

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Программа, методические указания
и контрольные задания по дисциплинам
«Аналитическая химия», «Аналитическая химия
и физико-химические методы анализа»
для студентов химико-технологических специальностей
заочной формы обучения**

Минск 2012

УДК 543(075.4)
ББК 24.4я73
А64

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

С о с т а в и т е л и :

А. Е. Соколовский, Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко

Р е ц е н з е н т

кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии БГТУ *Л. И. Хмылко*

Аналитическая химия : программа, методические указания и контрольные задания по дисциплинам «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения / сост. : А. Е. Соколовский, Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко. – Минск : БГТУ, 2012. – 121 с.

ISBN 978-985-530-160-9.

Изложены учебная программа по дисциплинам «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» и задания для выполнения двух контрольных работ. В каждом разделе дается краткое теоретическое введение, приводятся примеры решения предлагаемых типов задач.

УДК 543(075.4)
ББК 24.4я73

ISBN 978-985-530-160-9 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Издание включает весь необходимый материал для выполнения студентами заочного факультета контрольных заданий по химическим методам анализа.

Основой занятий по предмету является учебная программа. Она приведена в начале пособия и соответствует современным представлениям науки.

Главная часть контрольных заданий – задачи, охватывающие все разделы учебной программы и полностью ей соответствующие. Решая задачи, студенты расширяют и закрепляют знания по аналитической химии. При этом у них формируются навыки самостоятельной работы с учебником и справочной литературой.

Кроме контрольных заданий, каждый раздел снабжен небольшим теоретическим введением. Оно не может выступать в качестве учебника и не может заменить его, а только содержит основные расчетные формулы и небольшие теоретические пояснения, необходимые для выполнения расчетных заданий.

С целью оказания помощи студентам заочного факультета при выполнении контрольного задания в каждом разделе приведены примеры решения задач. При выборе примеров авторы руководствовались опытом проверки контрольных заданий. Особое внимание уделялось задачам, в решении которых наиболее часто встречаются ошибки, однако не остались без внимания и те, с которыми студенты обычно справлялись, так как уровень подготовки студентов существенно различается.

Значения физико-химических констант, используемых в данных методических указаниях, взяты из справочника [1]. Им же авторы рекомендуют пользоваться при выполнении контрольных заданий.

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Прежде чем начать изучение аналитической химии, повторите по учебнику неорганической химии периодический закон Д. И. Менделеева, общие закономерности химических реакций и теорию растворов. Затем по учебной литературе ознакомьтесь с теоретической частью аналитической химии, которая состоит из ряда важнейших тем. Их изучение должно предшествовать лабораторным работам по аналитической химии (лабораторно-очная сессия). После этого приступайте к выполнению одного варианта каждого контрольного задания. *Номер варианта определяется по двум последним цифрам Вашего личного шифра* (см. таблицу на с. 116–117).

Контрольное задание состоит из ряда вопросов и задач. Ответы на контрольные вопросы должны быть краткими, но точными и ясными. Уравнения реакций необходимо писать в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Для химических реакций и различных приемов нужно описывать условия их выполнения (температура, рН среды, концентрация, окраска соединений и т. д.). Там, где это необходимо, указывайте физико-химические константы диссоциации и устойчивости, произведение растворимости, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы и другие характеристики соединений, которые Вы можете найти в справочниках [1, 2].

При выполнении задания следует приводить весь ход решения задач. Вычисления необходимо давать полностью. Решение задач должно включать уравнения реакций, расчетные формулы в общем виде, числовые значения постоянных величин. При этом надо приводить краткое объяснение при выполнении вспомогательных расчетов.

После того, как две контрольные работы будут зачтены, студент допускается к лабораторному практикуму (очная сессия).

ПРОГРАММА КУРСА «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» ДЛЯ СТУДЕНТОВ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

Введение

Предмет аналитической химии. Значение аналитической химии. Классификация методов аналитической химии: методы разделения, методы обнаружения и методы определения (химические и инструментальные). Цели и задачи методов.

Общая схема аналитического определения. Выбор метода анализа. Отбор пробы и пробоподготовка.

Метрологические основы аналитической химии. Статистическая обработка результатов анализа.

Аналитический контроль технологических процессов. Автоматизация и компьютеризация аналитических определений.

Общие теоретические основы аналитической химии

Общие вопросы теории растворов

Раствор как среда для проведения аналитических реакций. Влияние физико-химических характеристик растворителя на химико-аналитические свойства ионов. Основы теории сильных электролитов. Активность, коэффициент активности, ионная сила растворов.

Основные типы химических реакций, используемых в аналитической химии

Кислотно-основное равновесие. Равновесие в водных растворах кислот, оснований и амфолитов. Буферные растворы, их состав и свойства. Расчет рН протолитических систем на основе теории Бренстеда – Лоури. Применение реакций кислотно-основного

взаимодействия в аналитической химии. Значение буферных систем в химическом анализе.

Окислительно-восстановительное равновесие. Сопряженная окислительно-восстановительная пара. Окислительно-восстановительный потенциал и факторы, влияющие на его значение. Окислительно-восстановительные реакции, их константа равновесия, направление и скорость. Автокаталитические и индуцированные реакции, их роль в химическом анализе. Применение реакций окисления – восстановления в аналитической химии.

Равновесие комплексообразования. Строение и свойства комплексных соединений. Полидентантные лиганды, хелатные комплексы, хелатный эффект. Равновесия в растворах комплексных соединений, константы устойчивости комплексных ионов. Использование реакций комплексообразования в аналитической химии.

Равновесие в системе осадок – раствор. Гетерогенное химическое равновесие в растворах малорастворимых электролитов. Правило произведения растворимости и его использование в аналитической химии. Константа растворимости (произведение активностей). Факторы, влияющие на растворимость малорастворимых соединений: солевой эффект, влияние одноименных ионов и конкурирующих реакций. Использование гетерогенных систем в аналитических целях.

Органические аналитические реагенты

Особенности органических аналитических реагентов: высокая чувствительность и избирательность действия. Применение органических аналитических реагентов в анализе.

Химические методы разделения и обнаружения

Общие вопросы качественного анализа

Цели и задачи качественного анализа. Классификация методов качественного анализа в зависимости от величины пробы. Техника эксперимента: качественные пробирочные, капельные и микрокристаллоскопические реакции.

Аналитический эффект. Аналитические химические реакции и условия их проведения. Общие, групповые и характерные (селективные и специфические) реакции.

Аналитические классификации катионов и анионов. Аналитические группы ионов и периодический закон Д. И. Менделеева. Систематический и дробный качественный анализ.

Использование реакций осаждения, комплексообразования, кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций в качественном анализе. Органические аналитические реагенты, их преимущества и применение в качественном анализе.

Методы разделения и обнаружения ионов, имеющих наибольшее значение в химической технологии

I аналитическая группа катионов. Общая характеристика. Характерные реакции ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ и Mg^{2+} . Методы разложения и удаления солей аммония. Систематический ход анализа смеси катионов I группы.

II аналитическая группа катионов. Общая характеристика, групповой реагент. Характерные реакции ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} . Оптимальные условия осаждения катионов II группы. Систематический ход анализа смеси катионов II группы и смеси катионов I–II групп.

III аналитическая группа катионов. Общая характеристика, групповой реагент. Характерные реакции ионов Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} . Оптимальные условия осаждения катионов III группы. Систематический ход анализа смеси катионов III группы и смеси катионов I–III групп.

I аналитическая группа анионов. Общая характеристика, групповой реагент. Характерные реакции ионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

II аналитическая группа анионов. Общая характеристика, групповой реагент. Характерные реакции ионов Cl^- , I^- .

III аналитическая группа анионов. Общая характеристика. Характерные реакции ионов NO_2^- , NO_3^- . Анализ смеси анионов I–III групп.

Анализ неизвестного вещества

Основные этапы проведения качественного химического анализа: подготовка вещества к анализу, отбор средней пробы, растворение твердых веществ, предварительные испытания, анализ катионов и анионов.

Химические методы количественного анализа

Общие вопросы количественного анализа

Цели и задачи количественного анализа. Классификация химических методов количественного анализа. Требования к точности измерений и точности вычислений в количественном анализе. Метрологические характеристики химических методов количественного анализа.

Гравиметрические методы анализа

Сущность и основные операции метода. Классификация гравиметрических методов анализа – методы осаждения, прямые и косвенные методы отгонки, методы выделения. Аналитические возможности, достоинства и недостатки гравиметрического метода анализа.

Общая схема аналитического определения по методу осаждения. Осаждаемая и гравиметрическая форма, требования к ним. Неорганические и органические осадители, требования к ним. Выбор осадителя и расчет его количества. Расчет результатов гравиметрического определения.

Кристаллические и аморфные осадки, механизм их образования и оптимальные условия получения. Процессы коагуляции и пептизации при образовании осадков. Основные причины загрязнения осадков. Соосаждение, его роль в химическом анализе. Типы соосаждения. Способы уменьшения соосаждения и очистки осадков от соосажденных примесей. Осаждение с коллектором как эффективный способ концентрирования микроколичеств веществ.

Титриметрические методы анализа

Сущность и основные операции метода. Классификация титриметрических методов анализа. Требования к реакциям, которые используются в титриметрии. Точка эквивалентности (стехиометричности). Закон эквивалентов. Конечная точка титрования и ее фиксирование.

Общая схема титриметрического анализа. Стандартные растворы, их виды и способы приготовления. Способы выражения концентрации стандартных растворов (молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, массовая концентрация, титр, титр по определяемому веществу). Расчеты, связанные с приготовлением стандартных растворов.

Способы титрования: прямое титрование, обратное титрование, титрование заместителя. Расчет результатов титриметрического определения.

Метод кислотно-основного титрования

Сущность метода, его общая характеристика. Аналитические возможности, достоинства и недостатки метода. Стандартные растворы, их приготовление, стандартизация и условия хранения.

