем пример расчета результатов окислительно-восстановительного титрования.

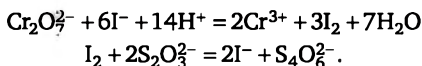
### Пример 12

Для определения содержания этилового спирта в крови пробу объемом 1,00 мл подкислили азотной кислотой и добавили 25,00 мл 0,02 н. раствора  $K_2Cr_2O_7$ . Остаток дихромата калия оттитровали иодометрически, затратив 22,25 мл 0,02 н. раствора  $Na_2S_2O_3$ . Рассчитайте концентрацию  $C_2H_5OH$  в крови (мг/л).

*Решение.* Этанол окисляется дихроматом калия в кислой среде до уксусной кислоты:



Иодометрическое титрование остатка дихромата калия производится методом замещения по реакции:



Количество этилового спирта определяется по данным титрования остатка и в 1 мл пробы крови составляет:

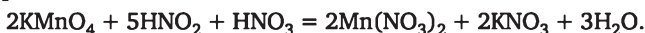
$$\begin{aligned} n_{\text{экв}}(C_2H_5OH) &= C(1/6K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) - C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) = \\ &= 0,02 \cdot 25 - 0,02 \cdot 22,25 = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль-экв.} \end{aligned}$$

Концентрация  $C_2H_5OH$  в 1 л крови равна, мг/л:

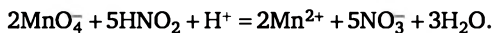
$$\begin{aligned} C(C_2H_5OH) &= n_{\text{экв}}(C_2H_5OH) \cdot M(1/4C_2H_5OH) \cdot 10^3 = \\ &= (5,5 \cdot 10^{-2} \cdot 46 \cdot 10^3) / 4 = 632,5. \end{aligned}$$

### Пример 13

Вычислите константу равновесия окислительно-восстановительной реакции:



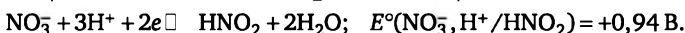
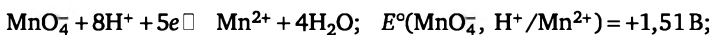
**Решение.** Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



Константа равновесия реакции определяется выражением:

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{NO}_3^-]^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{HNO}_2]^5 [\text{H}^+]}$$

Стандартные электродные потенциалы систем, участвующих в реакции, равны соответственно:



Число электронов  $z_{(1)} = 5$ ,  $z_{(2)} = 2$ . Логарифм константы равновесия равен:

$$\lg K = \frac{z_{(1)} \cdot z_{(2)} (E^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{NO}_3^-, \text{H}^+/\text{HNO}_2))}{0,059},$$

$$\lg K = \frac{5 \cdot 2 (1,51 - 0,94)}{0,059} = 96,61.$$

Константа равновесия равна:  $K = 10^{96,61} = 4,08 \cdot 10^{96}$  (при  $[\text{H}^+] = 1 \text{ М}$ ).

## Задачи к главе 5 (продолжение)

**66.** Приведите уравнение реакции и рассчитайте потенциал в точке эквивалентности при титровании раствора иода раствором тиосульфата натрия.

**67.** Вычислите область скачка и положение точки эквивалентности на кривой титрования 0,1 н. раствора соли железа(II) 0,1 н. раствором соли церия(IV). Выясните, зависит ли величина скачка кривой титрования от начальных концентраций растворов обоих веществ (при условии, что они одинаковые), а также от концентрации  $\text{H}^+$ .

**68.** Титруют 0,15 н. раствор соли железа(II) раствором  $\text{KClO}_3$  той же концентрации при  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л. Напишите уравнение реакции. Сделайте вычисления, аналогичные приведенным в условии к задаче 67, и дайте ответы на те же вопросы.

**69.** Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала 0,1 н. раствора дихромата калия, оттитрованного

раствором сульфата железа(II) той же концентрации на 95 % ( $pH = 0,2$ ).

70. Вычислите область скачка и положение точки эквивалентности на кривой титрования 0,1 н. раствора сульфата железа(II) раствором дихромата калия той же концентрации ( $pH = 0$ ).

71. Рассчитайте значения потенциала системы при недостатке и избытке титранта в 0,2 % при титровании 0,05 н. раствора сульфата железа(II) 0,05 н. раствором дихромата калия ( $pH = 0$ ).

72. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала раствора, полученного при приливании к 10 мл 0,1 н. раствора сульфата железа(II) 9,5 мл 0,1 н. раствора перманганата калия в кислой среде ( $pH = 1$ ).

73. Вычислите значения потенциала растворов с различной кислотностью, принимая отношение  $[Cr_2O_7^{2-}]/[Cr^{3+}]^2 = 1$  при  $pH = 0; 2; 4; 6$ . Как влияет  $pH$  раствора на окислительно-восстановительную способность данной пары?

74. Рассчитайте степень оттитрованности раствора, если 10,0 мл 0,1 н. раствора сульфата железа(II) титровали 0,1 н. раствором  $Ce(SO_4)_2$  при  $pH = 0$  до момента, когда потенциал системы стал равен 0,760 В?

75. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала системы, полученной при приливании к 25 мл 0,1 н. раствора метаарсенита натрия 23 мл 0,1 н. раствора иода. Титрование ведут в присутствии  $NaHCO_3$  ( $pH \approx 8$ ) для связывания выделяющихся ионов водорода.

76. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала раствора, полученного при приливании к 25 мл 0,1 н. раствора сульфата железа(II) 23 мл 0,1 н. раствора перманганата калия ( $pH = 0$ ).

77. Вычислите значение редокс-потенциала раствора, полученного при приливании к 20 мл 0,2 н. раствора перманганата калия 18 мл 0,2 н. раствора сульфата железа(II) ( $pH = 0,5$ ).

78. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в точке эквивалентности при титровании 0,05 н. раствора сульфата железа(II) 0,05 н. раствором перманганата калия ( $pH = 1$ ).

79. Вычислите значения окислительно-восстановительного потенциала 0,1 н. раствора сульфата железа(II), оттитрованно-

го дихроматом калия той же концентрации при  $\text{pH} = 0$  на 85 % и с избытком в 2 %.

**80.** Вычислите значения редокс-потенциала раствора сульфата железа(II), оттитрованного раствором перманганата калия той же концентрации при  $\text{pH} = 0,15$  на 80 % и с избытком в 2 %.

**81.** Вычислите значения окислительно-восстановительного потенциала раствора сульфата железа(II), оттитрованного раствором перманганата калия той же концентрации при  $\text{pH} = 0,3$  на 95 % и с избытком в 1 %.

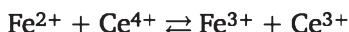
**82.** Вычислите значения потенциала растворов с различной кислотностью, принимая отношение  $[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn}^{2+}] = 1$  и  $\text{pH} = 0; 2; 4; 5$ . Как влияет  $\text{pH}$  среды на окислительно-восстановительную способность данной пары?

**83.** Вычислите значения окислительно-восстановительного потенциала в процессе титрования 0,05 н. раствора иода 0,05 н. раствором тиосульфата натрия при недостатке и избытке последнего в 0,1 %.

**84.** Вычислите значение редокс-потенциала раствора, полученного при приливании к 20 мл 0,1 н. раствора хлорида олова(II) 18 мл 0,1 н. раствора хлорида железа(III).

**85.** Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала системы, полученной при приливании к 15 мл 0,10 н. раствора сульфита натрия 14 мл 0,10 н. раствора иода ( $\text{pH} = 0,3$ ).

**86.** Рассчитайте значение константы равновесия реакции:

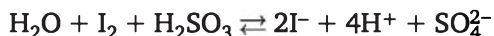


и сделайте вывод о возможности использования данной реакции для количественных определений.

**87.** Рассчитайте пределы скачка титрования и потенциал в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора хлорида олова(II) раствором бромата калия той же концентрации в солянокислой среде ( $\text{pH} = 0$ ).

**88.** Вычислите окислительно-восстановительный потенциал раствора, содержащего 0,25 моль/л  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,3 моль/л  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и 0,5 моль/л  $\text{H}^+$ .

**89.** В каком направлении протекает реакция:



в стандартных условиях? Каким приемом можно изменить направление ее протекания? Ответ подтвердите расчетом, приняв  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_3^{2-}] = 1$ .

90. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы, если к 0,1 н раствору нитрита калия добавлено 80 % от эквивалентного количества 0,1 н. раствора перманганата калия, подкисленного до  $\text{pH} = 0$ .

91. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора перманганата калия 0,1 н. раствором нитрита калия в кислой среде.

92. Вычислите потенциал в точке эквивалентности при титровании 0,05 н. раствора щавелевой кислоты 0,05 н. раствором перманганата калия в кислой среде.

93. Чему равна константа равновесия процесса окисления пероксида водорода перманганатом калия в растворе с  $\text{pH} = 0$ ? Позволяет ли величина константы равновесия использовать эту реакцию для аналитических целей?

94. Вычислите константу равновесия реакции взаимодействия сероводорода с иодом и реакции окисления нитрита калия раствором дихромата калия в кислой среде с  $\text{pH} = 0$ .

95. Чему равна степень оттитрованности раствора, если 10,0 мл 0,05 н. раствора сульфата железа(II) титровали 0,05 н. раствором дихромата калия ( $\text{pH} = 0$ ) до момента, когда потенциал системы стал равен 0,793 В?

96. Сколько миллилитров 3,5%-ного раствора перманганата калия ( $\rho = 1,022$  г/мл) нужно взять, чтобы после разбавления до 6 л получить раствор с титром 0,005761 г/мл? Чему равен титр полученного раствора по щавелевой кислоте?

97. Для определения аскорбиновой кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) во фруктовом сиропе взяли пробу его объемом 100,0 мл и прибавили 25,00 мл 0,100 н. раствора иода. Остаток иода оттитровали 20,50 мл 0,0500 н. раствора тиосульфата натрия в уксуснокислой среде в присутствии крахмала. Вычислите концентрацию аскорбиновой кислоты в сиропе (мг/мл), если она окисляется иодом по реакции:



98. К подкисленному раствору пероксида водорода прибавили избыток иодида калия и несколько капель раствора соли

молибдена(VI) в качестве катализатора. Выделившийся иод оттитровали 22,40 мл 0,1010 М раствора тиосульфата натрия. Какая масса  $\text{H}_2\text{O}_2$  содержалась в растворе?

**99.** Навеска 0,2645 г руды, содержащей  $\text{MnO}_2$ , обработана избытком смеси  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Было взято 25,00 мл 0,2500 н.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и на титрование не вступившего в реакцию ее остатка израсходовано 20,00 мл 0,2000 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Найдите массовую долю марганца в руде.

**100.** Навеску 2,0000 г руды растворили в кислоте, после чего имевшийся в ней хром окислили действием  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  до дихромат-ионов. После разрушения избытка  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  кипячением раствор был перенесен в мерную колбу вместимостью 100 мл и после охлаждения разбавлен до метки. Для определения хрома 20,00 мл полученного раствора обработали 25,00 мл раствора  $\text{FeSO}_4$ . На титрование остатка  $\text{FeSO}_4$  израсходовано 15,00 мл 0,04500 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Найдите массовую долю хрома в руде, если известно, что на 25,00 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  расходуется 35,00 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ .

**101.** Раствор, содержащий смесь  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавили водой до метки. Две аликвоты полученного раствора (по 20 мл) оттитровали иодометрически. На титрование первой пробы израсходовали 19,45 мл 0,0200 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , что соответствует суммарному содержанию Fe и Cr. Ко второй пробе добавили пирофосфат натрия для связывания ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в комплекс, и на ее титрование затратили 12,20 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  той же концентрации. Определите массу железа и хрома в растворе.

**102.** К 20,00 мл раствора бромата калия прибавлена концентрированная соляная кислота до сильноокислой реакции и 5 г кристаллического иодида калия. Выделившийся при этом иод оттитровали 15,50 мл 0,04988 н. раствора тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Вычислите нормальность раствора бромата калия и его титр.

**103.** Какую навеску  $\text{KMnO}_4$  необходимо взять для приготовления 500 мл 0,05 н. раствора, используемого для титрования при  $\text{pH} = 6,5$ ? Определите титр этого раствора по сульфиту натрия.

**104.** Какую массу  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для определения методом отдельных навесок концентрации приблизительно-

но 0,05 н. раствора перманганата калия, чтобы на титрование расходовалось не более 25,00 мл этого раствора?

**105.** Для определения содержания формальдегида ( $\text{HCHO}$ ) навеску технического препарата массой 0,2879 г растворили в воде, добавили  $\text{NaOH}$  и 50,00 мл 0,1004 н. раствора иода:



После подкисления раствора на титрование избытка иода затрачено 15,20 мл раствора тиосульфата натрия с титром, равным 0,01600 г/мл. Вычислите массовую долю (%) формальдегида в препарате.

**106.** Какую навеску  $\text{KMnO}_4$  необходимо взять для приготовления 1,5 л раствора с  $T(\text{KMnO}_4 / \text{NO}_2^-)$ , равным 0,001150 г/мл?

**107.** На титрование 20,00 мл раствора сульфата железа(II) расходует 25,00 мл раствора дихромата калия, титр которого по железу равен 0,002793 г/мл. Рассчитайте нормальность раствора сульфата железа(II).

**108.** Навеску пергидроля массой 1,2478 г перенесли в мерную колбу объемом 250 мл. На титрование 25 мл полученного раствора затратили в среднем 17,32 мл 0,1234 н. раствора перманганата калия. Определите массовую долю  $\text{H}_2\text{O}_2$  в препарате.

**109.** К 10,00 мл 0,04769 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  добавлено избыточное количество серной кислоты и иодида калия. На титрование выделившегося иода затрачено 10,50 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте нормальность и титр раствора тиосульфата натрия.

**110.** На титрование 25,00 мл раствора, приготовленного растворением 2,9025 г стандартного образца сплава в объеме 250 мл, израсходовано 23,60 мл раствора перманганата калия. Рассчитайте  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$ , если известно, что стандартный образец содержал 19 % железа.

**111.** Навеску технического фенола массой 0,4156 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл и объем довели до метки. К 20,00 мл полученного раствора добавили 30,00 мл 0,09815 н. раствора бромат-бромид калия<sup>1</sup>. По окончании реакции бромирования в раствор внесли избыток  $\text{KI}$ , а выделившийся иод оттитровали, затратив 8,95 мл 0,1049 н.

---

<sup>1</sup> Бромат-бромидный раствор (нейтральный раствор, содержащий  $\text{KBrO}_3$  указанной концентрации и примерно пятикратный избыток  $\text{KBr}$ ) используется в количественном анализе органических соединений, при подкислении является источником брома;  $C_{\text{экв}}(\text{KBrO}_3) = C_{\text{экв}}(\text{Br}_2)$ .



раствора тиосульфата натрия. Определите массовую долю (%) фенола в техническом образце, если его взаимодействие с бромом осуществляется по реакции:



**112.** Рассчитайте, какие минимальные количества KI и  $\text{KIO}_3$  необходимо взять для иодометрического определения концентрации приблизительно 0,1 н. раствора соляной кислоты, если для титрования взято 10,00 мл раствора HCl.

**113.** Навеску  $\text{CaCO}_3$ , равную 0,2000 г, растворили в соляной кислоте и кальций осадили 50,00 мл 0,1000 н. раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Полученный осадок отделили от раствора фильтрованием. На титрование фильтрата израсходовали 23,80 мл 0,05000 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитайте массовую долю  $\text{CaCO}_3$  в исследуемом образце.