Кислотно-основные индикаторы. Теория индикаторов, основное уравнение теории индикаторов. Основные количественные характеристики индикаторов: интервал перехода, показатель титрования.

Кривые кислотно-основного титрования, их расчет и прогнозирование. Факторы, влияющие на величину скачка. Кривые титрования сильных и слабых кислот основаниями, сильных и слабых оснований кислотами. Кривые титрования солей слабых кислот и солей слабых оснований. Кривые титрования многоосновных кислот. Кривые титрования смесей кислот и смесей оснований. Правило выбора индикатора. Индикаторные ошибки титрования.

Методы окислительно-восстановительного титрования

Сущность, общая характеристика и классификация методов окислительно-восстановительного титрования. Требования к окислительно-восстановительным реакциям, которые применяются в титриметрии. Расчет факторов эквивалентности веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях.

Кривые окислительно-восстановительного титрования. Факторы, влияющие на величину скачка. Способы фиксирования конечной точки титрования. Безиндикаторное титрование. Окислительно-восстановительные индикаторы, механизм их действия, интервал перехода. Правило выбора индикатора.

Перманганатометрия. Сущность и основные реакции метода. Стандартные и вспомогательные растворы метода, их приготовление, стандартизация и условия хранения. Фиксирование конечной точки титрования. Условия проведения перманганатометрических определений. Аналитические возможности, достоинства и недостатки перманганатометрического метода анализа.

Иодометрия. Сущность и основные реакции метода. Стандартные и вспомогательные растворы метода, их приготовление, стандартизация и условия хранения. Фиксирование конечной точки титрования. Условия проведения иодометрических определений. Аналитические возможности, достоинства и недостатки иодометрического метода анализа.

Методы комплексометрического титрования

Сущность, общая характеристика и классификация методов комплексометрического титрования. Требования к реакциям комплексообразования, которые применяются в титриметрии.

Комплексонометрия. Сущность метода. Комплексоны, их строение и свойства. Реакции взаимодействия комплексонов с ионами металлов, их стехиометрия. Побочные реакции, влияющие на равновесие образования комплексонов.

Кривые комплексометрического титрования. Факторы, влияющие на величину скачка. Способы фиксирования конечной точки титрования в комплексометрии. Металлохромные индикаторы, механизм их действия, интервал перехода и правило выбора.

Стандартные и вспомогательные растворы метода, их приготовление, стандартизация и условия хранения. Условия проведения комплексометрических определений. Аналитические возможности и достоинства метода комплексометрического титрования.

Методы осадительного титрования

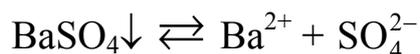
Сущность, общая характеристика и классификация методов осадительного титрования. Представление об основных методах, кривых титрования, индикаторах, стандартных и вспомогательных растворах. Аналитические возможности, достоинства и недостатки методов осадительного титрования.

Контрольная работа № 1 ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Равновесие в системе осадок – раствор

Гетерогенная (неоднородная) система состоит из двух фаз: насыщенного раствора электролита и осадка. В этой системе устанавливается динамическое равновесие:



К этой равновесной системе применим закон действия масс, исходя из которого можно сформулировать правило произведения растворимости (ПР): произведение концентраций ионов трудно-растворимого электролита в его насыщенном растворе есть величина постоянная при данной температуре:

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

Если в формуле имеются стехиометрические коэффициенты, то они входят в уравнение как показатели степени, в которые необходимо возвести концентрации ионов, например:

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Произведение растворимости характеризует растворимость вещества: чем больше значение ПР, тем больше растворимость.

При более точных расчетах необходимо вместо концентраций ионов использовать значения активностей, учитывающих электростатические взаимодействия между ионами.

Активности ионов пропорциональны концентрациям:

$$a = \nu C. \quad (1.1)$$

Здесь $\nu = a / C$ – коэффициент активности, зависящий от концентраций и зарядов всех ионов в растворе, а также от собственного заряда иона. Для нахождения коэффициентов активности сначала рассчитывают ионную силу раствора I по формуле

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i z_i^2. \quad (1.2)$$

Здесь C_i и z_i – молярные концентрации и заряды всех ионов в растворе.

Значение коэффициента активности ν_i данного иона можно вычислить по уравнению Дебая и Хюккеля:

$$-\lg \nu_i = 0,5 z_i^2 \sqrt{I}, \quad \text{если } I < 0,01; \quad (1.3)$$

$$-\lg \nu_i = 0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad \text{если } I < 0,1, \quad (1.4)$$

или по формуле Дэвис:

$$-\lg \nu_i = 0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,1 z_i^2 I, \quad \text{если } I < 0,2. \quad (1.5)$$

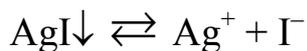
Обычно при решении задач значения коэффициентов активности не рассчитываются. Соответствующие расчеты выполняются, если необходимость их проведения указывается или подразумевается в условии задачи.

1.1.1. Примеры решения задач

Примеры 1–2 помогут Вам при решении задач № 1–5.

 **ПРИМЕР 1.** Вычислить произведение растворимости иодида серебра AgI , если растворимость этой соли при температуре 25°C равна $2,865 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Решение. Химическое равновесие в насыщенном растворе AgI описывается уравнением



Запишем выражение произведения растворимости для иодида серебра:

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-]$$

Вычислим растворимость иодида серебра (моль/л). Так как молярная масса AgI составляет 234,772 г/моль, то концентрация AgI в растворе будет

$$[\text{AgI}] = 2,865 \cdot 10^{-6} / 234,772 = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

При диссоциации каждого моля иодида серебра образуется 1 моль Ag^+ и 1 моль I^- . Следовательно, их концентрации равны:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = [\text{AgI}] = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Подставляя значения $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{I}^-]$ в уравнение произведения растворимости, получим

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = 1,22 \cdot 10^{-8} \cdot 1,22 \cdot 10^{-8} = 1,5 \cdot 10^{-16}.$$

 **ПРИМЕР 2.** Вычислить произведение растворимости Ag_2CrO_4 , если в 100 мл насыщенного раствора его содержится 0,002156 г.

Решение. Найдем растворимость хромата серебра (моль/л):

в 100 мл насыщенного раствора – 0,002156 г соли

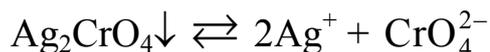
в 1000 мл – x г соли

$$x = 1000 \cdot 0,002156 / 100 = 0,02156 \text{ г/л.}$$

Молярная масса Ag_2CrO_4 равна 331,73 г/моль, тогда растворимость Ag_2CrO_4 (моль/л) будет

$$[\text{Ag}_2\text{CrO}_4] = 0,02156 / 331,73 \text{ моль/л} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Хромат серебра диссоциирует следующим образом:



Тогда

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

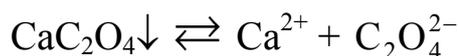
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (1,3 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} \approx 1,1 \cdot 10^{-11}.$$

Пример 3 поможет Вам при решении задач № 6–18.

⇒ **ПРИМЕР 3.** Вычислить растворимость оксалата кальция, массовую концентрацию ионов Ca^{2+} и массу кальция в 100 мл раствора, если произведение растворимости его равно $2,57 \cdot 10^{-9}$.

Решение. Химическое равновесие в насыщенном растворе CaC_2O_4 описывается уравнениями:



$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Обозначим растворимость CaC_2O_4 через x моль/л. При диссоциации x молей CaC_2O_4 образуется x молей Ca^{2+} и x молей $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Подставляя эти значения в уравнение произведения растворимости, получим

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = x \cdot x = 2,57 \cdot 10^{-9};$$

$$x^2 = 2,57 \cdot 10^{-9};$$

$$x = \sqrt{2,57 \cdot 10^{-9}} = 5,07 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Чтобы найти растворимость CaC_2O_4 (г/л), необходимо молярную растворимость (моль/л) умножить на молярную массу CaC_2O_4 :

$$5,07 \cdot 10^{-5} \cdot 128,10 \approx 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Чтобы найти массовую концентрацию ионов Ca^{2+} , нужно умножить молярную растворимость на атомную массу Ca^{2+} :

$$5,07 \cdot 10^{-5} \cdot 40,08 \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Массу кальция в 100 мл раствора находим из пропорции:

в 1000 мл раствора – $2 \cdot 10^{-3}$ г кальция

в 100 мл раствора – x г кальция

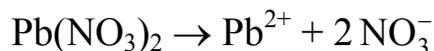
$$x = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 100 / 1000 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Пример 4 поможет Вам при решении задач № 19–21.

⇒ **ПРИМЕР 4.** При какой молярной концентрации хромата натрия начнется выпадение осадка из 0,001 М раствора нитрата свинца?

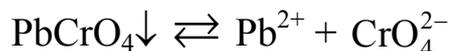
Решение. Составим уравнения диссоциации хромата натрия и нитрата свинца:





Следовательно, молярные концентрации ионов Pb^{2+} и CrO_4^{2-} совпадают с молярными концентрациями солей.

Составим уравнение диссоциации хромата свинца:



$$\text{ПР}_{\text{PbCrO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-14}.$$

Следовательно,

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \text{ПР}_{\text{PbCrO}_4} / [\text{Pb}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-14} / 0,001 = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

$$C_{\text{Na}_2\text{CrO}_4} = [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

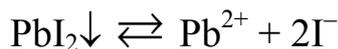
Пример 5 поможет Вам при решении задач № 22–29.

☞ **ПРИМЕР 5.** Выпадет ли осадок при сливании 100 мл фильтрата, оставшегося от осаждения иодида свинца, с 200 мл 0,1 М раствора хромата натрия?

Решение.

$$\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 = 1,1 \cdot 10^{-9}.$$

Химическое равновесие в насыщенном растворе PbI_2 описывается уравнением



Если растворимость PbI_2 равна x моль/л, то $[\text{Pb}^{2+}] = x$ моль/л, а $[\text{I}^-] = 2x$ моль/л. Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{ПР}_{\text{PbI}_2} &= x (2x)^2 = 4x^3 = 1,1 \cdot 10^{-9}; \\ x &= \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-9} / 4} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

После сливания растворов объем составит

$$V = 100 + 200 = 300 \text{ мл,}$$

а концентрация ионов Pb^{2+} уменьшится:

$$C_{\text{PbI}_2} = 6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 100 / 300 = 2,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Соответственно, уменьшится и концентрация иона CrO_4^{2-} :

$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} = 0,1 \cdot 200 / 300 = 0,067 \text{ моль/л.}$$

Для ответа на вопрос о возможности выпадения осадка найдем произведение концентраций (ПС) ионов Pb^{2+} и CrO_4^{2-} и сравним полученное значение с $\text{PP}_{\text{PbCrO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$:

$$\text{ПС} = 2,17 \cdot 10^{-4} \cdot 0,067 = 1,45 \cdot 10^{-5} > 1,8 \cdot 10^{-14}.$$

Следовательно, осадок выпадет.

Пример 6 поможет Вам при решении задач № 30–40.

↪ **ПРИМЕР 6.** Вычислить концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, к 1 л которого прибавлено:
а) $1 \cdot 10^{-4}$ моля KCl ; б) 0,1 моля KCl .

Решение.

а) хлорид-ионы образуются при диссоциации хлорида серебра и хлорида калия. Тогда будем иметь

$$[\text{Ag}^+] ([\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}) = \text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Так как

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}},$$

то

$$[\text{Ag}^+]^2 + [\text{Cl}^-]_{\text{KCl}} \cdot [\text{Ag}^+] - 1,56 \cdot 10^{-10} = 0.$$

Подставляя значение концентрации KCl и решая квадратное уравнение, получим

$$[\text{Ag}^+] = -10^{-4}/2 + \sqrt{10^{-8}/4 + 1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

б) в данном случае значение $[\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}$ существенно превышает величину $[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}}$, поэтому величиной $[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}}$ можно пренебречь. Тогда будем иметь

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{KCl}} &= \text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}; \\ [\text{Ag}^+] &= \text{PP}_{\text{AgCl}} / [\text{Cl}^-]_{\text{KCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10} / 0,1 = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Пример 7 поможет Вам при решении задач № 40–50.

↪ **ПРИМЕР 7.** Вычислить растворимость хлорида серебра в 0,01 М растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. При решении данной задачи необходимо учитывать солевой эффект. Запишем PP_{AgCl} с учетом коэффициентов активности:

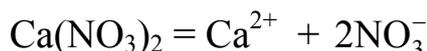
$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Ag}^+} \nu_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-} \nu_{\text{Cl}^-}.$$

Если обозначить концентрацию хлорида серебра через x моль/л, то можно записать

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = x^2 \nu_{\text{Ag}^+} \nu_{\text{Cl}^-}.$$

Для нахождения коэффициентов активности рассчитаем ионную силу 0,1 моль/л раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Запишем уравнение диссоциации нитрата кальция:



Следовательно,

$$C(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$$

$$C(\text{NO}_3^-) = 2C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$$

Таким образом,

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03 \text{ моль/л.}$$

Коэффициент активности рассчитаем по формуле (1.4):

$$\lg \nu = \frac{-0,5z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Рассчитанная величина $\nu = 0,771$ для однозарядных ионов Ag^+ и Cl^- совпадает. Следовательно,

$$x = \sqrt{\text{ПР}} / \nu = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} / 0,771 = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

1.1.2. Контрольные задания

1–5. Вычислить произведение растворимости соли:

1. CaF_2 , если массовая концентрация насыщенного раствора соли составляет 0,017 г/л.

2. MgNH_4PO_4 , если при анализе 1000 мл насыщенного раствора найдено 7,9 мг этой соли.

3. BaCrO_4 , если массовая концентрация соли в насыщенном растворе составляет 2,7 мг/л.

4. BaCrO_4 , если 400 мл насыщенного раствора содержат $1,22 \cdot 10^{-3}$ г этой соли.

5. MgNH_4PO_4 , если в 400 мл насыщенного раствора содержится $3,4 \cdot 10^{-3}$ г этой соли.

6–16. Вычислить растворимость:

6. Сульфида серебра(I) и массу серебра в 350 мл насыщенного раствора.

7. Иодида свинца(II) и массу свинца в 50 мл насыщенного раствора.

8. Сульфида меди(II) и массу меди в 150 мл насыщенного раствора.

9. Карбоната марганца(II) и массу марганца в 650 мл насыщенного раствора.

10. Оксалата железа(II) и массу железа в 150 мл насыщенного раствора.

11. Цианида никеля(II) и массу никеля в 300 мл насыщенного раствора.

12. Хромата свинца(II) и массу свинца в 450 мл насыщенного раствора.

13. Карбоната марганца(II) и массу марганца в 650 мл насыщенного раствора.

14. Оксалата стронция(II) и массу стронция в 200 мл насыщенного раствора.

15. Селенида меди(II) в воде и массу селена в 150 мл раствора.

16. Фосфата железа(III) в воде и массу железа в 2 л раствора.

17–18. Рассчитать массу:

17. Ca^{2+} в 340 мл насыщенного раствора CaCO_3 .

18. Mg^{2+} в 40 мл насыщенного раствора MgCO_3 .

19–21. При какой молярной концентрации:

19. Оксалата натрия начнется выпадение осадка из 0,005 М раствора нитрата магния?

20. Карбоната натрия начнется выпадение осадка из 0,0005 М раствора нитрата стронция?

21. Сульфита натрия начнется выпадение осадка из 0,005 М раствора нитрата меди(II)?

22–29. Образуется ли осадок при смешивании:

22. Равных объемов 10^{-3} М растворов NaCl и AgNO_3 ?

23. 100 мл 10^{-3} М раствора PbSO_4 и 200 мл раствора NaI с концентрацией 0,15 г/л?

24. Равных объемов $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов SrCl_2 и K_2SO_4 ?

25. Насыщенного раствора CaSO_4 с равным объемом раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-2}$ г/л?

26. 15 мл 0,02 М раствора хлорида бария с 5 мл 0,01 М раствора серной кислоты?

27. 0,02 н. раствора хлорида кальция с равным объемом 0,02 н. раствора карбоната натрия?

28. 10 мл 0,001 н. раствора хлорида стронция с 1 мл 0,001 М раствора хромата калия?

29. Одного объема фильтрата, оставшегося от осаждения сульфида марганца, с одним объемом 0,1 н. раствора карбоната натрия?

30–33. *Вычислить массовую концентрацию:*

30. Насыщенного раствора хромата серебра в воде и в 0,01 М растворе K_2CrO_4 .

31. Насыщенного раствора хромата серебра в воде и в 0,015 М растворе $Ag(NO_3)_2$.

32. Насыщенного раствора оксалата кальция в воде и в 0,017 М растворе $(NH_4)_2C_2O_4$.

33. Насыщенного раствора карбоната меди(II) в воде и в 0,012 М растворе K_2CO_3 .

34–37. *Вычислить равновесную концентрацию:*

34. Ионов Ba^{2+} в $3 \cdot 10^{-2}$ М растворе H_2SO_4 , насыщенном относительно $BaSO_4$.

35. Ионов Fe^{2+} в $7 \cdot 10^{-3}$ М растворе K_2CO_3 , насыщенном относительно $FeCO_3$.

36. Ионов Mn^{2+} в $5 \cdot 10^{-3}$ М растворе Na_2S , насыщенном относительно MnS .

37. Ионов Sn^{2+} в $3 \cdot 10^{-5}$ М растворе Na_2S , насыщенном относительно SnS .

38–46. *Вычислить молярную растворимость:*

38. Осадка CaC_2O_4 в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе $(NH_4)_2C_2O_4$.

39. Осадка $SrCO_3$ в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе Na_2CO_3 .

40. Осадка NiS в $7,0 \cdot 10^{-4}$ М растворе $(NH_4)_2S$.

41. Хлорида серебра (г/л) в 0,1 М растворе нитрата калия.

42. Иодида серебра в 0,005 М растворе нитрата алюминия.

43. Хромата свинца в 0,04 М растворе нитрата аммония.

44. Карбоната цинка в 0,05 М растворе нитрата натрия.

45. Сульфата свинца в 0,01 М растворе $FeCl_3$.

46. Оксалата кобальта в 0,08 М растворе нитрата калия.

47–50. *Как изменится растворимость:*

47. Оксалата кальция в воде по сравнению с растворимостью его в 0,1 М растворе хлорида натрия?

48. Карбоната кальция в воде по сравнению с растворимостью его в 0,1 М растворе хлорида калия?

49. Сульфата бария в воде по сравнению с растворимостью его в 0,15 М растворе иодида натрия?

50. Карбоната бария в воде по сравнению с растворимостью его в 0,03 М растворе иодида калия?

1.2. Кисотно-основное равновесие

Кисотно-основное (протолитическое) взаимодействие состоит в обратимом переносе протона от молекулы кислоты к молекуле основания. При этом кислота превращается в сопряженное с ней основание, а основание становится сопряженной кислотой. На практике наиболее часто имеют дело именно с протолитическими равновесиями (реакции нейтрализации, гидролиза и диссоциации).

Наибольшее признание из всех известных теорий кислот и оснований получила протолитическая теория Бренстеда и Лоури. Согласно этой теории, кислотно-основные реакции осуществляются за счет переноса протона от кислоты к основанию. Иначе говоря, кислота является донором, а основание – акцептором протонов. Существуют также вещества, способные как отдавать, так и принимать протоны. Они называются *амфолитами*. В водных растворах сильных одноосновных кислот протолитическое равновесие $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ целиком сдвинуто вправо и концентрация ионов водорода совпадает с концентрацией кислоты. Слабые кислоты и основания в водных растворах диссоциированы лишь частично. На основании анализа равновесий в растворах выводятся основные уравнения для расчета pH.