**114.** Навеску образца, содержащего 1,6900 г  $\text{NaNO}_2$ , растворили в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 20 мл этого раствора прилили 30,00 мл подкисленного 0,1000 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Остаток  $\text{KMnO}_4$  оттитровали 10,00 мл 0,2000 н. раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Рассчитайте массовую долю  $\text{NaNO}_2$  в образце.

**115.** Серу в сульфиде марганца определили следующим образом. Сульфид марганца массой 0,0712 г разлагали соляной кислотой. Выделяющийся при этом сероводород пропускали через склянку с 50,00 мл 0,04976 н. раствора иода. Какова массовая доля сульфид-иона в образце, если на титрование остатка иода израсходовано 21,50 мл 0,04938 н. раствора тиосульфата натрия?

**116.** Навеску медного сплава массой 0,5026 г перевели в раствор, объем которого составил 200 мл. К 15,00 мл полученного раствора добавлен избыток иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовали 3,50 мл раствора тиосульфата натрия с титром по меди 0,006350 г/мл. Рассчитайте массовую долю меди в сплаве.

**117.** Для иодометрического определения хлорида бария навеску  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , равную 2,7012 г, растворили в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 20,00 мл раствора добавили 50,00 мл 0,07030 н. раствора хромата калия. После выпадения осадка  $\text{BaCrO}_4$  к слабощелочному раствору добавили избыток иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовали 26,60 мл 0,04987 н. раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в образце.



**118.** К раствору арсенита натрия добавили  $\text{NaHCO}_3$  до  $\text{pH} = 8$  и 25,00 мл 0,05014 н. раствора иода. Остаток иода после тщательного перемешивания оттитровали 10,20 мл 0,04992 н. раствора тиосульфата натрия. Какая масса мышьяка находилась в исследуемом растворе?

**119.** Навеску щавелевой кислоты 1,2607 г с неизвестным содержанием кристаллизационной воды растворили в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора израсходовали 50,22 мл 0,04977 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Какова формула кристаллогидрата щавелевой кислоты?

**120.** В смеси  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  определяли содержание  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Для этого приготовили раствор, в 200 мл которого содержалось 2,7040 г исследуемого препарата. На титрование иода, выделившегося при обработке 20,00 мл 0,05011 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  избытком иодида калия, израсходовали 18,50 мл исследуемого раствора. Рассчитайте процентный состав смеси.

**121.** Навеску чугуна 0,2981 г растворили в смеси серной, азотной и фосфорной кислот. Действием персульфата аммония ионы  $\text{Mn}^{2+}$  перевели в марганцовую кислоту, которую оттитровывали 3,50 мл 0,0500 н. раствора арсенита натрия. Какова массовая доля марганца в чугуне?

**122.** Для определения содержания примеси  $\text{FeCl}_3$  в образце хлорида железа(II) навеску препарата массой 1,5695 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На 50,00 мл этого раствора подействовали раствором  $\text{SnCl}_2$ , избыток которого удалили добавлением хлорида ртути(II). На титрование фильтра израсходовали 45,00 мл 0,04897 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . На титрование других 50,00 мл исходного раствора израсходовали 41,00 мл 0,04897 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитайте, сколько процентов  $\text{FeCl}_3$  содержится в образце соли.

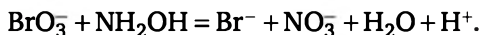
**123.** На титрование иода, выделившегося при обработке навески белильной извести иодидом калия, затратили 30,00 мл 0,08976 н. раствора тиосульфата натрия. Определите титр тиосульфата натрия по хлору и массу активного хлора ( $\text{Cl}$ ) в навеске.

**124.** На титрование 100 мл воды затрачено 2,2 мл 0,0098 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Чему равна перманганатная окисляемость<sup>1</sup> воды в пересчете на атомарный кислород?

---

<sup>1</sup> Окисляемостью воды называется масса окислителя или эквивалентная ему масса атомарного кислорода ( $\text{O}$ ), расходуемая на окисление содержащихся в ней примесей. Окисляемость выражают как в миллиграммах окислителя ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.), так и в миллиграммах атомарного кислорода, расходуемых на окисление примесей в 1 л воды.

**125.** К 25,00 мл раствора солянокислого гидроксилamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ,  $f_{\text{экв}} = 1/6$ ) добавили 25,00 мл 0,1012 н. раствора бромата калия:



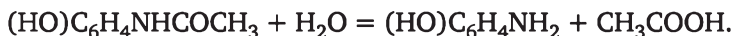
После добавления раствора KI избыток бромата калия иодометрически оттитровали, затратив 15,00 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с титром, равным 0,01157 г/мл. Определите концентрацию гидроксилamina (г/л) в растворе.

**126.** Содержание кальция в растворе может быть определено перманганатометрически путем осаждения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в виде оксалата, последующем растворении  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в соляной кислоте и титровании щавелевой кислоты раствором  $\text{KMnO}_4$ . Сколько нужно взять перманганата калия, содержащего 95,78 % чистого вещества, для приготовления 8 л раствора, каждый миллилитр которого соответствовал бы 0,01 г карбоната кальция?

**127.** Навеску смеси массой 0,1786 г, содержащей  $\text{MgO}_2$ , обработали разбавленной серной кислотой, выделившийся пероксид водорода оттитровали 17,95 мл 0,1116 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/5$ ). Вычислите массовую долю пероксида магния в смеси.

**128.** Навеску медицинского препарата, содержащего кофеин ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ ,  $f_{\text{экв}} = 1/4$ ), массой 0,1195 г растворили в 10 мл воды в мерной колбе вместимостью 50 мл, добавили 2 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 15,00 мл 0,1000 н. раствора  $\text{I}_2$ ; объем раствора довели до метки. После отделения осадка периодида кофеина ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HI}\cdot\text{I}_4$ ) на титрование 25,00 мл фильтрата израсходовали 2,72 мл 0,09976 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Определите содержание кофеина в препарате и титр раствора иода по кофеину.

**129.** Навеску препарата, содержащего парацетамол ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ ), массой 0,2653 г обработали при нагревании разбавленной соляной кислотой, при этом парацетамол количественно перевели в *n*-аминофенол:



Образовавшийся *n*-аминофенол оттитровали 14,45 мл 0,1039 М раствора  $\text{NaNO}_2$ . Рассчитайте массовую долю парацетамола в препарате, если определяемое вещество и титрант взаимодействуют в молярном отношении 1:1.

**130.** Из 3,5488 г сплава, содержащего свинец, последний рядом операций перевели в  $\text{PbCrO}_4$ . Действием на этот осадок кислоты и  $\text{KI}$  был выделен иод, на титрование которого затрачено 10,20 мл 0,1631 н. раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте содержание свинца в сплаве.

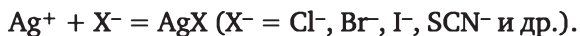
**131.** Навеску растительного масла массой 0,1428 г растворили в хлороформе и добавили 25,00 мл спиртового раствора иода. По окончании реакции остаток иода оттитровали 8,40 мл 0,09985 н. раствора тиосульфата натрия. Вычислите иодное число<sup>1</sup> образца, если 25,00 мл раствора  $\text{I}_2$  эквивалентны 20,90 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**132.** Определите процентное содержание  $\text{SO}_2$  в бисульфитном варочном растворе ( $\rho = 1$  г/мл), используемом при производстве целлюлозы, если его аликвоту 10 мл разбавили в мерной колбе объемом 250 мл. На 15 мл полученного раствора подействовали 25,00 мл 0,09768 н. раствора иода, избыток которого оттитровали 16,50 мл 0,09888 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

## 5.4. Осадительное и комплексометрическое титрование

**Осадительное титрование** (титрование по методу осаждения) основано на использовании реакций образования труднорастворимых соединений. Методов осадительного титрования сравнительно мало, поскольку лишь немногие осадки удовлетворяют основному требованию, предъявляемому к реакциям в титриметрии — стехиометричности. Этому требованию соответствуют осадки галогенидов серебра, полученные в определенных условиях, осадки некоторых соединений ртути(I), свинца(II), цинка и др.

Наибольшее практическое значение имеют методы осаждения малорастворимых соединений серебра, протекающего по схеме:



Титрование растворами нитрата серебра называется аргентометрией, растворами нитрата ртути(I) — меркурометрией.

**Кривые титрования по методу осаждения** выражают изменение концентрации осаждаемых ионов в ходе титрования и представляют собой графические зависимости, построенные

---

<sup>1</sup> Иодное число характеризует наличие в жирах ненасыщенных жирных кислот и равно массе  $\text{I}_2$  (г), который поглощается 100 г жира.

в координатах  $pX - V(A)$  или  $pX - f$ . В данном случае  $pX = -\lg C$ , где  $C$  — концентрация определяемых ионов или ионов осадителя. Значения  $pX$  анализируемых растворов хорошо растворимых электролитов ( $NaBr$ ,  $KCl$ ,  $NH_4CNS$  и др.) определяются только концентрацией осаждаемых ионов. Например, для 0,01 н. (0,01 М) раствора  $NaCl$ :

$$pCl = -\lg[Cl^-] = -\lg 0,01 = 2.$$

Рассмотрим пример расчета кривой титрования при осаждении бромид-ионов раствором нитрата серебра.

#### Пример 14

Рассчитайте и постройте кривую титрования 10,00 мл 0,1 М раствора  $KBr$  0,1 М раствором  $AgNO_3$  при степени оттитрованности раствора  $f$ : 0; 10; 50; 75; 90; 99; 99,9; 100 и 100,1; 101 и 110 %.  $K_s^\circ(AgBr) = 5,3 \cdot 10^{-13}$ .

*Решение.* При титровании раствора бромида калия протекает реакция:



концентрация бромид-ионов уменьшается за счет их связывания в малорастворимое соединение и разбавления раствора при титровании. В общем случае, до точки эквивалентности концентрация бромид-ионов рассчитывается по формуле:

$$[Br^-] = \frac{C(KBr) \cdot V(KBr) - C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3)}{V(KBr) + V(AgNO_3)},$$

при этом не учитывается концентрация бромид-ионов, образовавшихся при диссоциации малорастворимой соли.

При равных концентрациях титруемого вещества и титранта, когда  $C(KBr) = C(AgNO_3) = C_0$ , для расчета используем уравнение:

$$[Br^-] = C_0 \cdot \frac{V(KBr) - V(AgNO_3)}{V(KBr) + V(AgNO_3)},$$

Например, при  $f = 10\%$   $V(AgNO_3) = 1,00$  мл, а концентрация  $Br^-$ -ионов в насыщенном растворе бромида серебра составит:

$$[Br^-] = 0,1 \cdot \frac{10,00 - 1,00}{10,00 + 1,00} = 0,082 \text{ М},$$

а величина  $pBr = -\lg[Br^-] = -\lg 0,082 = 1,09$ .

Концентрацию ионов  $Ag^+$  находим из выражения  $K_s^\circ(AgBr)$ :

$$[Ag^+] = \frac{K_s^\circ(AgBr)}{[Br^-]} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{0,082} = 6,5 \cdot 10^{-12} \text{ М},$$

$$pAg = -\lg(Ag^+) = -\lg(6,5 \cdot 10^{-12}) = 11,19.$$

Аналогичным образом рассчитывают значения  $pBr$  и  $pAg$  при  $f = 50; 75; 90; 99$  и  $99,9\%$ . В точке эквивалентности ( $f = 100\%$ ) концентрации ионов  $Br^-$  и  $Ag^+$  равны и определяются растворимостью осадка:

$$[Ag^+] = [Br^-] = s = \sqrt{K_s^{\circ}(AgBr)} = \sqrt{5,3 \cdot 10^{-13}} = 7,3 \cdot 10^{-7} \text{ М},$$

$$pAg = pBr = -\lg(7,3 \cdot 10^{-7}) = 6,14.$$

Для перетитрованного ( $f > 100\%$ ) раствора  $KBr$  концентрацию избыточных ионов  $Ag^+$  рассчитывают по формуле:

$$[Ag^+] = C_0 \cdot \frac{V(AgNO_3) - V(KBr)}{V(KBr) + V(AgNO_3)}.$$

Если, например, объем добавленного раствора титранта равен  $10,01$  мл ( $f = 100,1\%$ ), то концентрация ионов  $Ag^+$  составит:

$$[Ag^+] = 0,1 \cdot \frac{10,01 - 10,00}{10,00 + 10,01} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ М},$$

а величина  $pAg = -\lg(5,0 \cdot 10^{-5}) = 4,30$ .

Рассчитаем значения  $[Br^-]$  и  $pBr$ :

$$[Br^-] = \frac{K_s^{\circ}(AgBr)}{[Ag^+]} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{5,0 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ М},$$

$$pBr = -\lg[Br^-] = -\lg(1,1 \cdot 10^{-8}) = 7,96.$$

Результаты расчета значений  $pAg$  и  $pBr$ , соответствующих другим объемам добавленного титранта, приведены в таблице.

$f, \%$	$V(AgNO_3), \text{ мл}$	$[Br^-], \text{ М}$	$[Ag^+], \text{ М}$	$pBr$	$pAg$
0	0,00	0,1	—	1,00	—
10	1,00	0,082	$6,5 \cdot 10^{-12}$	1,09	11,19
50	5,00	0,033	$1,6 \cdot 10^{-11}$	1,48	10,79
75	7,50	0,014	$3,8 \cdot 10^{-11}$	1,85	10,42
90	9,00	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	2,28	10,00
99	9,90	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	3,30	8,96
99,9	9,99	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	4,30	7,96
100	10,00	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	6,14	6,14
100,1	10,01	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	7,96	4,30
101	10,10	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	8,96	3,30
110	11,00	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	9,96	2,32

Построенная по данным таблицы кривая титрования представляет собой S-образную зависимость, симметричную относительно точки эквивалентности. При титровании раствора с погрешностью 0,01 мл скачок титрования равен 3,66 ед. рВг или рAg (7,96–4,30).

Величина скачка кривой титрования тем больше, чем меньше величина  $K_s^\circ$  образующегося малорастворимого соединения и чем выше концентрации титруемого раствора и титранта. Например, при титровании 0,1 М раствора KI раствором  $\text{AgNO}_3$  той же концентрации ( $K_s^\circ(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ) область эквивалентности (скачка) уже соответствует 7,48 ед. рI. Как правило, при титровании электролитов, образующих осадок с  $K_s^\circ > 10^{-10}$ , скачки кривых титрования настолько малы, что фиксация точки эквивалентности практически невозможна.

---

В расчетах по результатам осадительного титрования находят число моль-эквивалентов определяемого компонента X и его массу:

$$n_{\text{экв}}(X) = C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A); \quad m(X) = C_{\text{экв}}(A) \cdot V(A) \cdot M_{\text{экв}}(X).$$

**Комплексонометрическим** называют титрование растворами комплексонов. *Комплексоны* — это органические соединения, производные аминополикарбоновых кислот. Комплексоном I называют нитрилотриуксусную кислоту  $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ , комплексоном II (ЭДТУ) — этилендиаминтетрауксусную кислоту  $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ , или  $\text{H}_4\text{Y}$ .

Наибольшее практическое значение имеет титрование раствором двуназатриевой соли ЭДТУ — комплексона III (равноценные названия: трилон Б, ЭДТА). В уравнениях реакций титрования комплексон III обозначают как  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ .

Комплексоны имеют в своем составе карбоксильные группы и являются кислотами, способными к солеобразованию, и аминный азот, с помощью которых образуют комплексные соединения с катионами металлов. Комплексоны легко очищаются, могут долго храниться, количественно, стехиометрично и быстро взаимодействуют с катионами большинства металлов, образуя устойчивые, растворимые в воде комплексы состава 1:1.

В расчетах по результатам комплексонометрического титрования удобнее находить число моль (а не число моль-эквивалентов) определяемого компонента X, поскольку в реакции титрования образуются комплексы состава  $M : L = 1:1$ .

В методе прямого титрования массу определяемых ионов X (катионов) вычисляют по формуле:

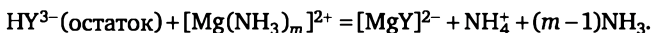
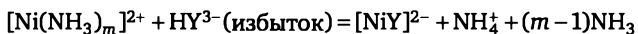
$$m(X) = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M(X).$$

При использовании метода обратного титрования (титрования по остатку) количество трилона Б (комплексона III), затраченного на взаимодействие с определяемым катионом, вычисляют как разность между количеством трилона Б, добавленного к определяемому веществу, и количеством трилона Б, не вступившего в реакцию.

#### Пример 15

К 10,0 мл раствора  $\text{NiCl}_2$  добавили дистиллированную воду, аммиачный буферный раствор и 20,0 мл 0,01085 М раствора трилона Б. Остаток комплексона оттитровали 0,01292 М раствором  $\text{MgCl}_2$ , на титрование израсходовали 5,47 мл раствора. Рассчитайте исходную концентрацию раствора  $\text{NiCl}_2$ .

*Решение.* При титровании протекают реакции:



Рассчитаем количество ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в титруемом растворе:

$$n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) - \\ - C(\text{MgCl}_2) \cdot V(\text{MgCl}_2),$$

где  $n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$  – количество вещества комплексона, вступившего в реакцию с ионами  $\text{Ni}^{2+}$ .

Следовательно,

$$n(\text{Ni}^{2+}) = 0,01085 \cdot 0,020 - 0,01292 \cdot 0,0547 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

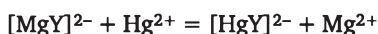
$$n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{NiCl}_2);$$

$$C(\text{NiCl}_2) = n(\text{NiCl}_2)/V(\text{раствора}) = 1,5 \cdot 10^{-4}/(1,0 \cdot 10^{-2}) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

При заместительном комплексонометрическом титровании по объему раствора трилона Б, затраченному на титрование заместителя и его молярности определяют количество заместителя, которое равно количеству определяемых катионов.

#### Пример 16

К 20,0 мл раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  добавили избыток стандартного раствора  $\text{Na}_2[\text{MgY}]$ . По завершении реакции замещения:





на титрование выделившихся ионов  $\text{Mg}^{2+}$  затратили 19,85 мл 0,05 М раствора  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ . Вычислите концентрацию раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

*Решение.* Количество ионов магния, образовавшихся в реакции замещения, равно количеству ионов ртути, содержащихся в пробе:

$$n(\text{Hg}^{2+}) = n(\text{Mg}^{2+}) = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}),$$

$$n(\text{Hg}^{2+}) = 0,05 \cdot 0,1985 = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$n(\text{Hg}^{2+}) = n(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2); C(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 9,9 \cdot 10^{-4} / 0,02 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

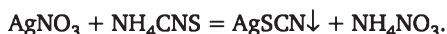
В вычислениях при титровании по методу осаждения приводят не число моль, а число моль-эквивалентов определяемого компонента X:

$$n_{\text{экв}}(\text{X}) = C_{\text{экв}}(\text{A}) \cdot V(\text{A}); m(\text{X}) = C_{\text{экв}}(\text{A}) \cdot V(\text{A}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{X}).$$

### Пример 11

Определите массовую долю серебра в сплаве, если после растворения навески 0,3000 г сплава в  $\text{HNO}_3$  на титрование полученного раствора израсходовано 23,80 мл 0,1000 н. раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

*Решение.* При титровании протекает реакция:



Согласно закону эквивалентов:

$$n_{\text{экв}}(\text{Ag}^+) = n_{\text{экв}}(\text{AgNO}_3) = n_{\text{экв}}(\text{NH}_4\text{CNS}) = C_{\text{экв}}(\text{NH}_4\text{CNS}) \cdot V(\text{NH}_4\text{CNS}),$$

$$m(\text{Ag}) = n_{\text{экв}}(\text{Ag}^+) \cdot M_{\text{экв}}(\text{Ag}^+) = C_{\text{экв}}(\text{NH}_4\text{CNS}) \cdot V(\text{NH}_4\text{CNS}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{Ag}^+),$$

$$m(\text{Ag}) = 0,1000 \cdot 23,80 \cdot 107,87 = 0,2567 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{Ag}) = m(\text{Ag}) / m(\text{сплава}) = 0,2567 / 0,3000 = 0,8557 \text{ или } 85,57 \text{ \%}.$$

## Задачи к главе 5 (окончание)

**133.** Рассчитайте нормальность и титр по хлору раствора  $\text{AgNO}_3$ , если к раствору, содержащему 0,0117 г  $\text{NaCl}$ , добавлено 10 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  и избыток нитрата оттитровали 2,2 мл 0,05 н. раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

**134.** Навеску 0,2266 г вещества, содержащего хлор, растворили в воде и добавили в 30 мл 0,1120 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . Остаток нитрата серебра оттитровали 0,5 мл 0,1158 н. раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Рассчитайте массовую долю хлора в веществе.



**135.** Какая масса  $\text{BaCl}_2$  содержится в 250 мл раствора, если после прибавления к 25 мл его 40 мл 0,1020 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  на обратное титрование израсходовано 15 мл 0,09800 н. раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ?

**136.** Какую массу  $\text{NH}_4\text{Cl}$  содержит исследуемый раствор, если на его титрование затрачено в среднем 17,54 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  с титром по хлору 0,003512 г/мл?

**137.** Сколько граммов  $\text{KCl}$  содержится в 250 мл раствора, если на титрование 25 мл этого раствора затратили 14,5 мл 0,1050 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ ?

**138.** Какова массовая доля серебра в сплаве, если после растворения навески сплава массой 0,3512 г в  $\text{HNO}_3$  на титрование полученного раствора израсходовали 23,8 мл 0,0965 н. раствора  $\text{NaCl}$ ?

**139.** Навеску технического бромиды натрия массой 0,1008 г растворили в воде, раствор обработали 50 мл 0,04500 н. раствора нитрата серебра. На обратное титрование израсходовали 27 мл 0,04780 н. раствора роданида аммония. Сколько примесей (в %) содержит образец?

**140.** Из навески 0,6008 г хлорида приготовили 200 мл раствора. К 20 мл этого раствора прибавили 20 мл раствора нитрата серебра с  $T = 0,01692$  г/мл; на обратное титрование израсходовали 17 мл 0,04807 н. раствора роданида аммония. Рассчитайте массовую долю хлора в образце.

**141.** На титрование пробы раствора  $\text{NaCl}$  израсходовали 24,5 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  с титром по тиоцианату, равным 0,001694 г/мл. Вычислите массу  $\text{NaCl}$  в пробе.

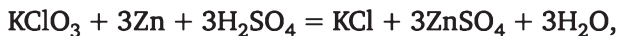
**142.** Навеску технического препарата окиси свинца массой 0,4160 г растворили и перенесли в мерную колбу объемом 100 мл, разбавив до метки дистиллированной водой. К 10 мл анализируемого раствора добавили 20,0 мл 0,02512 М раствора комплексона III, остаток которого оттитровали в среде аммиачного буфера 12,1 мл 0,02631 М раствора сульфата магния. Определите содержание  $\text{PbO}$  в препарате.

**143.** Навеску технического  $\text{KBr}$  массой 0,2696 г оттитровали 23,8 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  с титром по хлору 0,003346 г/мл. Вычислите массовую долю  $\text{KBr}$  в образце.

**144.** Определите массовую долю серебра в сплаве, если после растворения 0,2987 г сплава на титрование раствора израсходовали 39,6 мл раствора, содержащего 0,4103 г  $\text{KCNS}$  в 100 мл.

**145.** Определите массовую долю  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в образце соли, если на титрование раствора, полученного из навески 0,2034 г, израсходовали 15,6 мл 0,09853 н. раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

**146.** Для определения содержания бертолетовой соли через хлорид-ион, образующийся по реакции:



навеску соли массой 0,4502 г внесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и обработали цинковой пылью и серной кислотой; содержимое колбы довели до метки. К 25,00 мл этого раствора добавили 25,00 мл 0,1000 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ , остаток которого оттитровывали 16,50 мл 0,1000 н. раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  в присутствии железоаммонийных квасцов. Рассчитайте массовую долю  $\text{KClO}_3$  в исследуемом образце.

**147.** К раствору, содержащему ионы  $\text{Co}^{2+}$ , прибавили аммиачную буферную смесь и 30 мл 0,0100 М раствора ЭДТА. Остаток ЭДТА оттитровывали 0,0100 М раствором соли  $\text{Zn}^{2+}$ , на титрование израсходовали 19,0 мл. Вычислите массу ионов  $\text{Co}^{2+}$  в растворе.

**148.** Навеску образца массой 1,2036 г перевели в 250 мл раствора с целью определения ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . На титрование одной аликвотной части раствора (10 мл) в присутствии аммиачной буферной смеси и индикатора мурексида израсходовали 6,20 мл 0,0497 М раствора трилона Б. Вычислите массовую долю никеля в образце.

**149.** При определении железа в сточной воде объемом 200,00 мл его окислили до  $\text{Fe}(\text{III})$ , осадили раствором аммиака, отделили от раствора и после растворения в  $\text{HCl}$  оттитровывали 5,14 мл 0,0517 М раствора трилона Б. Определите концентрацию железа в воде (мг/л).

**150.** К 25,00 мл раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  добавили раствор комплексоната магния  $\text{Na}_2[\text{MgY}]$ . На титрование выделившихся ионов  $\text{Mg}^{2+}$  затратили 18,05 мл 0,1013 М раствора трилона Б. Вычислите концентрацию исследуемого раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

**151.** Навеску х. ч.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  массой 1,1800 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл полученного раствора расходуется 26,5 мл комплексона III. Вычислите молярность раствора титранта.

**152.** Навеску сплава, содержащего медь, растворили, объем раствора довели до 500 мл. На титрование аликвоты объемом

10 мл затратили 18,90 мл 0,0100 М раствора трилона Б в присутствии мурексида. Какая масса меди обнаружена в растворе? Чему равны молярность и титр этого раствора по меди?

**153.** При анализе пробы производственных сточных вод объемом 100,00 мл сульфат-ионы осадили раствором хлорида бария, осадок отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл 0,0250 М раствора трилона Б. Избыток трилона оттитровывали 15,00 мл 0,0250 М раствора хлорида магния. Определите концентрацию сульфат-ионов в пробе (мг/л).

**154.** Из навески кальцита  $\text{CaCO}_3$  массой 1,2500 г приготовили раствор объемом 250 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора расходуется 24,00 мл раствора трилона Б. Титр раствора трилона по кальцию равен 0,00192 г/мл. Определите массовую долю кальция в образце.

**155.** На титрование 100 мл воды в присутствии эриохрома черного израсходовано 12,1 мл 0,0100 М раствора трилона Б. Определите общую жесткость воды (ммоль-экв/л).

**156.** Титр раствора трилона Б по кальцию равен 0,0010 г/мл. Рассчитайте общую жесткость воды (ммоль-экв/л), если на титрование пробы 100 мл в присутствии эриохрома черного расходуется 15,5 мл раствора титранта.

**157.** Навеску соли магния 0,2000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование 20,0 мл этого раствора израсходовано 9,25 мл 0,0250 М раствора ЭДТА. Определите массовую долю магния в соли.

**158.** Навеску соли алюминия 1,8020 г растворили в мерной колбе на 250 мл. 25 мл полученного раствора при соответствующих условиях обработали 25 мл 0,1000 М раствора комплексона III; на обратное титрование израсходовали 15 см<sup>3</sup> 0,1000 М раствора сульфата цинка. Вычислите массовую долю алюминия в образце.

**159.** Из навески смеси, содержащей сульфаты, массой 3,4450 г приготовили 250 мл раствора. Аликвоту полученного раствора в 25 мл обработали 25 мл 0,1000 М раствора  $\text{BaCl}_2$ , осадок отфильтровали. На титрование фильтрата израсходовали 10 мл 0,1000 М раствора комплексона III. Вычислите массовую долю сульфатных ионов в образце.

**160.** Титр раствора трилона Б по кальцию равен 0,002403 г/мл. Рассчитайте общую жесткость воды (ммоль-экв/л), если на титрование пробы 100 мл в присутствии эриохрома черного расходуется 7,86 мл раствора титранта.

**161.** При определении карбонатной жесткости на титрование 200,00 мл воды израсходовали 7,25 мл 0,1016 М раствора HCl; при определении общей жесткости на 100,00 мл той же воды израсходовали 10,12 мл 0,05025 М раствора трилона Б. Рассчитайте общую, карбонатную и постоянную жесткость воды (ммоль-экв/л).

**162.** На титрование 100 мл воды в присутствии эриохрома черного израсходовано 10,5 мл 0,0250 М раствора трилона Б. Определите общую жесткость воды.

**163.** Из навески х. ч. хлорида натрия приготовили раствор в колбе вместимостью 500 мл. К 25 мл этого раствора прилили 50,00 мл 0,1006 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . На титрование избытка  $\text{AgNO}_3$  израсходовали 25 мл 0,1013 н. раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Определите массу навески NaCl.

**164.** При анализе содержания серебра в сплаве навеску массой 0,1923 г растворили и оттитровали 0,0500 н. раствором роданида аммония. Расход титранта составил 21,12 мл. Вычислите массовую долю серебра в сплаве.

**165.** Навеску хлорида массой 1,4790 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. 25 мл полученного раствора обработали 50 мл 0,1000 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . На титрование избытка серебра расходуется 25,5 мл 0,1000 н. раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Вычислите массовую долю хлора в образце.

**166.** Навеска серебряного сплава массой 1,7450 г растворена в азотной кислоте, раствор разбавлен водой в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 10 мл полученного раствора расходуется 11,75 мл 0,0500 н. раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Вычислите массовую долю серебра в сплаве.

**167.** К раствору, содержащему 0,4266 г вещества, имеющего в своем составе хлорид-ионы, прибавили 30 мл 0,1121 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ , а затем остаток  $\text{AgNO}_3$  оттитровали 5 мл 0,1158 н. раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Рассчитайте массовую долю хлора в анализируемом веществе.

**168.** Навеска хлорида натрия 2,9014 г растворена в мерной колбе вместимостью 1000 мл. На титрование 25,0 мл этого раствора расходуется 25,8 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ . Определите нормальность, титр раствора  $\text{AgNO}_3$  и его титр по хлориду натрия.

**169.** Для определения концентрации NaBr к 3 мл раствора добавили 5 мл 0,04172 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . На титрование остатка  $\text{AgNO}_3$  израсходовали 1,88 мл 0,05036 н. раствора ро-

данида аммония. Чему равны нормальность и титр раствора бромида натрия?

170. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в пищевом продукте, если на титрование 20 мл водной вытяжки, полученной растворением 5,7200 г продукта в 100 мл воды, израсходовали 4,5 мл 0,0510 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

171. Сколько граммов хлорида бария содержится в 0,5 л раствора, если после прибавления 8 мл 0,1050 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  к 5 мл исследуемого раствора на обратное титрование расходуется 3,24 мл 0,07600 н. раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

172. Определите массовую долю  $\text{NaCl}$  в физиологическом растворе ( $\rho = 1,010$  г/мл), если на титрование 10 мл пробы по методу Мора (в присутствии индикатора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  до появления красного осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) в среднем расходуется 15,43 мл раствора нитрата серебра с титром, равным 0,005825 г/мл.