Расчет pH растворов электролитов проводится по следующим (упрощенным) формулам:

сильных одноосновных кислот

$$pH = -\lg C_{\text{кислоты}}; \quad (1.6)$$

слабых кислот

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{кислоты}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоты}}; \quad (1.7)$$

сильных одноосновных оснований

$$pH = 14 + \lg C_{\text{основания}}; \quad (1.8)$$

слабых оснований

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{основания}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{основания}}; \quad (1.9)$$

солей слабых кислот

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кислоты}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}; \quad (1.10)$$

солей слабых оснований

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{основания}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}; \quad (1.11)$$

буферных растворов, образованных слабой кислотой и ее солью (солью слабой кислоты и сильного или слабого основания)

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кислоты}} - \lg(C_{\text{кислоты}} / C_{\text{соли}}); \quad (1.12)$$

буферных растворов, образованных слабым основанием и ее солью (солью слабого основания и сильной или слабой кислоты)

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{основания}} + \lg(C_{\text{основания}} / C_{\text{соли}}); \quad (1.13)$$

амфолитов (кислых солей)

$$\text{pH} = (\text{pK}_n + \text{pK}_{n+1}) / 2. \quad (1.14)$$

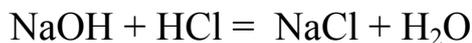
1.2.1. Примеры решения задач

Примеры 8–10 помогут Вам при решении задач № 51–100.

✍ **ПРИМЕР 8.** Вычислить pH раствора, полученного при сливании:

а) 20,0 мл 0,1 М раствора NaOH и 16,0 мл 0,08 М раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции



С целью выяснения состава раствора, образовавшегося после сливания, рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\text{NaOH}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 16,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,08 = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как $n_0(\text{NaOH}) > n_0(\text{HCl})$, то NaOH находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут находиться NaOH и NaCl в следующих количествах:

$$\begin{aligned}n_1(\text{NaOH}) &= n_0(\text{NaOH}) - n_0(\text{HCl}) = 2,0 \cdot 10^{-3} - 1,28 \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}\end{aligned}$$

NaCl является солью сильной кислоты и сильного основания и на pH не влияет.

Объем раствора (V) составит $20,0 + 16,0 = 36,0$ мл.

Рассчитаем концентрацию NaOH в растворе:

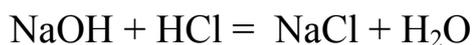
$$C(\text{NaOH}) = 0,72 \cdot 10^{-3} / 36 \cdot 10^{-3} = 0,02 \text{ моль/л.}$$

Исходя из состава раствора выбираем формулу (1.8) для расчета pH сильного основания:

$$\text{pH} = 14 + \lg C(\text{NaOH}) = 14 + \lg(0,02) = 12,3;$$

б) 20,0 мл 0,1 М раствора NaOH и 36,0 мл 0,08 М раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции



С целью выяснения состава раствора, образовавшегося после сливания, рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\text{NaOH}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 36,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,08 = 2,88 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Так как $n_0(\text{NaOH}) < n_0(\text{HCl})$, то HCl находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будет присутствовать HCl в следующем количестве:

$$\begin{aligned}n_1(\text{HCl}) &= n_0(\text{HCl}) - n_0(\text{NaOH}) = 2,88 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,88 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}\end{aligned}$$

NaCl является солью сильной кислоты и сильного основания и на pH не влияет.

Объем раствора (V) составит $20,0 + 36,0 = 56,0$ мл.

Рассчитаем концентрацию HCl в растворе:

$$C(\text{HCl}) = 0,88 \cdot 10^{-3} / 56 \cdot 10^{-3} = 0,0157 \text{ моль/л.}$$

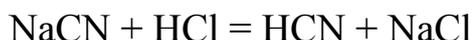
Исходя из состава раствора выбираем формулу (1.6) для расчета pH сильного основания:

$$\text{pH} = \lg C(\text{HCl}) = \lg(0,0157) = 1,8.$$

✎ **ПРИМЕР 9.** Вычислить рН раствора, полученного при сливании:

а) 20,0 мл 0,12 М раствора NaCN и 15,0 мл 0,09 М раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции



С целью выяснения состава раствора, образовавшегося после сливания, рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\text{NaCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как $n_0(\text{NaCN}) > n_0(\text{HCl})$, то NaCN находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут присутствовать NaCN и HCN в следующих количествах:

$$\begin{aligned} n_1(\text{NaCN}) &= n_0(\text{NaCN}) - n_0(\text{HCl}) = 2,4 \cdot 10^{-3} - 1,35 \cdot 10^{-3} = \\ &= 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль}; \end{aligned}$$

$$n_1(\text{HCN}) = n_0(\text{HCl}) = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объем раствора (V) составит $20 + 15 = 35$ мл.

Рассчитаем концентрации веществ в растворе:

$$C(\text{NaCN}) = 1,05 \cdot 10^{-3} / 35 \cdot 10^{-3} = 0,03 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{HCN}) = 1,35 \cdot 10^{-3} / 35 \cdot 10^{-3} = 0,039 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора выбираем формулу (1.12) для расчета рН буферных растворов:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HCN}} - \lg[C(\text{HCN}) / C(\text{NaCN})] = 9,3 - \lg(0,039 / 0,03) = 9,18;$$

б) 11,25 мл 0,12 моль/л раствора NaCN и 15,0 мл 0,09 моль/л раствора HCl.

Решение.

$$n(\text{NaCN}) = 11,25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{HCl}) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как $n(\text{NaCN}) = n(\text{HCl})$, то в образовавшемся после сливания растворе будет находиться только $1,35 \cdot 10^{-3}$ моль HCN.

Объем раствора (V) составит $11,25 + 15,0 = 26,25$ мл.

Рассчитаем концентрацию HCN в растворе:

$$C(\text{HCN}) = 1,35 \cdot 10^{-3} / 26,25 \cdot 10^{-3} = 0,051 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора выбираем формулу (1.2) для расчета рН слабых кислот:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HCN}} - \frac{1}{2} \lg[C(\text{HCN})] = \frac{1}{2} \cdot 9,3 - \frac{1}{2} \cdot \lg(0,051) = 5,3;$$

в) 20,0 мл 0,12 моль/л раствора NaCN и 35,0 мл 0,09 моль/л раствора HCl.

Решение.

$$n_0(\text{NaCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 35,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как $n_0(\text{HCl}) > n_0(\text{NaCN})$, т. е. в избытке HCl, то в образовавшемся после сливания растворе будут находиться HCl и HCN в следующих количествах:

$$n_1(\text{HCl}) = 35,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 - 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_1(\text{HCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Поскольку сильная кислота HCl подавляет диссоциацию слабой кислоты HCN, то pH определяется только ее концентрацией.

Объем раствора (V) составит $20,0 + 35,0 = 55,0$ мл.

Рассчитаем концентрацию HCl в растворе:

$$C(\text{HCl}) = 0,75 \cdot 10^{-3} / 55,0 \cdot 10^{-3} = 0,014 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора выбираем формулу (1.6) для расчета pH сильных кислот:

$$\text{pH} = -\lg[C(\text{HCl})] = -\lg(0,014) = 1,87.$$

 **ПРИМЕР 10.** Вычислить pH раствора, полученного при сливании 10,0 мл 0,1 моль/л раствора Na_2HAsO_4 и 16,0 мл 0,1 моль/л раствора HCl.

Решение. После сливания растворов могут протекать следующие реакции:



Рассчитаем количества вещества в исходных растворах:

$$n(\text{Na}_2\text{HAsO}_4) = 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{HCl}) = 16,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как Na_2HAsO_4 взят в недостатке, то все количество его прореагирует с HCl согласно уравнению (1.15), и после протекания реакции (1.15) в растворе останется $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль NaH_2AsO_4 и $(1,6 - 1,0) \cdot 10^{-3} =$

$= 0,6 \cdot 10^{-3}$ моль HCl. Аналогично после реакции (1.16) в растворе будут находиться H_3AsO_4 и NaH_2AsO_4 в следующих количествах:

$$n(\text{NaH}_2\text{AsO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-3} - 0,6 \cdot 10^{-3} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объем раствора (V) после смешения составит $10 + 16 = 26$ мл, или $26 \cdot 10^{-3}$ л.

Рассчитаем концентрации компонентов в растворе:

$$C(\text{NaH}_2\text{AsO}_4) = 0,4 \cdot 10^{-3} / 26 \cdot 10^{-3} = 0,015 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,6 \cdot 10^{-3} / 26 \cdot 10^{-3} = 0,023 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора выбираем формулу (1.12) для расчета pH буферных растворов:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{H}_3\text{AsO}_4} - \lg(C(\text{H}_3\text{AsO}_4) / C(\text{NaH}_2\text{AsO}_4)) = \\ &= 2,22 - \lg(0,023 / 0,015) = 2,03. \end{aligned}$$

1.2.2 Контрольные задания

51–100. Вычислить pH раствора, полученного при сливании растворов 1 и 2.