173. Сколько миллилитров 0,05392 н. раствора роданида калия необходимо добавить для осаждения всего серебра из раствора, содержащего 1,3974 г нитрата серебра? Какова должна быть массовая доля нитрата серебра в растворе ( $\rho = 1$  г/мл), чтобы растворы реагировали в равных объемах?

174. В мерной колбе вместимостью 100 мл растворили 1,2450 г технического бромида натрия. На титрование 5 мл полученного раствора расходуется 5,8 мл 0,1025 н. раствора нитрата серебра. Определите массовую долю примесей в данном образце.

175. Для определения содержания хлорида натрия в смеси с нитратом натрия 0,5720 г смеси растворили в 200 мл воды. На титрование 5 мл полученного раствора расходуется в среднем 2,43 мл 0,0101 н. раствора нитрата серебра. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в смеси.

176. Для приготовления 200 мл раствора взяли навеску 1,2285 г хлорида натрия. На титрование 5 мл этого раствора израсходовали в среднем 5,18 мл раствора нитрата серебра. Вычислите нормальность раствора  $\text{AgNO}_3$  и его титр по хлору.

177. На титрование 3 мл раствора, содержащего нитрат серебра, затрачено в среднем 2,16 мл 0,0504 н. раствора роданида аммония. Какова масса серебра в 1000 мл анализируемого раствора?

178. Из навески хлорида калия приготовили 300 мл раствора. На титрование 5 мл этого раствора затратили в среднем

6,32 мл 0,01042 н. раствора нитрата серебра. Определите навеску хлорида калия.

**179.** Навеску 1,2075 г образца, содержащего кадмий, перевели в раствор объемом 250 мл. На титрование 10 мл этого раствора израсходовано 7,8 мл 0,0250 М раствора комплексона III. Вычислите массовую долю кадмия в образце.

**180.** Для определения  $Zn^{2+}$  в присутствии  $Fe^{3+}$  к анализируемому раствору последовательно прибавили: избыток фторида натрия, 50 мл 0,0200 М раствора комплексона III и индикатор эриохром черный. На титрование остатка комплексона III израсходовали 18,47 мл 0,0250 М раствора соли цинка. Определите массу цинка в анализируемом растворе.

**181.** Из навески 0,2842 г образца, содержащего хлорид магния, приготовлено 250 мл раствора. На титрование 10 мл этого раствора израсходовано в среднем 5,7 мл 0,0200 М раствора комплексона III. Рассчитайте массовую долю  $MgCl_2$  в исследуемом образце.

**182.** Для определения содержания кальция и магния взяли 2,0850 г минерала и растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора израсходовали в среднем 11,2 мл 0,05240 М раствора комплексона III, а на титрование 100 мл раствора после отделения кальция затратили 21,65 мл. Вычислите массовые доли кальция и магния в минерале.

**183.** На титрование 20 мл раствора, содержащего цирконий, расходуется 10,15 мл 0,1065 М раствора комплексона III. Какова масса циркония в 1000 мл анализируемого раствора?

**184.** Для установления титра комплексона III взяли 1,3250 г высушенного карбоната кальция и растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора израсходовали 26,45 мл раствора комплексона III. Определите титр по кальцию и молярность раствора комплексона.

**185.** В 100 мл воды растворили 0,5614 г смеси, содержащей соединения  $Fe(III)$ . На титрование 25 мл раствора израсходовали в среднем 3,48 мл 0,0506 М раствора комплексона III. Определите массовую долю железа в смеси.

**186.** Из навески 0,0798 г хлорида кальция приготовили 100 мл раствора. На титрование 10 мл этого раствора израсходовали в среднем 1,32 мл 0,0523 М раствора комплексона III. Определите массовую долю  $CaCl_2$  в навеске.

**187.** На титрование 50 мл воды с эриохромом черным Т затратили 4,86 мл 0,0505 М раствора комплексона III, а на титрование такого же объема воды с мурексидом — 3,42 мл. Рассчитайте массу магния и кальция в 1 м<sup>3</sup> воды.

**188.** Навеску 1,5720 г образца, содержащего медь, перевели в раствор объемом 250 мл. На титрование 20 мл этого раствора израсходовали 6,73 мл раствора комплексона III с титром 0,00760 г/мл. Вычислите массовую долю меди в образце.

**189.** Для определения ионов Pb<sup>2+</sup> к 25 мл раствора последовательно добавили уротропин (для поддержания pH = 5) и индикатор ксиленоловый оранжевый. На титрование раствора до перехода его окраски от фиолетовой до лимонно-желтой израсходовали 18,78 мл раствора комплексона III с титром по свинцу 0,005433 г/мл. Рассчитайте концентрацию, титр и массу свинца в анализируемом растворе.



## Глава 6

# РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

### 6.1. Расчет навески анализируемого вещества

В гравиметрическом анализе навеску анализируемого вещества рассчитывают, исходя из типа гравиметрического определения. Существуют три основных варианта гравиметрии: методы выделения, методы отгонки и методы осаждения. Последняя группа методов имеет наибольшую практическую значимость.

*В методах выделения* пробу переводят в раствор, из которого выделяют определяемый элемент в свободном виде, в виде осадка простого вещества. Например, при анализе горных пород на содержание золота его переводят в солянокислый раствор, в котором оно существует в форме  $[\text{AuCl}_4]^-$ , а затем восстанавливают:



Осадок отфильтровывают, высушивают и взвешивают.

*Методы отгонки* включают термообработку пробы и (или) обработку ее кислотами. В результате определяемый компонент превращается в какое-либо летучее соединение. Химическая реакция в данном случае не обязательна.

*В прямых методах* массу летучего соединения находят по привесу сосуда, содержащего поглотитель, т. е. реагент, взаимодействующий с улавливаемым летучим соединением. Так, для определения карбонатов их переводят в углекислый газ, который отгоняют, а затем поглощают натронной известью (смесь  $\text{NaOH}$  и  $\text{CaO}$ ). Прямые методы применяют также при определении фтора, мышьяка и некоторых других элементов.

*Косвенные методы* основаны на измерении убыли массы пробы после отгонки летучего компонента. Например, взвешивая пробу до и после нагревания при определенной темпера-



туре, определяют влажность почвы, кристаллизационную воду в кристаллогидратах, фракционный состав и зольность нефти.

**Метод осаждения** заключается в отделении исследуемого вещества в виде соединения точно известного состава с помощью реакции осаждения, последующей обработке осадка и его взвешивании.

Навеска анализируемого вещества для гравиметрического определения, осуществляемого методом выделения или методом отгонки, должна быть такая, чтобы выделяемая или отгоняемая часть составляла  $\sim 0,1$  г.

Эмпирически установлено, что оптимальная масса гравиметрической формы при получении кристаллического осадка составляет  $\sim 0,5$  г, при получении аморфного осадка  $\sim 0,1$  г. Для расчета оптимальной навески анализируемого вещества [ $m(\text{пробы})$ ], необходимо заранее примерно знать  $\omega(\%)$  — содержание определяемого компонента, а также характер образующейся формы осаждения (аморфная или кристаллическая).

Если форма осаждения представляет собой кристаллический осадок, расчет массы навески проводят следующим образом:

$$m(\text{нав.}) = \frac{F \cdot 0,5}{\omega(\%)} \cdot 100 = \frac{a \cdot M(X)}{b \cdot M(\text{г.ф.})} \cdot \frac{0,5}{\omega(\%)} \cdot 100;$$

если осаждаемая форма — аморфный осадок, то используют формулу:

$$m(\text{нав.}) = \frac{F \cdot 0,1}{\omega(\%)} \cdot 100 = \frac{a \cdot M(X)}{b \cdot M(\text{г.ф.})} \cdot \frac{0,1}{\omega(\%)} \cdot 100,$$

где  $m(\text{нав.})$  — масса анализируемого вещества, г;  $F$  — гравиметрический фактор (см. п. 6.4);  $M(X)$  — молярная масса анализируемого вещества, г/моль;  $M(\text{г.ф.})$  — молярная масса гравиметрической формы;  $\omega(\%)$  — массовая доля определяемого компонента;  $a, b$  — стехиометрические коэффициенты.

### Пример 1

Рассчитайте навеску известняка, которую необходимо взять для анализа, если анализируемый образец содержит  $\sim 85\%$   $\text{CaCO}_3$ .

**Решение.** Определение выполняется методом отгонки:



Отгоняемая часть —  $\text{CO}_2$ , следовательно, его масса должна быть  $\sim 0,1$  г, тогда масса известняка для анализа составит:

$$m(\text{известняка}) = M(\text{CaCO}_3) \cdot 0,1 / M(\text{CO}_2);$$

$$\omega = 100 \cdot (0,1/44) \cdot 0,85 = 0,27 \approx 0,3 \text{ г.}$$

### Пример 2

Рассчитайте навеску почвы для определения влажности, если предположительно влажность не превышает 12 %.

*Решение.* Минимальная потеря массы после высушивания почвы должна быть порядка 0,1 г, что составляет 12 % навески, следовательно, для анализа необходимо взять навеску почвы массой:

$$m(\text{почвы}) = 0,1 / 0,12 = 0,83 \text{ г.}$$

### Пример 3

Какую навеску железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для определения железа в виде оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?

*Решение.* Осаждаемой формой для определения является гидрат оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , относящийся к аморфным осадкам. Оптимальная масса гравиметрической формы ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в этом случае должна составлять порядка 0,1 г. Следовательно, в соответствии со схемой анализа:



искомая масса навески составит:

$$\begin{aligned} m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) &= 2M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,1 / M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \\ &= 2 \cdot 278 \cdot 0,1 / 159,7 = 0,35 \text{ г.} \end{aligned}$$

## 6.2. Расчет объема раствора осадителя (растворителя)

Основная задача операции осаждения — количественный перевод в осадок определяемого компонента. Полноту осаждения можно регулировать, выбирая количество осадителя и условия осаждения. Количество осадителя, требующееся для практически полного осаждения, вычисляется по уравнению реакции образования малорастворимого соединения. Расчеты массы растворителя (осадителя), необходимого для растворения навески анализируемого вещества (осаждения определяемого компонента) относятся к приближенным, расчет ведется в пределах одной или двух значащих цифр.

В основе расчетов лежит закон эквивалентов, согласно которому все вещества реагируют между собой и образуются в эквивалентных количествах:

$$\frac{m(X)}{M_{\text{экв}}(X)} = \frac{m(\text{ос.})}{M_{\text{экв}}(\text{ос.})},$$

где  $M_{\text{экв}}(X)$  — молярная масса эквивалента растворяемого или осаждаемого вещества;  $M_{\text{экв}}(\text{ос.})$  — молярная масса эквивалента растворителя (осадителя);  $m(X)$  — масса растворяемого или осаждаемого вещества, г;  $m(\text{ос.})$  — масса растворителя (осадителя), г.

Массу растворителя или осадителя рассчитывают, исходя из навески вещества, взятой для анализа. При использовании растворителя (осадителя) с массовой долей  $\omega\%$ , масса его необходимого количества рассчитывается по формуле:

$$m(\text{ос.}) = \frac{[a \cdot M(\text{ос.}) \cdot m(X)] \cdot 100}{b \cdot M(X) \cdot \omega\%},$$

где  $a$ ,  $b$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Для перехода от единиц массы к единицам объема необходимо учитывать плотность раствора осадителя (растворителя).

Расчет количества растворителя (осадителя) проводят с учетом возможного содержания определяемого компонента в анализируемой пробе. Для полноты растворения (выделения осадка) применяют умеренный избыток растворителя (осадителя).

**Для летучего растворителя (осадителя)** (например, раствора хлороводородной кислоты), берут двукратный или трехкратный избыток, который впоследствии удаляют при нагревании осадка:

$$\bar{V}(\text{ос.}) = \frac{2 \cdot [a \cdot M(\text{ос.}) \cdot m(X)] \cdot 100}{b \cdot M(X) \cdot \omega\% \cdot \rho}.$$

**Для нелетучего растворителя (осадителя)** (растворы хлорида бария, оксалата аммония, нитрата серебра и т. п.), достаточно его полуторакратного избытка:

$$V(\text{ос.}) = \frac{1,5 \cdot [a \cdot M(\text{ос.}) \cdot m(X)] \cdot 100}{b \cdot M(X) \cdot \omega\% \cdot \rho}.$$

#### Пример 4

Рассчитайте объем 0,50 М раствора гидроксида натрия, необходимый для осаждения гидроксида железа(III) из навески 0,1140 г, содержащей 89 % оксида железа(III).

**Решение.** После растворения навески в кислоте катионы железа (III) осаждают действием щелочи:



Масса оксида железа (III) в навеске равна:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{навески}) \cdot \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{100} = \frac{0,1140 \cdot 89}{100} = 0,1015 \text{ г.}$$

Количество катионов Fe(III) в навеске составит:

$$n(\text{Fe}^{3+}) = \frac{2m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 0,1015}{159,69} = 0,0013 \text{ моль.}$$

Количество гидроксида натрия, вступившего в реакцию с катионами железа(III) равно:

$$n(\text{NaOH}) = 3n(\text{Fe}) = 3 \cdot 0,0013 = 0,0039 \text{ моль.}$$

Объем 0,50 М раствора гидроксида натрия равен:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{C(\text{NaOH})} = \frac{0,0039}{0,50} = 0,0078 \text{ л.}$$

С учетом необходимого избытка объем раствора NaOH (осадителя) составит:

$$V(\text{NaOH}) = 1,5 \cdot 0,0078 = 0,0117 \text{ л} = 11,7 \text{ мл.}$$

---

### 6.3. Расчет потерь при промывании осадка в методе осаждения

Для выделения определяемого компонента в виде осадка используют малорастворимые соединения. Источником потерь в гравиметрическом анализе является процесс промывания осадка водой или промывной жидкостью, содержащей ион-осадитель. Оценка этих потерь является важной частью выполнения гравиметрического анализа. Осаждение можно считать полным, а потери, не превышающими допустимого уровня, если масса потерянной гравиметрической формы не превышает погрешности взвешивания на аналитических весах ( $10^{-4}$  г). Потери рассчитывают, исходя из растворимости осаждаемой формы ( $s$ , моль/л), объема раствора ( $V$ , л), из которого проводили осаждение, и объема промывных вод. Учитывают также молярную массу гравиметрической формы, то есть величину  $M(\text{г.ф.})$ :

$$m(\text{потерь}) = M(\text{г.ф.}) \cdot s \cdot V.$$

**Пример 5**

Определите потери при промывании осадка сульфата бария:  
а) 200,0 мл воды; б) 200,0 мл 0,1 М раствора сульфата калия.

*Решение.* Константа растворимости сульфата бария равна  $1,1 \cdot 10^{-10}$ . В насыщенном растворе сульфата бария, не содержащем посторонних ионов, концентрации ионов бария и сульфат-ионов равны:

$$s(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_s^\circ(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

а) При промывании осадка 200 мл воды масса  $\text{BaSO}_4$  в промывной воде составит:

$$m(\text{BaSO}_4) = s(\text{BaSO}_4) \cdot V \cdot M(\text{BaSO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2 \cdot 233,39 = 4,66 \cdot 10^{-4} \text{ г;}$$

б) в растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4$  концентрация сульфат-ионов равна концентрации соли (0,1 моль/л). Растворимость сульфата бария ( $s'$ ) равна концентрации катионов бария:

$$s'(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_s^\circ(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ М.}$$

При промывании осадка 200 мл 0,1 М раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  масса сульфата бария в такой промывной жидкости равна:

$$m'(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot 0,2 \cdot 233,39 = 5,13 \cdot 10^{-8} \text{ г.}$$

## 6.4. Вычисление результатов гравиметрических определений

Конечным результатом гравиметрического анализа является вычисление массы либо массовой доли определяемого элемента (или иона) в образце. Массу определяемого компонента можно рассчитать, зная массу осадка, с помощью фактора пересчета (или гравиметрического фактора)  $F$ , который определяется через отношение молярных масс определяемого компонента ( $X$ ) и гравиметрической формы (г.ф.) и поэтому является постоянной величиной для конкретного метода анализа:

$$F = \frac{M(X)}{M(\text{г.ф.})}.$$

Следовательно,  $m(X) = F \cdot m(\text{г.ф.})$ .