№	Раствор 1	Раствор 2
51	20,0 мл 0,12 М NaOH	5,2 мл 0,24 М HCl
52	20,0 мл 0,25 М NaOH	10,2 мл 0,5 М раствора HCl
53	25,0 мл HNO_3 с титром 0,006128 г/мл	0,25 мл 0,1105 н. NaOH
54	25,0 мл 0,1120 М KOH	10,5 мл 0,1396 М HCl
55	20,0 мл 0,175 н. H_2SO_4	35 мл NaOH с титром 0,004000 г/мл
56	100,0 мл 0,01 н. HCl	100,1 мл 0,01 н. NaOH
57	25,0 мл 0,1 М HNO_3	15,5 мл 0,11 М NaOH
58	20,5 мл 0,102 н. NaOH	15,2 мл 0,1 М H_2SO_4
59	20,50 мл 0,1 М H_3AsO_4	45 мл 0,1 М KOH
60	12,00 мл 0,30 М HCOOH	15,00 мл 0,10 М NaOH
61	20,5 мл 0,1 М Na_2CO_3	20,25 мл 0,2 М HCl
62	18,75 мл 0,112 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	40,00 мл 0,109 М NaOH
63	20,25 мл 0,1 М HCOOH	20,3 мл 0,1005 М KOH
64	18,75 мл 0,1 М раствора гидразина	15,00 мл 0,125 М HCl
65	19,25 мл 0,105 н. раствора гидроксил-амина	10,10 мл 0,1 н. HCl

№	Раствор 1	Раствор 2
66	25,0 мл 0,02723 М HCl	20 мл 0,1 М Na ₂ HPO ₄
67	25,0 мл 0,1 М Na ₃ PO ₄	50,0 мл 0,1 М HCl
68	20,0 мл 0,11 М Na ₂ HPO ₄	15 мл 0,05 М H ₂ SO ₄
69	22,5 мл 0,2 М K ₂ HPO ₄	25 мл 0,2 М H ₂ SO ₄
70	20,0 мл 0,1 М KOH	10,5 мл 0,1 М H ₂ SO ₄
71	20,0 мл 0,1 М этилендиамина	19,75 мл 0,1 М HCl
72	20,0 мл 0,15 н. HCOOH	40 мл 0,075 М KOH
73	100,0 мл 0,1 н. раствора одноосновной кислоты ($K = 1 \cdot 10^{-6}$)	99,9 мл 0,1 М раствора NaOH
74	30,0 мл 0,15 н. CH ₃ COOH	60 мл 0,075 М NaOH
75	100,0 мл 0,1 н. HCOOH	99,9 мл 0,1 М NaOH
76	20,55 мл 0,1 М NH ₄ OH	20,86 мл 0,0985 М HCl
77	15,0 мл 0,1 н. Na ₂ CO ₃	15,0 мл 0,1 н. HCl
78	20,0 мл 0,1036 М H ₃ PO ₄	15,82 мл 0,1307 М NaOH
79	20,0 мл 0,1 М H ₃ PO ₄	15,20 мл 0,1280 М NaOH
80	17,5 мл 0,12 М H ₃ PO ₄	35 мл 0,12 М KOH
81	17,46 мл 0,1 М H ₃ PO ₄	17,80 мл 0,1950 М NaOH
82	25,0 мл 0,12 М H ₃ PO ₄	30,00 мл 0,25 М KOH
83	15,05 мл 0,1 М H ₃ PO ₄	45,15 мл 0,1 М NaOH
84	25,0 мл 0,1 М Na ₃ PO ₄	24,5 мл 0,2 М HCl
85	24,3 мл 0,12 М Na ₃ PO ₄	40,52 мл 0,12 М HCl
86	20,0 мл 0,125 М Na ₂ CO ₃	24,00 мл 0,1 М HCl
87	19,0 мл 6,2 н. CH ₃ COOH	1,0 мл 2,0 н. CH ₃ COONa
88	15,0 мл 0,05 н. CH ₃ COOH	15,0 мл 0,01 н. CH ₃ COONa
89	125,0 мл 0,2 М NH ₄ OH	125,0 мл 0,2 М NH ₄ Cl
90	12,0 мл 0,2 М NH ₄ OH	12,0 мл 0,5 М NH ₄ Cl
91	17,0 мл 0,2 М NH ₄ OH	17,0 мл 1 М NH ₄ Cl
92	50,0 мл 0,05 М NH ₄ OH	60,0 мл 0,01 н. HCl
93	15,0 мл 0,05 н. CH ₃ COOH	20,0 мл 0,02 н. KOH
94	25,0 мл 0,10 н. NH ₄ OH	15,0 мл 0,10 н. HNO ₃
95	110,0 мл 0,2 М лимонной кислоты	120,0 мл 0,25 н. KOH
96	20,0 мл 0,1 М этилендиамина	20,0 мл 0,12 н. HCl
97	170,0 мл 0,1 М малеиновой кислоты	70,0 мл 0,15 н. KOH
98	37,0 мл 0,1 М малоновой кислоты	12,0 мл 0,25 н. KOH
99	470,0 мл 0,12 М винной кислоты	270,0 мл 0,14 н. KOH
100	320,0 мл 0,1 М адипиновой кислоты	200,0 мл 0,15 н. KOH

1.3. Окислительно-восстановительное равновесие

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе многих методов обнаружения и определения веществ.

Для обратимой окислительно-восстановительной полуреакции $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ зависимость окислительно-восстановительного потенциала E от активностей окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм выражается уравнением Нернста:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}, \quad (1.17)$$

где $E_{Ox/Red}^{\circ}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал. При 25°C уравнение имеет следующий вид:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}. \quad (1.18)$$

Если в окислительно-восстановительной полуреакции участвуют ионы водорода или OH^- , то в уравнение Нернста входят их концентрации в соответствующей степени:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox} C_{H^+}^n}{C_{Red}}, \quad (1.19)$$

или

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red} C_{OH^-}^n}. \quad (1.20)$$

Окислительно-восстановительная реакция (ОВР) является сочетанием двух полуреакций. Глубина протекания реакции определяется константой равновесия, которая может быть рассчитана по формуле

$$\lg K = \frac{n(E_{Ox_1/Red_1}^{\circ} - E_{Ox_2/Red_2}^{\circ})}{0,059}. \quad (1.21)$$

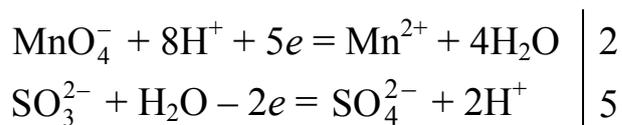
Здесь n – число электронов, участвующих в реакции окисления – восстановления (наименьшее общее кратное числа электронов, участвующих в реакции).

1.3.1. Примеры решения задач

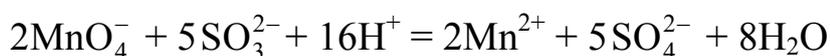
Пример 11 поможет Вам при решении задач № 101–125.

✎ *ПРИМЕР 11.* Вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ и сделать вывод о ее направлении.

Решение. Запишем уравнения полуреакций:



Запишем суммарное уравнение:



Находим по таблице [1] стандартные окислительно-восстановительные потенциалы:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = +1,51 \text{ В}, \quad E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^{\circ} = +0,17 \text{ В}.$$

Число электронов, участвующих в реакции, $n = 2 \cdot 5 = 10$.

Рассчитаем константу равновесия:

$$\begin{aligned} \lg K &= \Delta E^{\circ} \cdot n / 0,059 = (1,51 - 0,17) \cdot 10 / 0,059 = 231,0, \\ K &= 10^{231} \gg 1. \end{aligned}$$

Следовательно, реакция будет протекать в прямом направлении.

Пример 12 поможет Вам при решении задач № 126–135.

✎ *ПРИМЕР 12.* Вычислить окислительно-восстановительный потенциал, если к 15,0 мл 0,20 М раствора KMnO_4 добавили 50,0 мл 0,10 М раствора Na_2SO_3 при $\text{pH} = 1$.

Решение. При смешении растворов протекает реакция (см. пример 11). Потенциал раствора после смешения будет определяться веществом, которое находится в избытке. Рассчитаем количество вещества (моль-экв) в обоих растворах:

$$n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,20 \cdot 5 = 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв};$$

$$n\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3\right) = 50,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,10 \cdot 2 = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв}.$$

В избытке находится KMnO_4 . После протекания реакции в растворе будет содержаться

$$n\left(\frac{1}{5} \text{MnO}_4^- \right) = 15,0 \cdot 10^{-3} - 10,0 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв} \rightarrow \\ \rightarrow n(\text{MnO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n\left(\frac{1}{5} \text{Mn}^{2+} \right) = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв} \rightarrow n(\text{Mn}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объем раствора после смешения составит $15,0 + 50,0 = 65,0$ мл = $65 \cdot 10^{-3}$ л.

Рассчитаем концентрации ионов:

$$C(\text{MnO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-3} / 65 \cdot 10^{-3} = 0,0154 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{Mn}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} / 65 \cdot 10^{-3} = 0,0308 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} = 0,1 \text{ моль/л}.$$

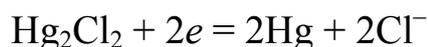
Рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал раствора:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + 0,059 / 5 \cdot \lg ([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]) = \\ = 1,51 + 0,059 / 5 \cdot \lg(0,0154 \cdot (0,1)^8 / 0,0308) = 1,49 \text{ В}.$$

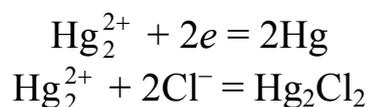
Пример 13 поможет Вам при решении задач № 136–142.

✎ **ПРИМЕР 13.** Вычислить окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ в присутствии ионов Cl^- , приняв концентрацию ионов Cl^- равной 0,1 моль/л.

Решение. В присутствии ионов Cl^- в растворе образуется малорастворимое соединение Hg_2Cl_2 . Полуреакцию



можно представить как сочетание реакций окисления – восстановления и осаждения:



Найдем по справочнику [1] $E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^{\circ} = 0,792$ В, $\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1,3 \cdot 10^{-18}$.

Равновесная концентрация ионов ртути(II) определяется как растворимость Hg_2Cl_2 при $[\text{Cl}^-] = 0,1$ моль/л и составляет

$$C(\text{Hg}_2^{2+}) = \text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} / [\text{Cl}^-]^2 = 1,3 \cdot 10^{-18} / (0,1)^2 = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}.$$

Отсюда

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,792 + 0,059 / 2 \cdot \lg 1,3 \cdot 10^{-16} = 0,323 \text{ В}.$$

Пример 14 поможет Вам при решении задач № 143–150.