Например, если определяемым компонентом является кобальт, а гравиметрическая форма представляет собой  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , то

$$m(\text{Co}) = m(\text{Co}_3\text{O}_4) \cdot F, \text{ где } F = \frac{3M(\text{Co})}{M(\text{Co}_3\text{O}_4)} = \frac{3 \cdot 58,93}{240,80} = 0,7342.$$

#### Пример 6

Определите массовую долю серебра в нитрате серебра, если при осаждении его из раствора, содержащего 0,5000 г этой соли, получено 0,4216 г хлорида серебра.

Решение. Масса серебра в осадке равна:

$$m(\text{Ag}) = m(\text{AgCl}) \cdot F.$$

Учитывая, что

$$F = \frac{M(\text{Ag})}{M(\text{AgCl})} = \frac{107,87}{143,32} = 0,7527.$$

рассчитываем массу серебра:

$$m(\text{Ag}) = 0,4216 \cdot 0,7527 = 0,3173 \text{ г.}$$

Массовая доля серебра составит:

$$\omega(\text{Ag}) = 100 \frac{m(\text{Ag})}{m(\text{навески})} = 100 \cdot \frac{0,3173}{0,5000} = 63,46 \, \%.$$

### Задачи к главе 6

1. Какой объем раствора с массовой долей  $\text{HCl}$ , равной 34 % ( $\rho = 1,17 \text{ г/мл}$ ) потребуется для осаждения серебра в виде хлорида серебра из 2,0000 г сплава, содержащего 22 % серебра?

2. Какой объем раствора с массовой долей  $\text{NaOH}$  20 % ( $\rho = 1,219 \text{ г/мл}$ ) нужно взять для осаждения гидроксида железа(III) из 0,4384 г безводного сульфата железа(III), растворенного в воде?

3. Какой объем раствора с массовой долей карбоната натрия 17,7 % ( $\rho = 1,190 \text{ г/мл}$ ) требуется для полного осаждения 0,1000 г ионов кальция?

4. Навеску кристаллогидрата  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,4162 г растворили в воде. Какой объем 2,00 н. раствора серной кислоты потребуется для полного осаждения ионов бария из раствора?

5. Вычислите, сколько граммов катионов бария было потеряно при промывании осадка  $\text{BaCrO}_4$  120,0 мл воды, если промывная вода насыщалась хроматом бария на 50 %?

6. Осадок сульфида кадмия промыли 250,0 мл воды. Определите потери иона кадмия при промывании, если промывная вода насыщалась сульфидом кадмия на 20 %.

7. Сколько граммов катионов серебра перейдет в раствор, если осадок хлорида серебра промыть: а) 100,0 мл воды; б) 100,0 мл 0,01 М раствора хлорида натрия?

8. Осадок хромата стронция промыли 200,0 мл воды. Определите потери стронция (в граммах) при промывании.

9. Сколько граммов  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  растворится при промывании осадка: а) 100,0 мл воды; б) 100,0 мл раствора с массовой долей оксалата аммония 2 % ( $\rho = 1 \text{ г/мл}$ )?

10. Вычислите потери свинца (в граммах) при промывании осадка  $\text{PbCl}_2$  300,0 мл воды. При промывании вода насыщалась хлоридом свинца(II) на 30 %.

11. Сколько граммов  $\text{MnCO}_3$  растворяется при промывании осадка: а) 100,0 мл воды; б) 100,0 мл раствора, в котором содержится 0,01 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?

12. Сколько граммов гидроксида железа(III) растворяется при промывании осадка: а) 150,0 мл воды; б) 100,0 мл 0,05 М раствора гидроксида аммония?

13. Осадок, содержащий 0,300 г карбоната кальция, промыли 300,0 мл 0,200 н. раствора карбоната натрия. Рассчитайте потери кальция (в процентах) при промывании осадка.

14. Сколько граммов сульфата бария растворяется при промывании осадка: а) 250,0 мл воды; б) 250,0 мл раствора, содержащего 0,8300 г сульфата аммония?

15. Сколько граммов гидроксида алюминия перейдет в раствор, если осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  промыть: а) 125 мл воды; б) 150 мл раствора с массовой долей аммиака 5 %?

При решении задач 16—42 используйте расчетное значение гравиметрического фактора  $F$ .

16. Какую навеску железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  следует взять для определения в нем железа в виде оксида железа(III), чтобы масса гравиметрической формы составляла 0,7—0,8 г?

17. Какую навеску минерала, содержащего ~30 % сернистого железа, следует взять для анализа на содержание серы в виде  $\text{BaSO}_4$ ?

18. Какую навеску железной проволоки, содержащей около 98 % железа необходимо взять для определения железа, если его осаждают в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ?

19. Какую навеску образца доломита, содержащего около 10 % магнезия, следует взять для анализа на содержание  $\text{MgO}$ , если магнезий осаждается в виде  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а определяется в виде  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ?

20. Одинаковые ли навески  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  следует взять для анализа на содержание кальция в виде  $\text{CaO}$  и хлора в виде  $\text{AgCl}$ ?

21. Рассчитайте навеску сидерита для анализа на содержание в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , если в образце содержится около 75 %  $\text{FeCO}_3$ .

22. Какую навеску нитрата серебра следует взять для анализа на содержание серебра, если его осаждают и определяют в виде  $\text{AgCl}$ ?

23. Рассчитайте навеску семиводного кристаллогидрата сульфата цинка для анализа на содержание цинка, если его осаждают в виде  $\text{NH}_4\text{ZnPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а определяют в виде  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

24. Навеску смеси хлорида калия и нитрата аммония массой 0,3636 г растворили в воде. Определите массовую долю хлорида калия в смеси, если после соответствующей обработки получили 0,2675 г хлорида серебра.

25. Вычислите навеску сульфата натрия, взятую для анализа, если степень чистоты анализируемого вещества 90 %, а масса гравиметрической формы — сульфата бария равна 0,3871 г.

26. Какую навеску соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  следует взять, чтобы посредством ряда последовательных операций: растворения в воде, подкисления серной кислотой, окисления пероксидом водорода, осаждения аммиаком, отделения осадка от раствора, промывания от примесей, высушивания и прокаливания получить осадок оксида железа(III) массой 0,41—0,42 г?

27. Органический инсектицид окислили кислородом и получили растворимый в воде хлорид. После этого хлорид-ионы осадили в виде хлорида серебра. При этом из 0,5045 г инсектицида получили 0,0778 г хлорида серебра. Рассчитайте массовую долю хлора в инсектициде.

28. Вычислить массовую долю кобальта в сплаве, если из образца массой 0,2106 г после осаждения кобальта  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом и последующего прокаливания осадка получили  $\text{Co}_3\text{O}_4$  массой 0,1012 г.

29. Навеску органического соединения массой 0,4004 г озолили, и золу растворили в колбе вместимостью 200,00 мл. Из 20,00 мл раствора получили 0,1982 г осадка состава



$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ . Найдите массовую долю фосфора в анализируемом веществе, если состав осаждаемой и гравиметрической форм совпадает.

**30.** Из навески криолита массой 0,9000 г получили 0,2004 г оксида алюминия. Вычислите массовую долю гексафтороалюмината натрия  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  в криолите.

**31.** Из навески суперфосфата массой 0,5302 г получили 0,3244 г дифосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Определите массовую долю фосфора в суперфосфате.

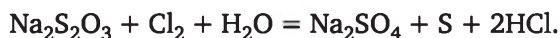
**32.** Из навески куприта массой 0,1546 г, содержащей оксид меди(I), получили осадок оксихинолината меди(II)  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  массой 0,1008 г. Найдите массовую долю оксида меди(I) в руде.

**33.** Навеску алюмокалиевых квасцов состава  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  массой 2,6712 г поместили в мерную колбу вместимостью 200,0 мл, растворили в воде и довели объем до метки. Из пробы раствора объемом 20,00 мл получили 0,2580 г сульфата бария. Определите массовую долю алюминия в образце.

**34.** Из навески цемента массой 1,5162 г получили 0,2105 г дифосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Рассчитайте массовую долю оксида магния в цементе.

**35.** Образец сплава, содержащего серебро, массой 0,2216 г растворили в азотной кислоте. Катионы серебра осадили в виде хлорида серебра. Масса осадка составила 0,2042 г. Рассчитайте массовую долю серебра в сплаве.

**36.** Растворенный в воде тиосульфат натрия окислили хлором по реакции:



Серу отделили и к раствору, содержащему сульфат натрия, добавили избыток хлорида бария. Осадок отмыли от примесей, высушили и прокалили. Масса прокаленного осадка  $\text{BaSO}_4$  равна 0,3062 г. Определите массу тиосульфата натрия в растворе.

**37.** Из 50 г раствора  $\text{NiSO}_4$  получили осадок диметилглиоксимата никеля(II)  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$  массой 0,7682 г. Рассчитайте массовую долю сульфата никеля(II) в растворе.

**38.** Навеску известняка массой 0,5188 г растворили в соляной кислоте. Не растворившийся остаток промыли водой и отделили фильтрованием. К фильтрату добавили раствор оксалата аммония. Кислоту нейтрализовали аммиаком. Осадок

$\text{CaC}_2\text{O}_4$  отмыли от примесей, высушили и прокалили. Масса гравиметрической формы ( $\text{CaO}$ ) составила 0,2449 г. Найдите массовую долю карбоната кальция в известняке.

39. Навеску технической соли Мора массой 0,5012 г растворили в воде. Раствор осадили избытком аммиака. Промытый осадок гидроксида железа(III) прокалили до постоянной массы и взвесили. Масса гравиметрической формы оказалась равной 0,0968 г. Определите процентное содержание  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в образце.

40. Навеску минерала массой 0,5260 г перевели в раствор. Нерастворившийся осадок промыли, поместили в тигель и прокалили. Масса осадка с тиглем равна 6,7280 г. Вещество в тигле обработали раствором  $\text{HF}$  и снова прокалили. В результате всю двуокись кремния ( $\text{SiO}_2$ ) удалили в виде  $\text{SiF}_4$ , а масса тигля стала равной 6,3140 г. Сколько процентов  $\text{SiO}_2$  содержал образец?

41. Определяя азот в органическом соединении весовым методом, его перевели в  $\text{NH}_4^+$ -ионы и осадили платинохлористоводородной кислотой  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ . Полученный осадок гексахлороплатината(IV) аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  прокалили до образования металлической платины и взвесили. Определите содержание (%) азота в органическом соединении, если для анализа была взята навеска массой 0,1012 г, а масса платины после прокаливания осадка составила 0,0572 г.

42. Из навески натриевой соли после растворения и осаждения магний-уранилацетатом получили 0,9980 г  $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Сколько граммов натрия содержал образец?

43. Натролит является цеолитом, содержащим 12,09 % Na; 14,19 % Al; 22,16 % Si; 42,08 % O и 9,48 % легко выделяемой воды. Определите формулу натролита.

44. Вещество содержит 36,23 %  $\text{MgO}$  и 63,77 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Какой химической формулой выражается его химический состав?

45. Криолит содержит 32,85 % Na; 12,85 % Al и 54,30 % F. Какую химическую формулу он имеет?

46. Какой химической формулой можно выразить состав пестрой медной руды (борнита), содержащей 63,31 % Cu; 11,13 % Fe и 25,56 % S?

47. Карналлит содержит 26,83 %  $\text{KCl}$ ; 34,24 %  $\text{MgCl}_2$  и 38,91 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Какой химической формуле соответствует его состав?

## Глава 7

# СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

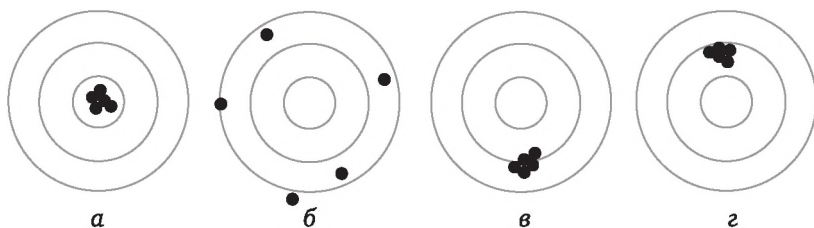
Химический анализ сложных объектов включает отбор, подготовку пробы и проведение анализа. Даже при тщательном соблюдении методики невозможно получить абсолютно одинаковые результаты при повторении анализа. Отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины называется *погрешностью измерения*. Погрешности могут быть *систематическими* и *случайными*.

*Систематическая погрешность* остается постоянной при повторных измерениях или закономерно изменяется. Знак систематической погрешности остается постоянным во всех измерениях. Наличие систематических погрешностей приводит к получению либо завышенных, либо заниженных результатов. Систематическими являются, например, *инструментальные погрешности*, связанные с используемой для измерения аналитического сигнала аппаратурой (невысокий класс точности измерительного прибора, его неправильная калибровка, работа с некалиброванной мерной посудой и непроверенными разновесами и т. п.), и *методические погрешности*, обусловленные методикой определения. Качество измерений, характеризующее близость к нулю систематических погрешностей, называют *правильностью*. Таким образом, систематические погрешности вызваны постоянно действующими причинами и отражаются на *точности* анализа. *Точность* — это качество измерений, характеризующее близость полученных результатов к истинному значению измеряемой величины.

*Случайные погрешности* при повторных измерениях изменяются случайным образом, причины их возникновения неизвестны. Числовое значение и знак случайной погрешности изменяются от опыта к опыту. Случайные погрешности отражаются на *воспроизводимости* полученных результатов. *Вос-*

**производительность** — это качество измерений, характеризующее близость полученных результатов анализа друг к другу.

Приведенная на рис. 7.1 схема иллюстрирует влияние систематических и случайных погрешностей на точность и воспроизводительность результатов анализа.



**Рис. 7.1. Влияние систематических и случайных погрешностей на точность и воспроизводительность результатов анализа**

**а** — случайная погрешность мала, систематическая погрешность отсутствует, точность и воспроизводительность анализа — высокие;  
**б** — случайная погрешность велика, систематическая погрешность отсутствует, точность и воспроизводительность низкие; **в** — случайная погрешность мала, систематическая погрешность отрицательна по знаку, воспроизводительность результатов высокая, точность анализа низкая; **г** — случайная погрешность мала, систематическая погрешность положительна по знаку, воспроизводительность результатов высокая, точность анализа низкая

Для оценки достоверности полученных результатов и погрешности измерения проводят несколько параллельных определений одной и той же пробы в одинаковых условиях.

Обработку полученных данных производят, используя методы математической статистики. При этом сначала выявляют грубые промахи и исключают их из результатов анализа, а по оставшимся данным вычисляют погрешность измерения. Для проведения статистической обработки необходимо иметь определенное количество однородных результатов измерений, принадлежащих одной выборочной совокупности.

## **7.1. Выявление грубых погрешностей с помощью Q-критерия**

Для проверки годности первичных данных при статистической обработке прежде всего выявляют грубые погрешности

(промахи) и исключают сомнительные результаты из дальнейших расчетов с помощью **Q-критерия**.

**Промех** — грубая погрешность, резко искажающая результат анализа. Промехи обычно обусловлены небрежностью в работе и легко обнаруживаются. При небольшой выборке ( $n < 10$ ) для обнаружения промахов используют Q-критерий, который рассчитывают для максимального и минимального результатов в ряду параллельных определений:

$$Q_1 = \frac{x_{\max} - x_{\max-1}}{x_{\max} - x_{\min}}, \quad Q_2 = \frac{x_{\min-1} - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}},$$

где  $x_{\max-1}$  и  $x_{\min-1}$  — результаты, ближайшие к максимальному и минимальному соответственно.

Больший из этих показателей ( $Q_1$  или  $Q_2$ ) сравнивают с табличным значением критерия  $Q_{\text{табл}}$  (табл. 7.1) при заданных вероятности (как правило, при  $P = 0,95$ ) и числе измерений. Наличие промаха доказано, если  $Q > Q_{\text{табл}}$ .

Таблица 7.1

**Значения Q-критерия в зависимости от общего числа выполненных определений ( $n$ ) и принятой доверительной вероятности ( $P$ )**

$P/n$	3	4	5	6	7	8	9	10
0,9	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
0,95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
0,99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Источник: Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд., пер. и доп. М. : Альянс, 2017.

На заключительной стадии анализа измеряют величину аналитического сигнала, например, массу осадка в гравиметрическом определении или объем раствора титранта в титриметрическом. **Количественная характеристика аналитического сигнала** представляет собой среднее из измерений какой-либо физической величины  $Y$ , функционально связанной с содержанием с определяемого компонента соотношением:  $Y = f(c)$ .

## 7.2. Обработка результатов анализа

Влияние случайных погрешностей на результаты анализа оценивают на основе теории вероятности и методов математической статистики.

---

Статистическая обработка результатов анализа производится **при отсутствии систематических погрешностей** и включает расчет величин дисперсии, стандартного отклонения, относительного стандартного отклонения и доверительного интервала определения.

---

Для обработки выборочной совокупности результатов анализа при числе измерений  $n < 20$  используют **распределение Стьюдента ( $t$ -распределение)**. Для этого из выборки  $n$  результатов параллельных определений  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , оставшихся после исключения грубых промахов, рассчитывают среднее по уравнению:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i.$$

Рассеяние случайной величины относительно среднего значения характеризуется дисперсией  $V$  (от англ. *variance*) или  $S^2$  (от англ. *standard*):

$$V = S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}.$$

Стандартное (среднее квадратичное) отклонение  $S$  и относительное стандартное отклонение  $S_r$  вычисляются по формулам:

$$S = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad S_r = \frac{S}{\bar{x}}.$$

Стандартное отклонение имеет ту же размерность, что и  $x$ . Относительное стандартное отклонение выражается в долях определяемой величины. Дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение являются характеристиками **воспроизводимости** результатов анализа.

Обработка данных включает также ответ на вопрос, в какой интервал значений измеряемой величины попадают результа-

ты анализа при заданных значениях доверительной вероятности  $P$  и числе степеней свободы  $f$ .

**Число степеней свободы  $f$**  — это число  $n$  независимых переменных в данной выборочной совокупности за вычетом числа связей между ними. Если рассматривается рассеяние результатов относительно среднего, то это означает, что на результаты наложена одна связь. Поэтому число степеней свободы  $f$  равно:

$$f = n - 1.$$

Доверительный интервал определяемой величины  $x$  при заданных  $P$  и  $f$  рассчитывается по формуле:

$$\bar{x} \pm t_{P,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}},$$

где  $t_{P,f}$  — коэффициент Стьюдента, учитывающий разницу в нормальном и  $t$ -распределении при заданных вероятности  $P$  и числе степеней свободы  $f$ . Таблица значений коэффициента Стьюдента (табл. 7.2) в зависимости от принятого значения уровня вероятности и числа степеней свободы приведена в «Справочнике по аналитической химии» Ю. Ю. Лурье.

Таблица 7.2

**Значения коэффициента Стьюдента  $t_{P,f}$   
при заданной доверительной вероятности  $P$**

Число степеней свободы $f = n - 1$	Доверительная вероятность $P$ , %		
	95	99	99,9
1	12,7	63,7	63,7
2	4,30	3,92	31,6
3	3,18	5,84	12,9
4	2,78	4,60	8,60
5	2,57	4,03	6,86
6	2,45	3,71	5,96
7	2,36	3,50	5,40
8	2,31	3,36	5,04
9	2,26	3,25	4,78
10	2,23	3,17	4,59

**Пример 1**

Для определения содержания меди в сплаве методом иодометрического титрования 1,000 г сплава перевели в раствор объемом 100,0 мл. Из полученного раствора отбирали аликвоты по 10,0 мл и после добавления раствора иодида калия титровали 0,05 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Получены следующие результаты пяти параллельных измерений объема раствора тиосульфата натрия, затраченного на титрование аликвоты, в мл: 15,94; 15,94; 15,84; 14,06 и 15,75. Рассчитайте содержание меди в сплаве, границы доверительного интервала и стандартное отклонение.

*Решение.* В таблице представлены результаты иодометрического титрования и расчет содержания меди в сплаве по уравнению:

$$m(\text{Cu}) = C_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{экв}}(\text{Cu}) \cdot 10 \cdot 10^{-3}, \text{ г.}$$

№	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ , мл	$m(\text{Cu})$ , г	$\omega(\text{Cu})$ , %
1	15,94	0,5021	50,21
2	15,94	0,4948	49,48
3	15,84	0,4990	49,90
4	14,06	0,4429	44,29
5	15,75	0,4961	49,61

Преобразуем выборку рассчитанных результатов определения содержания меди в вариационный ряд: 44,29; 49,48; 49,61; 49,90; 50,21. Для исключения промахов из числа результатов выборочной совокупности с помощью  $Q$ -критерия рассчитываем экспериментальные значения для наибольшего ( $Q_1$ ) и наименьшего значения ( $Q_2$ ) из числа полученных экспериментальных результатов и сопоставляем эти значения с табличным значением  $Q$ -критерия —  $Q_{\text{табл}}$ . Выбираем величину доверительной вероятности  $P = 0,95$  при числе измерений  $n = 5$  и по справочным данным находим значение  $Q_{\text{табл}} = 0,73$ .

Рассчитаем значения  $Q_1$  и  $Q_2$ :

$$Q_1 = (50,21 - 49,90)/(50,21 - 44,29) = 0,05;$$

$$Q_2 = (49,48 - 44,29)/(50,21 - 44,29) = 0,88.$$

Поскольку  $Q_2 > Q_{\text{табл}}$ , величина  $\omega(\text{Cu}) = 44,29\%$  с вероятностью 95 % обусловлена грубой погрешностью и ее следует исключить из дальнейших расчетов. После исключения промаха оставшиеся результаты сводим в таблицу и вычисляем среднее арифметическое, единичное отклонение от среднего и квадрат единичного отклонения.



№	$x_i = \omega(\text{Cu}), \%$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	49,48	-0,32	0,10
2	49,61	-0,19	0,04
3	49,90	-0,10	0,01
4	50,21	0,41	0,17
$n = 4$	$\bar{x} = 49,80$		$\Sigma(x_i - \bar{x})^2 = 0,32$

На основе полученных результатов рассчитываем величину дисперсии и стандартного отклонения:  $V = S^2 = 0,32/(4 - 1) = 0,11$ ;  $S = 0,33 \%$ .

Стандартное отклонение имеет ту же размерность, что и  $x_i$ . Находим по таблице значение коэффициента Стьюдента:  $t_{0,95; f=3} = 3,18$ . При отсутствии систематических погрешностей доверительный интервал, в котором при заданной вероятности  $P = 0,95$  находятся оставшиеся значения выполненных определений ( $n = 4$ ) и истинное значение, рассчитывается следующим образом:  $49,80 \pm (3,18 \cdot 0,33) / \sqrt{4} = (49,80 \pm 0,52) \%$ .

Следует обратить внимание на то, что окончательное среднее значение имеет столько же значащих цифр, сколько их присутствует в исходных данных. Величина, характеризующая доверительный интервал среднего, имеет столько же десятичных знаков, сколько и само среднее.

## Задачи к главе 7

В задачах 1–26 при оценке наличия промахов и статистической обработке данных используйте значение доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

1. При определении содержания свинца в сплаве были получены следующие результаты (%): 14,50; 14,43; 14,99; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,19. Оцените наличие промахов, рассчитайте границы доверительного интервала и относительное стандартное отклонение результатов анализа.

2. Массовую долю (%)  $\text{CuO}$  в минерале определили методом иодометрии и получили результаты: 38,20; 38,00; 37,66. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

3. При определении содержания вольфрама в руде были получены следующие результаты (%): 0,45; 0,44; 0,46; 0,35; 0,36;

0,50; 0,48; 0,40; 0,20; 0,49. Оцените наличие промахов, рассчитайте границы доверительного интервала и относительное стандартное отклонение результатов анализа.

4. При определении концентрации перманганата калия были получены следующие результаты (%): 0,1001; 0,1012; 0,1016; 0,1022; 0,1014; 0,1023; 0,1008; 0,1017; 0,1023; 0,1045. Оцените наличие грубых погрешностей (промахов), рассчитайте границы доверительного интервала и относительное стандартное отклонение результатов анализа.

5. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в руде определили перманганатометрическим методом и получили результаты (%): 60,12; 61,00; 61,25. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

6. При комплексонометрическом определении кальция в сыворотке крови были получены следующие результаты ( $\text{мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ): 101; 102; 96; 103; 104; 98; 112; 97; 99; 104. Оцените наличие промахов, рассчитайте границы доверительного интервала, размах варьирования ( $R$ ) и относительное стандартное отклонение результатов анализа.

7. Получены следующие результаты фотометрического определения марганца в стали (%): 0,80; 0,81; 0,78; 0,83; 0,89. Оцените наличие грубых погрешностей, рассчитайте границы доверительного интервала, размах варьирования ( $R$ ) и относительное стандартное отклонение результатов анализа.

8. Массовую долю (%)  $\text{CuO}$  в минерале определили методом комплексонометрии и получили результаты: 37,70; 37,65; 37,55; 37,68. Оцените наличие промахов. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

9. Методом комплексонометрического титрования определили содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в руде. Получены следующие результаты (%): 60,12; 61,00; 61,25; 56,75; 59,90; 59,92. Оцените наличие промахов. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

10. Спектральным методом получены следующие результаты определения марганца в стали (%): 0,80; 0,81; 0,78; 0,83; 0,76; 0,70. Оцените наличие промахов. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

11. Результаты параллельных определений калия пламенно-фотометрическим методом составили: 12,4; 12,8; 12,3;

12,4 мг/л. Найдите стандартное отклонение единичного результата и доверительный интервал результата анализа, исходя из закона распределения Стьюдента.

12. При определении кальция в сыворотке крови комплексометрическим методом получены следующие результаты (мкг/мл): 104; 103; 108; 107. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

13. При определении кальция в сыворотке крови атомно-абсорбционным методом получены следующие результаты (мкг/мл): 111; 109; 111; 112. Оцените наличие промахов. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

14. Есть ли промахи среди результатов параллельных определений pH: 1,12; 1,20; 1,16; 1,28; 1,17 при выполнении нормального закона распределения? Найдите стандартное отклонение единичного результата и доверительный интервал результата анализа.

15. По результатам параллельных определений натрия пламенно-эмиссионным методом концентрация составила (мг/л): 12,4; 12,8; 12,3; 12,4. Найдите стандартное отклонение единичного результата и доверительный интервал результата анализа, исходя из закона распределения Стьюдента.

16. Концентрация растворенного кислорода в речной воде, определенная методом иодометрического титрования Винклера, составила (мг  $O_2$ /л): 5,31; 5,68; 5,73; 5,65. Оцените наличие промахов. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

17. Методом сухого озоления получены результаты зольности почвы (%): 53,3; 54,7; 58,4; 60,1; 59,2. Оцените наличие промахов. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

18. По результатам иодометрического титрования рассчитано содержание меди в исследуемых образцах сплавов (%): 56,2; 55,4; 53,9; 54,8; 63,2. Оцените наличие промахов. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

19. При иодометрическом определении лактозы в продукте детского питания получены следующие результаты (мас. %): 4,87; 5,15; 4,80; 4,79; 4,88. Оцените наличие промахов. Проведите статистическую обработку полученных результатов.

**20.** Установленное методом Кьельдаля массовое содержание белка в коровьем молоке составило (%): 3,15; 3,16; 3,17. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

**21.** При определении кислотности желеино-мармеладного пересчета на лимонную кислоту получены следующие значения (мас. %): 1,13; 1,15; 1,08; 1,12. Вычислите доверительные границы среднего значения массовой доли кислот в мармеладе.

**22.** При стандартизации раствора серной кислоты получены следующие результаты (моль-экв/л): 0,1001; 0,1010; 0,0992; 0,1009. Проведите статистическую обработку полученных результатов.

**23.** По результатам 4 измерений найдены следующие значения массовой доли (%) бензойной кислоты в маринаде: 0,063; 0,066; 0,067; 0,064. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

**24.** При определении хлорида натрия в мясном фарше методом аргентометрического титрования были получены следующие результаты (мас. %): 1,63; 1,65; 1,68; 1,62. Вычислите доверительные границы среднего значения массовой доли соли в мясном фарше.

**25.** По результатам определения формальдегида в препарате для протравливания зерна получены следующие данные (мас. %): 20,63; 21,05; 20,68; 24,40; 20,62. Оцените наличие промахов. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

**26.** При иодометрическом определении аскорбиновой кислоты в яблочном соке получены следующие результаты (мас. %): 2,63; 2,65; 2,68; 2,62. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения.