✎ **ПРИМЕР 14.** Вычислить окислительно-восстановительный потенциал пары Cd^{2+}/Cd в растворе, полученном смешением 40 мл 0,2 моль/л CdCl_2 и 60 мл 4 моль/л KCN .

Решение. Окислительно-восстановительный потенциал пары Cd^{2+}/Cd рассчитывается по уравнению Нернста:

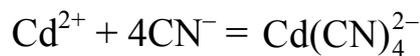
$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} + 0,059 / 2 \cdot \lg [\text{Cd}^{2+}].$$

Рассчитаем концентрации веществ после смешения:

$$C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = \frac{C_{\text{CdCl}_2} V_{\text{CdCl}_2}}{V_{\text{CdCl}_2} + V_{\text{KCN}}} = \frac{40 \cdot 0,2}{40 + 60} = 0,08 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{CN}^-}^{\circ} = \frac{C_{\text{KCN}} V_{\text{KCN}}}{V_{\text{CdCl}_2} + V_{\text{KCN}}} = \frac{60 \cdot 4}{40 + 60} = 2,4 \text{ моль/л}.$$

В растворе протекает реакция комплексообразования:



Поэтому равновесная концентрация ионов Cd^{2+} определяется процессом комплексообразования, протекающим в присутствии избытка CN^- . Равновесие образования комплекса $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ характеризуется константой устойчивости:

$$\beta_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}] [\text{CN}^-]^4} = 1,29 \cdot 10^{17}.$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большой константе устойчивости можно принять, что $[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = 0,08$ моль/л, $[\text{CN}^-] = C_{\text{CN}^-}^{\circ} - 4 \cdot C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = 2,4 - 4 \cdot 0,08 = 2,08$ моль/л.

Равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} рассчитаем по формуле

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ}}{\beta_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{0,08}{1,29 \cdot 10^{17} \cdot 2,08^4} = 3,31 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л}.$$

Найдем по справочнику $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,402$ В.

Отсюда

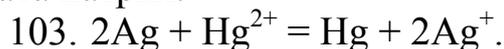
$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,402 + 0,059/2 \cdot \lg 3,31 \cdot 10^{-20} = -0,977 \text{ В}.$$

1.3.2. Контрольные задания

101–125. Вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции и сделать вывод о ее направлении:

101. Между арсенат- и иодид-ионами в сильноокислой среде.

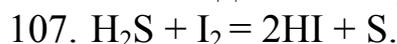
102. Между арсенит-ионом и иодом в присутствии гидрокарбоната натрия.



104. Взаимодействия брома с иодидом калия.

105. Взаимодействия хлора с иодидом калия.

106. Взаимодействия сульфата меди с иодидом калия.



110. Между иодид- и иодат-ионами в кислой среде.

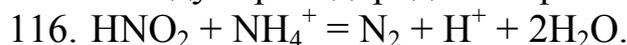


112. Между перманганатом и иодидом калия в кислой среде.

113. Между HNO_2 и иодидом калия в кислой среде.

114. Между тиосульфатом натрия и иодом.

115. Между сероводородом и бромом.

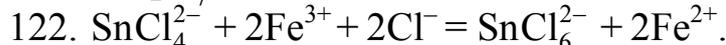
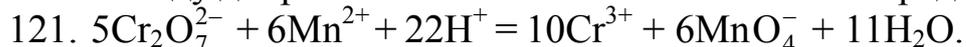


117. Между дихромат-ионом и ионом Fe^{2+} в кислой среде.



119. Между HNO_2 и перманганат-ионом в кислой среде.

120. Между дихромат-ионом и ионом Br^- в кислой среде.



123. Между металлическим серебром и HI .

124. Между металлическим серебром и HBr .

125. Между металлическим серебром и HCl .

126–150. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал:

126. В растворе, содержащем 0,2 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 HNO_3 .

127. Системы, содержащей 0,1 моль/л KMnO_4 , 0,01 моль/л NaOH и твердый MnO_2 .

128. В растворе, содержащем 0,3 моль/л $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 0,19 моль/л $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

129. В растворе, полученном смешением 20 мл 0,05 М раствора арсенита натрия и 18 мл 0,05 М раствора I_2 при $\text{pH} = 8$.

130. В растворе, полученном смешением 20 мл 0,1 М KMnO_4 и 20 мл 0,1 М FeSO_4 при $\text{pH} = 0$.

131. В растворе, содержащем 0,1 моль/л H_2O_2 , 1 моль/л HCl и 33,2 г/л KI .

132. В растворе, полученном растворением 16,6 г KI и 16,22 г FeCl_3 в 1 л 1 н. сильной кислоты.

133. В растворе, содержащем 0,2 моль/л CrCl_3 и 0,3 моль/л H_2O_2 при $\text{pH} = 1$.

134. Если к 10 мл 0,2 М раствора MnSO_4 добавили 15 мл 0,1 М NaBiO_3 при $\text{pH} = 0$.

135. В растворе, полученном смешением 20 мл 0,08 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 20 мл 0,1 М FeSO_4 при $\text{pH} = 0$.

136. Пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ в присутствии SCN^- -ионов, приняв концентрации Cu^{2+} и SCN^- равными 0,1 моль/л.

137. Пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ в присутствии Cl^- -ионов, приняв концентрации Cu^{2+} и Cl^- равными 0,1 моль/л.

138. Пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ в присутствии Br^- -ионов, приняв концентрации Cu^{2+} и Br^- равными 0,1 моль/л.

139. Пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ в присутствии I^- -ионов, приняв концентрации Cu^{2+} и I^- равными 0,1 моль/л.

140. Пары Ag^+/Ag в присутствии I^- -ионов, приняв концентрацию ионов I^- равной 0,1 моль/л.

141. Пары Ag^+/Ag в присутствии Cl^- -ионов, приняв концентрацию ионов Cl^- равной 0,1 моль/л.

142. Пары Ag^+/Ag в присутствии Br^- -ионов, приняв концентрацию ионов Br^- равной 0,1 моль/л.

143. Пары Ni^{2+}/Ni в растворе, полученном смешением 20 мл 0,2 М раствора NiCl_2 и 18 мл 3 М раствора NH_3 .

144. Пары Ag^+/Ag в растворе, полученном смешением 100 мл 0,2 М раствора AgNO_3 и 100 мл 4 М раствора KCN , если равновесная концентрация цианид-ионов 1 моль/л.

145. Пары Cd^{2+}/Cd в растворе, полученном смешением 30 мл 0,04 М раствора CdCl_2 и 100 мл 3 М раствора NH_3 .

146. Пары Hg^{2+}/Hg в растворе, полученном смешением 70 мл 0,2 М раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 80 мл 3,2 М раствора NaCl .

147. Пары Ag^+/Ag в растворе, полученном смешением 100 мл 0,2 М раствора AgNO_3 с концентрацией 0,05 г/л и 100 мл 2,5 моль/л NH_3 .

148. Пары Ni^{2+}/Ni в растворе, 1 л которого содержит 7 г NiCl_2 и 51 г NH_3 .

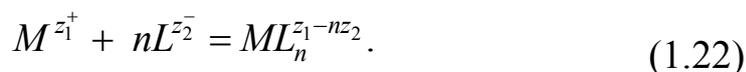
149. Пары Cu^{2+}/Cu в растворе, полученном смешением 100 мл 0,2 М раствора CuSO_4 и 200 мл 4 М раствора NH_3 .

150. Пары Cu^{2+}/Cu в растворе, полученном смешением 10 мл 0,05 М раствора CuSO_4 и 5 мл 2М раствора NH_3 .

1.4. Реакции комплексообразования

Ни один из типов химических реакций не используется в аналитической химии так широко, как комплексообразование. Реакции комплексообразования и кислотно-основные принято рассматривать как самостоятельные типы реакций, хотя принципиального различия между ними нет. Разделение делается чисто условно и, скорее, для удобства изучения, чем в силу существенных различий. Поэтому в подходе к расчетам равновесий в растворах комплексных соединений и кислотно-основных равновесий много общего.

Для характеристики реакций комплексообразования используют константы устойчивости комплексов. Реакцию комплексообразования можно представить в следующем виде:



Константа равновесия этого процесса называется константой устойчивости комплексного соединения и обозначается β_n^0 .

$$\beta_n^0 = \frac{a_{ML_n^{z_1 - nz_2}}}{a_{M^{z_1}} a_{L^{z_2}}^n}. \quad (1.23)$$

Значения констант устойчивости приведены в справочнике [1, 2].

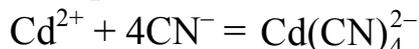
1.4.1. Примеры решения задач

Пример 15 поможет Вам при решении задач № 166–200.

 **ПРИМЕР 15.** Вычислить концентрацию Cd^{2+} в растворе, полученном смешением 500 мл 0,4 моль/л CdCl_2 и 450 мл 4 моль/л KCN .

Решение.

В растворе протекает реакция комплексообразования:



поэтому равновесная концентрация ионов Cd^{2+} определяется процессом комплексообразования, протекающим в присутствии избытка CN^- . Равновесие образования комплекса $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ характеризуется константой устойчивости:

$$\beta_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}] [\text{CN}^-]^4} = 1,29 \cdot 10^{17}.$$

Концентрации веществ после смешения рассчитаем по формулам:

$$C_{\text{Cd}^{2+}}^0 = \frac{C_{\text{CdCl}_2} V_{\text{CdCl}_2}}{V_{\text{CdCl}_2} + V_{\text{KCN}}} = \frac{500 \cdot 0,4}{500 + 450} = 0,21 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{CN}^-}^0 = \frac{C_{\text{KCN}} V_{\text{KCN}}}{V_{\text{CdCl}_2} + V_{\text{KCN}}} = \frac{450 \cdot 4}{500 + 450} = 1,89 \text{ моль/л}.$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большой константе устойчивости можно принять, что $[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = C_{\text{Cd}^{2+}}^0 = 0,21 \text{ моль/л}$, $[\text{CN}^-] = C_{\text{CN}^-}^0 - 4C_{\text{Cd}^{2+}}^0 = 1,89 - 4 \cdot 0,21 = 1,05 \text{ моль/л}$.

Равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} рассчитаем по формуле

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{C_{\text{Cd}^{2+}}^0}{\beta_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} [\text{CN}^-]^4} = \frac{0,21}{1,29 \cdot 10^{17} \cdot 1,05^4} = 1,34 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}.$$

1.4.2. Контрольные задания

151. Что такое комплексное соединение?
152. Какие факторы влияют на устойчивость комплексных соединений?
153. Назовите основные типы комплексных соединений.
154. Приведите примеры внутри- и внешнесферных комплексных соединений.
155. Что такое однороднолигандные и разнолигандные комплексы? Приведите примеры.
156. Что такое координационное число?
157. Что такое максимальное координационное число?
158. Чем определяется дентатность лигандов?
159. Приведите примеры моно- и полидентатных лигандов.
160. Что такое хелат?
161. В чем заключается сущность хелатного эффекта?
162. Что называется внутрикомплексным соединением? Приведите примеры.
163. Приведите примеры координационно-насыщенных и координационно-ненасыщенных комплексных соединений.

164. Какие равновесия имеют место в растворах комплексных соединений?

165. Что такое ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных соединений?

166–200. Вычислить концентрацию:

166. Hg^{2+} в растворе, полученном смешением 150 мл 0,02 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 150 мл 0,16 М KI .

167. Cd^{2+} в растворе, полученном смешением 250 мл 0,04 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 250 мл 2 М аммиака.

168. Ni^{2+} , если считать, что в растворе образуются ионы $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Раствор получен при смешении равных объемов 0,2 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и 2 М NH_3 .

169. Cu^{2+} , если считать, что в растворе образуются ионы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Раствор получен при смешении равных объемов 0,2 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 4,8 моль NH_3 .

170. Hg^{2+} в растворе, полученном смешением 20 мл 0,1 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 20 мл 0,8 моль/л NaCl .

171. Cu^+ в растворе, если считать, что в растворе образуется соль $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$, полученном смешением 20 мл 0,2 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 40 мл 0,8 моль/л KCN .

172. Ag^+ в растворе, полученном смешением 50 мл 0,02 М нитрата серебра и 50 мл 2 М аммиака.

173. Hg^{2+} в растворе, полученном смешением 50 мл 0,02 М нитрата ртути(II) и 50 мл 2 М иодида калия.

174. Cd^{2+} в растворе, полученном смешением 50 мл 0,02 М нитрата кадмия(II) и 50 мл 2 М иодида калия.

175. Ag^+ в растворе, полученном смешением 50 мл 0,2 М нитрата серебра и 100 мл 2 М KCN .

176. Co^{2+} , если считать, что в растворе образуются ионы $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Раствор получен при смешении равных объемов 0,1 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и 4 М NH_3 .

177. Ag^+ в растворе, полученном смешением 150 мл 0,1 М нитрата серебра и 120 мл 2 М KCNS .

178. Cu^{+2} в растворе, полученном смешением 40 мл 0,05 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 100 мл 1 М KCNS .

179. Fe^{3+} в растворе, полученном смешением 30 мл 0,02 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и 120 мл 1 М KCNS .

180. Hg^{2+} в растворе, полученном смешением 120 мл 0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 100 мл 2 М KCNS .

181. Al^{3+} в растворе, полученном смешением 50 мл 0,1 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и 20 мл 3 М KF .

182. Fe^{3+} в растворе, полученном смешением 200 мл 0,1 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и 220 мл 2 М KF .

183. Tl^{3+} в растворе, полученном смешением 400 мл 0,05 М $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ и 500 мл 1 М KCl .

184. Ni^{2+} в растворе, полученном смешением 30 мл 0,05 М нитрата никеля и 80 мл 2 М KCNO .

185. Cu^{+2} в растворе, полученном смешением 40 мл 0,05 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 80 мл 1 М KCNO .

186. Co^{+2} в растворе, полученном смешением 20 мл 0,05 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и 50 мл 1 М KCNO .

187. Zn^{2+} в растворе, полученном смешением 120 мл 0,1 М нитрата цинка и 100 мл 2 М KCN .

188. Tl^{3+} в растворе, полученном смешением 50 мл 0,05 М $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ и 500 мл 1 М KCN .

189. Zn^{2+} в растворе, полученном смешением 20 мл 0,1 М нитрата цинка и 100 мл 2 М NH_3 .

190. Co^{2+} в растворе, полученном смешением 200 мл 0,01 М нитрата кобальта и 100 мл 2 М NH_3 .

191. Hg^{2+} в растворе, полученном смешением 20 мл 0,03 М нитрата ртути(II) и 150 мл 1 М бромиды калия.

192. Tl^{3+} в растворе, полученном смешением 35 мл 0,05 М $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ и 500 мл 1 М KBr .

193. Ni^{2+} в растворе, полученном смешением 35 мл 0,07 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и 45 мл 2 М N_2H_4 .

194. Ni^{2+} в растворе, полученном смешением 5 мл 0,07 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и 4 мл 1 М $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$.

195. Pb^{2+} в растворе, полученном смешением 40 мл 0,09 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 50 мл 2 М KI .

196. Pb^{2+} в растворе, полученном смешением 60 мл 0,04 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 50 мл 2 М KBr .

197. Pb^{2+} в растворе, полученном смешением 40 мл 0,09 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 50 мл 3 М HCl .

198. Co^{+2} в растворе, полученном смешением 30 мл 0,05 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и 50 мл 2 М KCN .

199. Sc^{3+} в растворе, полученном смешением 80 мл 0,05 М $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и 50 мл 1,5 М KF .

200. Be^{2+} в растворе, полученном смешением 100 мл 0,05 М $\text{Be}(\text{NO}_3)_3$ и 150 мл 1,5 М KF .

2. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В научных исследованиях и практической деятельности степень достоверности результатов измерения и расчета не менее важна, чем сам результат. Любому измерению присуща некоторая погрешность. Уметь оценить погрешность результата необходимо каждому химику. В общем случае это сложная задача. Однако, пользуясь некоторыми правилами и законами, можно оценить достоверность измерений и учесть ошибки при окончательных выводах.

Основные сведения о математической статистике в количественном анализе. При анализе исследуемого образца химик-аналитик проводит обычно несколько параллельных определений, которые характеризуются двумя факторами: воспроизводимостью полученных результатов и соответствием их истинному содержанию в образце. Воспроизжимость зависит от случайной ошибки метода анализа. Чем больше случайная ошибка, тем больше разброс значений при повторении анализа, тем меньше точность метода анализа. Отклонения от истинного содержания образца определяются систематической ошибкой.

Случайные ошибки исключить невозможно, но их можно описать при помощи методов математической статистики. Эти методы исходят из представления о том, что параллельные определения, которые проводят аналитики, повторяются бесконечное число раз и составляют генеральную совокупность. Однако на практике имеется всегда очень ограниченное число полученных результатов, так называемая выборка. Если внутри серии анализов существенна только случайная ошибка, то результаты беспорядочно рассеиваются внутри небольшой области значений, несмотря на совершенно постоянные условия определения. Наиболее правильное содержание пробы лежит внутри этой области колебаний.

Случайная ошибка может иметь размерность измеряемых величин; в этом случае говорят об абсолютной ошибке определения. Если случайная ошибка отнесена к среднему значению измеряемой величины, то в этом случае говорят об относительной ошибке определения.

При оценке результатов n анализов пользуются средним арифметическим \bar{x} , которое находят по формуле

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 \dots x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}. \quad (1.24)$$

Для большого числа n определений арифметическое среднее \bar{x} в основном представляет собой хорошее приближение к среднему значению в генеральной совокупности. Граница разброса отдельных измерений относительно \bar{x} характеризуется квадратичной ошибкой или стандартным отклонением s . Средняя квадратичная ошибка (стандартное отклонение) выборки определяется выражением

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (1.25)$$

где s мера разброса, характеризует случайную ошибку метода анализа. Средняя квадратичная ошибка s является приближением для соответствующей величины σ в генеральной совокупности. Ее квадрат (соответственно σ^2) называют дисперсией. Величина $n-1$, стоящая в знаменателе равенства (1.25), называется числом степеней свободы (f). При $n \rightarrow \infty$ \bar{x} в пределе приближается к генеральной средней, а s – к стандартному отклонению совокупности σ .

Из теории математической статистики следует, что при очень большом числе анализов ($n \rightarrow \infty$) случайные ошибки могут быть описаны при помощи так называемой кривой нормального закона ошибок или гауссова распределения. Площадь, ограниченная этой кривой при $n \rightarrow \infty$, принимается равной единице (при так называемом нормированном распределении), или 100%. При меньшем числе измерений получают долю p от общей площади.