## Варианты расчетных заданий

**Вариант 1:** 1) 1, 16; 2) 1, 22, 37, 65; 3) 1; 4) 4; 5) 3, 31, 66, 96, 121, 133, 158; 6) 1, 16, 37; 7) 1.

**Вариант 2:** 1) 2, 14; 2) 2, 11, 38, 66; 3) 2; 4) 7; 5) 6, 32, 67, 97, 122, 134, 159; 6) 2, 17, 38; 7) 2.

**Вариант 3:** 1) 3, 21; 2) 3, 14, 39, 67; 3) 26; 4) 9; 5) 28, 33, 68, 98, 123, 135, 160; 6) 3, 18, 39; 7) 3.

**Вариант 4:** 1) 4, 22; 2) 4, 18, 40, 68; 3) 4; 4) 2; 5) 29, 34, 69, 99, 124, 136, 161; 6) 4, 19, 40; 7) 4.

**Вариант 5:** 1) 5, 18; 2) 5, 23, 41, 69; 3) 5; 4) 1; 5) 30, 35, 70, 100, 125, 137, 162; 6) 5, 20, 41; 7) 5.

**Вариант 6:** 1) 6, 15; 2) 6, 26, 42, 70; 3) 6; 4) 5; 5) 22, 40, 71, 101, 126, 138, 179; 6) 6, 21, 42; 7) 6.

**Вариант 7:** 1) 7, 29; 2) 7, 16, 43, 71; 3) 7; 4) 6; 5) 23, 41, 72, 102, 127, 139, 180; 6) 7, 22, 43; 7) 7.

**Вариант 8:** 1) 8, 28; 2) 8, 19, 44, 72; 3) 8; 4) 10; 5) 24, 42, 73, 103, 128, 140, 181; 6) 8, 23, 44; 7) 8.

**Вариант 9:** 1) 9, 26; 2) 9, 20, 45, 73; 3) 9; 4) 11; 5) 26, 43, 74, 104, 129, 141, 182; 6) 9, 24, 45; 7) 9.

**Вариант 10:** 1) 10, 27; 2) 10, 24, 46, 74; 3) 10; 4) 12; 5) 27, 44, 75, 105, 130, 142, 166; 6) 10, 25, 46; 7) 10.

**Вариант 11:** 1) 11, 24; 2) 12, 21, 47, 75; 3) 11; 4) 13; 5) 14, 45, 76, 106, 131, 143, 183; 6) 11, 26, 47; 7) 11.

**Вариант 12:** 1) 12, 25; 2) 2, 13, 48, 76; 3) 12; 4) 14; 5) 15, 46, 77, 107, 132, 144, 184; 6) 12, 18, 27; 7) 12.

**Вариант 13:** 1) 13, 32; 2) 28, 30, 49, 77; 3) 13; 4) 17; 5) 18, 47, 78, 108, 145, 185; 6) 13, 17, 28; 7) 13.

**Вариант 14:** 1) 19, 31; 2) 10, 15, 50, 78; 3) 14; 4) 15; 5) 17, 48, 79, 109, 146, 186; 6) 14, 20, 29; 7) 14.

**Вариант 15:** 1) 17, 33; 2) 8, 17, 51, 79; 3) 15; 4) 16; 5) 19, 49, 80, 110, 147, 172; 6) 15, 24, 30; 7) 15.

**Вариант 16:** 1) 20, 35; 2) 7, 34, 52, 80; 3) 16; 4) 22; 5) 8, 50, 81, 111, 124, 148, 170; 6) 7, 31, 43; 7) 16.

**Вариант 17:** 1) 2, 30; 2) 9, 33, 53, 72; 3) 17; 4) 20; 5) 9, 53, 82, 112, 130, 149, 175; 6) 9, 30, 44; 7) 17.

**Вариант 18:** 1) 16, 34; 2) 6, 25, 54, 75; 3) 18; 4) 19; 5) 10, 55, 83, 113, 124, 150, 165; 6) 5, 21, 38; 7) 18.

**Вариант 19:** 1) 11, 36; 2) 8, 35, 55, 85; 3) 19; 4) 18; 5) 12, 61, 84, 114, 128, 151, 177; 6) 4, 20, 45; 7) 19;

**Вариант 20:** 1) 26, 35; 2) 21, 29, 56, 70; 3) 20; 4) 17; 5) 13, 57, 60, 85, 115, 152, 168; 6) 3, 19, 46; 7) 20.

**Вариант 21:** 1) 2, 33; 2) 10, 31, 57, 81; 3) 14; 4) 21; 5) 1, 51, 62, 87, 116, 153, 171; 6) 2, 18, 36; 7) 21.

**Вариант 22:** 1) 20, 31; 2) 14, 27, 58, 82; 3) 21; 4) 22; 5) 2, 52, 63, 95, 117, 154, 167; 6) 1, 17, 34; 7) 22.

**Вариант 23:** 1) 15, 36; 2) 17, 36, 63, 83; 3) 22; 4) 24; 5) 4, 54, 59, 90, 118, 155, 169; 6) 9, 16, 41; 7) 23.

**Вариант 24:** 1) 8, 19; 2) 24, 32, 64, 84; 3) 23; 4) 23; 5) 5, 58, 65, 88, 119, 156, 173; 6) 10, 24, 44; 7) 24.

**Вариант 25:** 1) 4, 21; 2) 8, 15, 61, 86; 3) 24; 4) 25; 5) 7, 56, 64, 89, 120, 176, 189; 6) 11, 23, 28; 7) 25.

## Ответы к задачам

### Ответы к задачам к разделу 1

- |   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 1407,4 мл.                           | 18. 0,007458 г/мл; 0,1329 н.; |
| 2. 0,005200 г/мл; 0,1061 н.;            | 0,006514 г/мл.                |
| 0,01761 г/мл.                           | 19. 59,0172 г; 0,1189 н.      |
| 3. 7,1055 г.                            | 20. 0,008502; 0,01937 г/мл.   |
| 4. 0,01663 г/мл; 0,4156 н.;             | 21. 1:3.                      |
| 0,02037 г/мл.                           | 22. 100 и 400 мл.             |
| 5. 17,6 мл.                             | 23. 195,8 мл.                 |
| 6. 0,007459 г/мл.                       | 24. 49,8 мл.                  |
| 7. 8,75 л.                              | 25. 9,1 мл.                   |
| 8. 0,1691 н.; 0,002876 г/мл.            | 26. 0,3080 н. KCl; 0,07692 н. |
| 9. 0,009003 г/мл; 0,02000 н.            | NaNO <sub>3</sub> .           |
| 10. 1,0869 М; 2,1737 н.;                | 27. 230,76 и 769,24 г;        |
| 0,1066 г/мл.                            | 1,1065 г/мл.                  |
| 11. 0,09487 н. (М);                     | 28. 0,16 М.                   |
| 0,01204 г/мл.                           | 29. 12 мл; 0,001823           |
| 12. 2214 мл.                            | и 0,008494 г/мл.              |
| 13. 3,9288 н.; 0,2296                   | 30. 61,18 и 953,79 мл;        |
| и 0,6674 г/мл.                          | 0,1220 г/мл.                  |
| 14. 190 мл.                             | 31. 24,92 мл.                 |
| 15. 0,01080 г/мл; 0,2203 н.;            | 32. 923 мл.                   |
| 0,03657 г/мл.                           | 33. 2,3376 г.                 |
| 16. 0,002180 г/см <sup>3</sup> ;        | 34. 1,22 мл.                  |
| 0,001111 г/см <sup>3</sup> ; 0,03514 н. | 35. 0,2548 н.                 |
| 17. 4,7673 г; 0,01006 г/мл.             | 36. 4,585 г.                  |

### Ответы к задачам к разделу 2

- |                            |                             |
|----------------------------|-----------------------------|
| 1. pH = 2,10; pOH = 11,90. | 7. pH = 11,18; pOH = 2,82.  |
| 2. pH = 12,40; pOH = 1,60. | 8. pH = 2,55; pOH = 11,45.  |
| 3. pH = 13,10; pOH = 0,90. | 9. pH = 2,00; pOH = 12,00.  |
| 4. pH = 2,26; pOH = 11,74. | 10. pH = 2,08; pOH = 11,92. |
| 5. pH = 2,08; pOH = 11,92. | 11. pH = 3,03.              |
| 6. pH = 2,12; pOH = 11,88. | 12. pH = 10,97; pOH = 3,03. |

13.  $\text{pH} = 3,27$ .
14.  $\text{pH} = 3,18$ .
15.  $[\text{H}^+] \approx [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  
 $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ;  
 $[\text{AsO}_4^{3-}] = 1,9 \cdot 10^{-17} \text{ M}$ .
16.  $[\text{H}^+] \approx [\text{HSe}^-] =$   
 $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Se}^{2-}] =$   
 $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 2,49$ .
17.  $[\text{H}^+] \approx [\text{HSeO}_3^-] = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  
 $[\text{SeO}_3^{2-}] = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ ;  
 $\text{pH} = 2,47$ .
18.  $\text{pH} = 1,84$ .
19.  $\text{pH} = 1,98$ .
20.  $\text{pH} = 11,84$ ;  $\text{pOH} = 2,16$ .
21.  $\text{pH} = 6,28$ .
22.  $0,023 \text{ M}$ .
23.  $\text{pH} = 2,36$ .
24.  $0,01 \text{ M}$ .
25.  $\text{pH} = 2,55$ .
26.  $0,229 \text{ M}$ .
27.  $0,036 \text{ M}$ .
28.  $\text{pH} = 0,64$ .
29.  $\text{pH} = 2,33$ .
30.  $1,12 \text{ M}$ .
31.  $0,144 \text{ M}$ .
32.  $\text{pH} = 10,38$ .
33.  $\text{pH} = 9,56$ .
34.  $\text{pH} = 1,90$ .
35.  $\text{pH} = 11,64$ .
36.  $\text{pH} = 11,54$ .
37.  $\text{pH} = 4,13$ ;  $1,95 \text{ мл}$ .
38.  $\text{pH} = 3,76$ ;  $0,174 \text{ г}$ .
39.  $3,95$ .
40.  $4,58$ .
41.  $9,24$ .
42.  $4,42 \text{ г}$ .
43.  $9,46$ .
44.  $\text{pH} = 3,55$ ;  $\pi = 0,07$ .
45.  $2,015 \text{ г}$ ;  $\pi = 0,016$ .
46.  $10,62$ .
47.  $\text{pH} = 7,18$ ;  $\pi = 0,018$ .
48.  $4,32 \text{ мл}$ ;  $\pi = 0,065$ .
49.  $2,287 \text{ г}$ .
50.  $16,3 \text{ мл}$ .
51.  $12,3$ .
52.  $0,306 \text{ г}$ ;  $\pi = 0,042$ .
53.  $5,36$ .
54.  $9,01 \text{ г}$ .
55.  $14,65 \text{ мл}$ .
56.  $46,7 \text{ мл}$ .
57.  $2,00 \text{ г}$ .
58.  $6,75$ .
59.  $3,6 \text{ мл}$ .
60.  $11,82$ .
61.  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,438 \text{ M}$ ;  
 $C(\text{NaHCO}_3) = 0,145 \text{ M}$ .
62.  $7,03$ .
63.  $C(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,215 \text{ M}$ ;  
 $C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,333 \text{ M}$ .
64.  $536 \text{ и } 775 \text{ мл}$ .
65.  $\text{pH} = 5,35$ ;  $h = 1,27 \cdot 10^{-4}$ .
66.  $\text{pH} = 5,47$ ;  $h = 1,69 \cdot 10^{-4}$ .
67.  $\text{pH} = 11,55$ ;  $h_1 = 5,92 \cdot 10^{-2}$ .
68.  $\text{pH} = 12,39$ ;  $h_1 = 0,618$ .
69.  $\text{pH} = 8,19$ ;  $h = 3,55 \cdot 10^{-5}$ .
70.  $\text{pH} = 7,00$ ;  $h = 0,006$ .
71.  $\text{pH} = 8,62$ ;  $h = 1,38 \cdot 10^{-4}$ .
72.  $\text{pH} = 8,25$ ;  $h = 8,95 \cdot 10^{-6}$ .
73.  $\text{pH} = 7,91$ ;  $h = 2,37 \cdot 10^{-5}$ .
74.  $\text{pH} = 9,89$ ;  $h = 3,84 \cdot 10^{-4}$ .
75.  $\text{pH} = 9,27$ ;  $h = 0,517$ .
76.  $\text{pH} = 9,76$ .
77.  $\text{pH} = 8,34$ .
78.  $\text{pH} = 4,77$ ;  $h_1 = 1,71 \cdot 10^{-3}$ .
79.  $\text{pH} = 8,25$ ;  $h = 8,92 \cdot 10^{-5}$ .
80.  $\text{pH} = 2,80$ ;  $h_1 = 6,32 \cdot 10^{-2}$ .
81.  $0,58 \text{ г}$ .
82.  $\text{pH} = 5,80$ ;  $h_1 = 1,58 \cdot 10^{-4}$ .
83.  $21 \text{ мл}$ .
84.  $5,7 \text{ мл}$ .
85.  $\text{pH} = 5,47$ .
86.  $8,54 \text{ г}$ .



**Ответы к задачам к разделу 3**

- |   |   |
|---|---|
| 1. 0,802.   | 7. $3,3 \cdot 10^{-8}$ М.   |
| 2. $[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ — $2,0 \cdot 10^{-3}$ М;<br>$[\text{Hg}(\text{SCN})_3]^-$ — $2,2 \cdot 10^{-2}$ М;<br>$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ —<br>$9,2 \cdot 10^{-3}$ М.   | 8. 1,211 г.<br>9. 0,162 М.<br>10. $2,7 \cdot 10^{-16}$ М.<br>11. Возрастет в 4 раза.<br>12. 0,499.                          |
| 3. 0,547.   | 13. 9,52.   |
| 4. $[\text{HgCl}]^+$ — $2,6 \cdot 10^{-10}$ М;<br>$[\text{HgCl}_2]$ — $3,3 \cdot 10^{-4}$ М;<br>$[\text{HgCl}_3]^-$ — $1,1 \cdot 10^{-2}$ М;<br>$[\text{HgCl}_4]^{2-}$ — $6,1 \cdot 10^{-3}$ М.   | 14. 4.<br>15. Уменьшится в 2,8 раза.<br>16. $8,8 \cdot 10^2$ .  |
| 5. $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ — 0,02;<br>$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ — 0,98.   | 17. 0,94.<br>18. $8,5 \cdot 10^{31}$ .  |
| 6. $\text{Zn}^{2+}$ — $2,6 \cdot 10^{-4}$ ;<br>$[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$ — $1,9 \cdot 10^{-3}$ ;<br>$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ — $1,7 \cdot 10^{-4}$ ;<br>$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ — 0,18;<br>$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — 0,80. | 19. $1,53 \cdot 10^5$ .<br>20. $9,52 \cdot 10^{19}$ .<br>21. $8,51 \cdot 10^6$ .<br>22. 10,0.<br>23. $1,55 \cdot 10^{-3}$ . |

**Ответы к задачам к разделу 4**

- |  |  |
|--|--|
| 1. а) $1,33 \cdot 10^{-5}$ М;<br>$6,50 \cdot 10^{-5}$ М;<br>б) $1,26 \cdot 10^{-4}$ М;<br>$6,50 \cdot 10^{-4}$ М.    | 11. $1,65 \cdot 10^{-5}$ М.<br>12. Образуется.<br>13. Увеличится в $8,14 \cdot 10^4$ раз.<br>14. $4,39 \cdot 10^{-7}$ М. |
| 2. 0,0421 и 0,0226 г.  | 15. $2,26 \cdot 10^{-14}$ М.   |
| 3. Образуется.   | 16. $1,09 \cdot 10^{-6}$ М.  |
| 4. 4,67 и 7,17.  | 17. Уменьшится в 13,51 раза.   |
| 5. Уменьшится в 3,25 раза.   | 18. Увеличится в 1,58 раза.  |
| 6. а) $6,93 \cdot 10^{-5}$ М<br>и $4,80 \cdot 10^{-5}$ М;<br>б) $9,11 \cdot 10^{-9}$ М<br>и $2,51 \cdot 10^{-17}$ М. | 19. 3,50 и 4,83.<br>20. $3,94 \cdot 10^{-4}$ М.<br>21. Уменьшится в 326 раз.<br>22. 12,41 г; $8,1 \cdot 10^{-4}$ М.      |
| 7. 0,1647 и 0,0564 г.  | 23. $3,35 \cdot 10^{-6}$ М.  |
| 8. Образуется.   | 24. $1,32 \cdot 10^{-13}$ М.   |
| 9. в $8,84 \cdot 10^5$ раз.  | 25. $8,9 \cdot 10^{-6}$ М.   |
| 10. 1,83 и 3,50.   | 26. $3,62 \cdot 10^{-2}$ М.  |

**Ответы к задачам к разделу 5**

- |                            |  |
|----------------------------|--|
| 31. 0,04059 н.; 0,04142 М. | 34. 0,05714 н.; 0,002083<br>и 0,003028 г/мл. |
| 32. 98,16 %.               |  |
| 33. 19,67 мл; 0,56 %.      | 35. 57,97; 40,97 и 1,06 %.                   |

36. 0,01633 н.; 0,01675 М (н.).  
37. 0,4282 г.  
38. 0,2042 г.  
39. 0,9032 г.  
40. 95,02 %.  
51. 71,68 %.  
52. 0,4076 г; 95,14 %.  
53. 96,85 %.  
54. 71,70 и 23,27 %.  
55. КОН.  
56. 0,95 ммоль-экв/л.  
57. 43,56 %.  
58. 1,1138 г/л.  
59. 49,72 %.  
60. 0,6880 н.  
61. 50,27 %.  
62. 87,99 и 45,49 г/л.  
63. 1,3975 г.  
64. а) 14,60 мл; б) 10,95 мл.  
65. 49,08 и 45,24 %.  
66. 0,313 В.  
67. 0,947 В (99,9 %),  
1,271 В (100 %)  
и 1,593 В (100,1 %).  
68. 0,947 В (99,9 %),  
1,353 В (100 %)  
и 1,421 В (100,1 %).  
69. 1,303 В.  
70. 0,948 В (99,9 %),  
1,250 В (100 %),  
1,292 В (100,1 %).  
71. 0,930 В (99,8 %)  
и 1,309 В (100,2 %).  
72. 0,846 В.  
73. 1,330; 1,055; 0,779  
и 0,504 В.  
74. 40 %.  
75. 0,12 В.  
76. 0,833 В.  
77. 1,452 В.  
78. 1,387 В.  
79. 0,815 и 1,328 В.  
80. 0,807 и 1,476 В.  
81. 0,845 и 1,458 В.  
82. 1,510; 1,321; 1,132  
и 1,038 В.  
83. 0,486 и 0,305 В.  
84. 0,178 В.  
85. 0,186 В.  
86.  $8,9 \cdot 10^{16}$ .  
87. 0,228 В (99,9 %),  
1,123 В (100 %)  
и 1,421 В (100,1 %).  
88. 1,287 В.  
90. 0,958 В.  
91. 1,347 В.  
92. 0,939 В.  
93.  $2,2 \cdot 10^{140}$ .  
94.  $2,4 \cdot 10^{12}$ ;  $4,6 \cdot 10^{39}$ .  
95. 70%.  
96. 161,1 мл, 0,001641 г/мл.  
97. 1,30 мг/мл.  
98. 0,0385 г.  
99. 23,37 %.  
100. 3,90 %.  
101. 0,0405 г Fe и 0,0212 г Cr.  
102. 0,03866 н.;  
0,001076 г/мл.  
103. 1,3169 г; 0,003151 г/мл.  
104. 0,078 г.  
105. 18,17 %.  
106. 2,3708 г.  
107. 0,06249 н.  
108. 29,13 %.  
109. 0,04542 н.;  
0,007181 г/мл.  
110. 0,002337 г/мл.  
111. 94,66 %.  
112. 0,139 и 0,036 г.  
113. 95,34 %.  
114. 20,41 %.  
115. 32,16 %.

116. 58,95 %.  
117. 98,95 %.  
118. 0,0279 г.  
119.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
120. 63,35 %  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  
36,65 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
121. 0,65 %.  
122. 10,12 %.  
123. 0,003182 г/мл; 0,0955 г.  
124. 1,72 мг/л.  
125. 0,3154 г/л.  
126. 52,7516 г.  
127. 31,58 %.  
128. 38,89 %, 0,004855 г/мл.  
129. 85,54 %.  
130. 3,24 %.  
131. 110,92 г  $\text{I}_2$ /100 г жира.  
132. 4,33 %.  
133. 0,0310 н.; 0,001099 г/мл.  
134. 51,68 %.  
135. 5,4348 г.  
136. 0,0929 г.  
137. 1,1350 г.  
138. 70,53 %.  
139. 2,08 %.  
140. 69,32 %.  
141. 0,0418 г.  
142. 98,75 %.  
143. 99,15 %.  
144. 60,40 %.  
145. 92,28 %.  
146. 92,55 %.  
147. 0,0124 г.  
148. 37,56 %.  
149. 74,21 мг/л.  
150. 0,07314 М.  
151. 0,01603 М.  
152. 0,6005 г; 0,01890 М;  
0,001201 г/мл.  
153. 360,2 мг/л.  
154. 36,86 %.
155. 2,42 ммоль-экв./л..  
156. 7,73 ммоль-экв./л.  
157. 14,05 %.  
158. 14,97 %.  
159. 41,83 %.  
160. 9,42 ммоль-экв/л.  
161. 10,17; 7,37  
и 2,80 ммоль-экв/л.  
162. 5,25 ммоль-экв./л.  
163. 2,9191 г.  
164. 59,24 %.  
165. 58,71 %.  
166. 72,63 %.  
167. 23,13 %.  
168. 0,04811 н.; 0,008173;  
0,002812 г/мл.  
169. 0,03798 н.;  
0,003908 г/мл.  
170. 1,17 %.  
171. 6,1819 г.  
172. 0,89 %.  
173. 152,56 мл; 0,916 %.  
174. 1,74 %.  
175. 10,03 %.  
176. 0,1051 н.; 0,003726 г/мл.  
177. 3,9144 г.  
178. 0,2940 г.  
179. 22,69 %.  
180. 0,0352 г.  
181. 95,50 %.  
182. 5,83 и 3,31 %.  
183. 4,9303 г.  
184. 0,05005 М;  
0,002006 г/мл.  
185. 7,01 %.  
186. 96,01 %.  
187. 35,36 и 138,44 г.  
188. 7,68 %.  
189. 0,01969 М;  
0,004080 г/мл;  
0,1020 г.

**К разделу 6**

- |   |                              |
|---|------------------------------|
| 1. 0,56 мл.   | 19. ~1,09 г.                 |
| 2. 1,62 мл.   | 21. ~0,19 г.                 |
| 3. 1,88 мл.   | 22. ~0,60 г.                 |
| 4. 2,56 мл.   | 23. ~0,94 г.                 |
| 5. $9,06 \cdot 10^{-5}$ г.                                    | 24. 38,26 %.                 |
| 6. $7,11 \cdot 10^{-14}$ г.                                   | 25. 0,2618 г.                |
| 7. а) $1,44 \cdot 10^{-4}$ г;<br>б) $1,92 \cdot 10^{-7}$ г.   | 26. $\sim 2,01 \div 2,06$ г. |
| 8. 0,1051 г.  | 27. 3,81 %.                  |
| 9. а) $6,14 \cdot 10^{-4}$ г;<br>б) $1,83 \cdot 10^{-7}$ г.   | 28. 35,28 %.                 |
| 10. 0,2960 г.   | 29. 8,17 %.                  |
| 11. а) $4,88 \cdot 10^{-5}$ г;<br>б) $2,20 \cdot 10^{-7}$ г.  | 30. 91,70 %.                 |
| 12. а) $3,53 \cdot 10^{-9}$ г;<br>б) $8,23 \cdot 10^{-28}$ г. | 31. 17,03 %.                 |
| 13. $1,52 \cdot 10^{-4}$ %.                                   | 32. 13,26 %.                 |
| 14. а) $6,12 \cdot 10^{-4}$ г;<br>б) $2,56 \cdot 10^{-7}$ г.  | 33. 5,58 %.                  |
| 15. а) $1,81 \cdot 10^{-8}$ г;<br>б) $3,0 \cdot 10^{-26}$ г.  | 34. 5,03 %.                  |
| 16. $\sim 2,44 \div 2,79$ г.                                  | 35. 69,36 %.                 |
| 17. ~0,63 г.  | 36. 0,2074 г.                |
| 18. ~0,07 г.  | 37. 0,82 %.                  |
|   | 38. 84,25 %.                 |
|   | 39. 94,85 %.                 |
|   | 40. 73,67 %.                 |
|   | 41. 8,10 %.                  |
|   | 42. 0,0154 г.                |

**Ответы к задачам к разделу 7**

- |   |   |
|---|---|
| 1. $S_r = 8,68 \cdot 10^{-3}$ ;<br>$14,42 \pm 0,10$ %.                            | 8. $S = 0,07$ %;<br>$37,65 \pm 0,11$ %.           |
| 2. $S = 0,273$ %;<br>$37,95 \pm 0,68$ %.  | 9. $S = 0,64$ %;<br>$60,44 \pm 0,80$ %.           |
| 3. $S = 5,51 \cdot 10^{-3}$ %;<br>$0,44 \pm 0,04$ %.                              | 10. $S = 0,05$ %; $0,78 \pm 0,05$ %.              |
| 4. $S_r = 7,28 \cdot 10^{-3}$ ;<br>$0,1015 \pm 0,0006$ %.                         | 11. $S = 0,2$ (мг/л);<br>$12,5 \pm 0,3$ (мг/л).   |
| 5. $S = 0,626$ %;<br>$60,79 \pm 1,56$ %.  | 12. $S = 2,38$ (мкг/мл);<br>$106 \pm 4$ (мкг/мл). |
| 6. $R = 8$ ; $S_r = 3,08 \cdot 10^{-2}$ ;<br>$100 \pm 2$ (мкг·мл <sup>-1</sup> ). | 13. $S = 1,29$ (мкг/мл);<br>$111 \pm 2$ (мкг/мл). |
| 7. $R = 0,11$ ; $S_r = 4,88 \cdot 10^{-2}$ ;<br>$0,82 \pm 0,05$ %.                | 14. $S = 0,06$ ; $1,19 \pm 0,07$ .                |
|   | 15. $S = 0,2$ (мг/л);<br>$12,5 \pm 0,3$ (мг/л).   |

- |   |   |
|---|---|
| 16. $S = 0,19$ (мг/л);<br>$5,59 \pm 0,30$ (мг/л). | 22. $S = 0,008; 0,1003 \pm$<br>$\pm 0,0127$ (моль-экв/л). |
| 17. $S = 3,0 \%$ ; $57,1 \pm 3,7 \%$ .            | 23. $S = 0,002 \%$ ;<br>$0,065 \pm 0,003 \%$ .            |
| 18. $S = 0,97 \%$ ; $55,1 \pm 1,5 \%$ .           | 24. $S = 0,03 \%$ ; $1,65 \pm 0,05 \%$ .                  |
| 19. $S = 0,05 \%$ ; $4,84 \pm 0,08 \%$ .          | 25. $S = 0,21 \%$ ; $20,75 \pm 0,33 \%$ .                 |
| 20. $S = 0,01 \%$ ; $3,16 \pm 0,02 \%$ .          | 26. $S = 0,03 \%$ ; $2,65 \pm 0,05 \%$ .                  |
| 21. $S = 0,03 \%$ ; $1,12 \pm 0,05 \%$ .          |   |

## Рекомендуемая литература

### Основная литература

1. Основы аналитической химии. В 2-х кн. : учебник для студ. хим. вузов / под редакцией Ю. А. Золотова. — 6-е изд. — Москва : Академия, 2014.
2. Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1 : учебник для вузов / В. П. Васильев. — Москва : Дрофа, 2009.
3. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений : учебное пособие / Ю. Я. Харитонов, Д. Н. Джабаров. — Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2015.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство / под редакцией Ю. А. Золотова, Т. Н. Шеховцовой, К. В. Осколка. — Москва : Лаборатория знаний, 2017.
5. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2 кн. / Ю. Я. Харитонов. — 6-е изд., испр. и доп. — Москва : ГЭОТАР-Медиа», 2014.
6. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под редакцией О. М. Петрухина, Л. Б. Кузнецовой. — Москва : Лаборатория знаний. 2017.
7. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — 6-е изд., перераб. и доп. — Москва : Альянс, 2017.
8. Пилипенко, А. Т. Аналитическая химия. В 2 т. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий — Москва : Химия, 1990.
9. Систематические и случайные погрешности химического анализа : учебное пособие для вузов / под редакцией М. С. Черновьянц. — Москва : Академкнига, 2004.
10. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. — Москва : Мир, 2001.

### Дополнительная литература

1. Отто, М. Современные методы аналитической химии. В 2 т. / М. Отто. — Москва : Техносфера, 2004.

2. Аналитическая химия В 3 т. Т. 1. Методы идентификации и определения веществ : учебник для студентов вузов / А. А. Беляustin [и др.] ; под редакцией Л. Н. Москвина. — Москва : Академия, 2008.

3. Бончев, П. Р. Введение в аналитическую химию / П. Р. Бончев. — Ленинград : Химия, 1978.

4. Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт. — Москва : Химия, 1997.

5. Аналитическая химия: проблемы и подходы. В 2 т. / под редакцией Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмера. — Москва : Мир, 2004 г.

6. Основы аналитической химии: задачи и вопросы / под редакцией Ю. А. Золотова. — Москва : Высшая школа, 2004.

### **Электронные образовательные ресурсы**

1. <http://www.chem.msu.su/rus/elibrary> — фонд публикаций для информационного обеспечения учебных курсов по химии для студентов и аспирантов химического факультета МГУ.

2. <http://www.ximuk.ru/> — химическая энциклопедия, справочник по веществам.

3. <http://rushim.ru/books/> — набор учебников по химии.

4. <http://www.chemical-analysis.ru/> — портал аналитической химии.

## **Новые издания по дисциплине «Аналитическая химия» и смежным дисциплинам**

1. *Александрова, Э. А.* Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 1. Химические методы анализа : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

2. *Александрова, Э. А.* Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 2. Физико-химические методы анализа : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

3. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

4. Аналитическая химия : учебное пособие для вузов / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

5. *Бекман, И. Н.* Неорганическая химия. Радиоактивные элементы : учебник для бакалавриата и магистратуры / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

6. *Мартынова, Т. В.* Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под общей редакцией Т. В. Мартыновой. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

7. *Неудачина, Л. К.* Химия координационных соединений : учебное пособие для академического бакалавриата / Л. К. Неудачина, Н. В. Лакиза. — Москва : Издательство Юрайт, 2019 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та.



8. *Никитина, Н. Г.* Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник и практикум для академического бакалавриата / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханова ; под редакцией Н. Г. Никитиной. — 4-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

9. *Никитина, Н. Г.* Общая и неорганическая химия в 2 ч. Часть 1, теоретические основы : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

10. *Никитина, Н. Г.* Общая и неорганическая химия в 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

11. *Никольский, А. Б.* Общая и неорганическая химия в 2 т. Том 2 : учебник для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 6-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

12. *Общая и неорганическая химия. Задачник : учебное пособие для академического бакалавриата / С. С. Бабкина [и др.] ; под редакцией С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.*

13. *Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учебное пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.]. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.*

14. *Подкорытов, А. Л.* Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование : учебное пособие для вузов / А. Л. Подкорытов, Л. К. Неудачина, С. А. Штин. — Москва : Издательство Юрайт, 2019 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та.

15. *Росин, И. В.* Общая и неорганическая химия в 3 т. Т. 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

16. *Росин, И. В.* Общая и неорганическая химия в 3 т. Т. 2. Химия s-, d- и f-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

17. *Росин, И. В.* Общая и неорганическая химия в 3 т. Т. 3. Химия p-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

18. *Суворов, А. В.* Общая и неорганическая химия в 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / А. В. Су-

воров, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

19. Цвет, М. С. Хроматографический адсорбционный анализ / М. С. Цвет. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.

20. Электрохимические методы анализа. Лабораторный практикум : учебное пособие для академического бакалавриата / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева. — Москва : Издательство Юрайт, 2019 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**

список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)

в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**

e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны  
на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

*Учебное издание*

**Борисов Алексей Николаевич,  
Тихомирова Ирина Юльевна**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ ПЕДАГОГОВ. РАСЧЕТЫ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ**

**Учебник и практикум для вузов**

Формат 60×90 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 9,56

**ООО «Издательство Юрайт»**

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)