При малом n , т. е. при ограниченном числе анализов, распределение может отличаться от нормального. В математической статистике эта дополнительная ненадежность устраняется модифицированным симметричным t -распределением. Таким образом, существует некоторый коэффициент t , называемый часто «коэффициентом Стьюдента», который в зависимости от f и p позволяет перейти от выборки к генеральной совокупности. Значения этого коэффициента для различных f и p приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Значения коэффициента Стьюдента, t

f	$p = 0,95$	$p = 0,98$	$p = 0,99$
1	12,7	31,82	63,7
2	4,30	6,97	9,92
3	3,18	4,54	5,84
4	2,78	3,75	4,60
5	2,57	3,37	4,03
6	2,45	3,14	3,71
7	2,36	3,00	3,50
8	2,31	2,90	3,36
9	2,26	2,82	3,25
10	2,23	2,76	3,17
11	2,20	2,72	3,11
12	2,18	2,68	3,05

Рассмотренное выше стандартное отклонение σ генеральной совокупности результатов анализа связано с вероятной ошибкой единичного наблюдения. Если из этой совокупности извлекаются серии случайных выборок объемом n анализов, то среднее значение \bar{x} разных групп из n анализов будет показывать все меньшее рассеяние по мере увеличения n . При увеличении n среднее \bar{x} каждой выборки в пределе приближается к генеральному среднему μ , а рассеяние стремится к нулю. Для среднего результата \bar{x} стандартное отклонение определяется по формуле

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad (1.26)$$

Разности между средним \bar{x} выборки и средним значением генеральной совокупности μ лежат в $100p\%$ случаев в пределах, которые при помощи нормального распределения и связанного с ним t -распределения определяются следующим выражением:

$$-\frac{t(p, f)s}{\sqrt{n}} < \mu - \bar{x} < +\frac{t(p, f)s}{\sqrt{n}}. \quad (1.27)$$

Величина $\pm t(p, f)s_{\bar{x}}$ называется доверительным интервалом среднего значения \bar{x} . Для его расчета предварительно необходимо выбрать p – статистическую надежность; обычно для серийных анализов полагают $p = 0,95$.

Из формулы (1.27) видно, что при переходе от двух к трем или четырем параллельным анализам точность данных значительно увеличивается. Однако это преимущество с дальнейшим ростом числа n становится незначительным по отношению к рабочим затратам. Поэтому более четырех анализов проводят на практике сравнительно редко. Если s известна из предыдущих исследований для данного метода анализа, то ее можно применять для определения доверительного интервала.

Если имеются результаты анализа образцов с различным содержанием, то в предположении, что средняя квадратичная ошибка не зависит от содержания, т. е. x , из частных средних квадратичных ошибок s путем усреднения можно вычислить общую среднюю квадратичную ошибку s . Если имеется m проб и если для каждой пробы проводится n_j параллельных определений, то используют следующую схему (табл.1.2):

Таблица 1.2

Номер образца	Номер анализа			
	1	2	i	n_j
1	x_{11}	x_{12}	x_{1i}	
2	x_{21}	x_{22}	x_{2i}	
3	x_{31}	x_{32}	x_{3i}	
.				
j	x_{j1}	x_{j2}	x_{ji}	
.				
m	x_{m1}	x_{m2}	x_{mi}	

Средняя квадратичная ошибка получается из уравнения

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{n - m}} \quad (1.28)$$

со степенями свободы $f = n - m$, где n – общее число анализов, $n = mn_j$. Когда проводят по два параллельных анализа для каждого образца и находят значения x' и x'' , то для m образцов уравнение (1.28) преобразуется в выражение

$$s = \sqrt{\frac{\frac{1}{2} \sum (x' - x'')^2}{n - m}} = \sqrt{\frac{\sum (x' - x'')^2}{2m}} \quad (1.29)$$

при $f = m$ степеней свободы.

Для данной серии анализов, проведенных тщательно и в одинаковых условиях, величина s практически не зависит от числа опытов (при большом числе опытов особенно), но часто зависит от величины содержания компонента в образце и состава его. В последнем случае случайную ошибку иногда выражают относительной величиной, рассчитывая так называемый коэффициент вариации:

$$V = \frac{s}{\bar{x}}. \quad (1.30)$$

При многократном повторении одного анализа его результат иногда особенно сильно отклоняется в ту или иную сторону без достаточного основания. Тогда возникает вопрос, имеется ли в данном случае случайное большое отклонение или «грубая ошибка», которую можно в дальнейшем исключить, анализируя повторяющиеся результаты. Устанавливать грубые ошибки при небольшом числе анализов можно при помощи размаха варьирования R (разница между двумя крайними значениями x_i , $x_{\max} - x_{\min}$).

Для этого составляют отношение:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R}, \quad (1.31)$$

где x_1 – подозрительно выделяющееся значение; x_2 – соседнее с ним значение. Вычисленную величину Q сопоставляют с табличным значением $Q(\bar{p}, n_j)$ (табл. 1.3). Наличие грубой ошибки действительно доказано, если $Q > Q(\bar{p}, n_j)$

Таблица 1.3

Числовые значения для $Q(\bar{p}, n_j)$

n_j	$\bar{p} = 0,9$	$\bar{p} = 0,95$	$\bar{p} = 0,99$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,55	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Статистические методы позволяют получить ответ с определенной надежностью \bar{p} на вопрос, значимо ли отличаются между собой

два сравниваемых средних значения. Неравенство (1.27) можно преобразовать в уравнение для непосредственного сравнения среднего значения \bar{x} из n случайно взятых анализов со средним μ совокупности, имеющей нормальное распределение. Величина t из уравнения

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)\sqrt{n}}{s} \quad (1.32)$$

сравнивается со значениями, найденными в таблице значений «коэффициента Стьюдента» (см. табл. 1.1), для выбранной надежности и данной f . Если искомое значение превышает табличную величину, то различие между \bar{x} и μ является значимым.

Если известно истинное содержание a анализируемого компонента в образце (по данным какого-либо точного метода), то в зависимости от того, попадет ли истинное значение a определяемого компонента в доверительный интервал

$$\begin{aligned} & \bar{x} + \frac{t(p, f) \cdot s}{\sqrt{n}}; \\ & \bar{x} - \frac{t(p, f) \cdot s}{\sqrt{n}}, \end{aligned} \quad (1.33)$$

судят о наличии или отсутствии систематической ошибки.

Результаты статистической обработки аналитических данных используются для установления числа параллельных определений, необходимых для того, чтобы средний результат имел точность, не ниже заданной. Решение этой задачи основано на упомянутом выше факте, что стандартное отклонение среднего результата s для данной серии анализов практически не зависит от числа их, тогда как $s_{\bar{x}}$ для среднего результата зависит от n (1.26). Найдя s из небольшого числа опытов, задавшись некоторой надежностью p и учитывая требуемую точность $\frac{t(p, f) \cdot s}{\sqrt{n}}$, используем найденную выше связь перечисленных величин с помощью критерия Стьюдента:

$$t = \frac{\Delta\bar{x}}{s} \sqrt{n}. \quad (1.34)$$

В последнем выражении путем последовательных подстановок подбирают такие значения n , чтобы полученный при этом коэффициент Стьюдента t (для $f = n - 1$) отвечал выбранной надежности p .

Если n получается слишком большим (например, более 8), это означает, что достижение заданной точности принятым методом анализа затруднительно. В таких случаях необходимо избрать другой, более точный метод.

2.1. Примеры решения задач

Пример 16 поможет Вам при решении задач № 201–216.

✎ *ПРИМЕР 16.* Из десяти определений содержания марганца в пробе требуется подсчитать стандартное отклонение единичного анализа и доверительный интервал среднего значения Mn, %: 0,69; 0,68; 0,70; 0,67; 0,67; 0,69; 0,66.

Решение. По формуле (1.24) подсчитывают среднее значение анализа:

$$\bar{x} = \frac{0,69 + 0,68 + 0,70 + 0,67 + 0,67 + 0,69 + 0,66}{7} = 0,681.$$

Далее, находят стандартное отклонение единичного результата:

$$s = \sqrt{\frac{0,009^2 + 0,001^2 + 0,019^2 + 0,011^2 + 0,011^2 + 0,009^2 + 0,011^2}{6}} = 0,012.$$

По таблице значений коэффициента Стьюдента t находят для $f = n - 1 = 6$ коэффициент Стьюдента ($p = 0,95$) $t = 2,45$ и рассчитывают доверительный интервал среднего значения по формуле (1.32):

$$\Delta\bar{x} = \frac{2,45 \cdot 0,012}{\sqrt{7}} = 0,011.$$

Таким образом, среднее значение анализа определяется интервалом: $(0,681 \pm 0,011)\%$ Mn.

Примеры 17–18 помогут Вам при решении задач № 217–221.

✎ *ПРИМЕР 17.* Вычислить среднюю квадратичную ошибку определения марганца в пяти пробах стали с различным содержанием его. Значения анализа, % Mn:

0,31; 0,30; 0,29; 0,32.

0,51; 0,57; 0,58; 0,57.

0,71; 0,69; 0,71; 0,71.

0,92; 0,92; 0,95; 0,95.

1,18; 1,17; 1,21; 1,19.

Решение. По формуле (1.24) находим средние значения в каждой пробе, затем для каждой пробы рассчитывают квадраты разностей и по формуле (1.28) квадратичную ошибку.

Значения квадратов разностей:

$$\bar{x} = \frac{0,31 + 0,30 + 0,29 + 0,32}{4} = 0,305;$$

$$\bar{x} = \frac{0,51 + 0,57 + 0,58 + 0,57}{4} = 0,578;$$

$$\bar{x} = \frac{0,71 + 0,69 + 0,71 + 0,71}{4} = 0,705;$$

$$\bar{x} = \frac{0,92 + 0,92 + 0,95 + 0,95}{4} = 0,935;$$

$$\bar{x} = \frac{1,18 + 1,17 + 1,21 + 1,19}{4} = 1,19.$$

Значения квадратов разностей:

$$0,005^2 + 0,005^2 + 0,015^2 + 0,015^2 = 0,500 \cdot 10^{-3};$$

$$0,012^2 + 0,008^2 + 0,002^2 + 0,008^2 = 0,276 \cdot 10^{-3};$$

$$0,005^2 + 0,015^2 + 0,005^2 + 0,005^2 = 0,300 \cdot 10^{-3};$$

$$0,015^2 + 0,015^2 + 0,015^2 + 0,015^2 = 0,900 \cdot 10^{-3};$$

$$0,01^2 + 0,02^2 + 0,02^2 + 0,0^2 = 0,9 \cdot 10^{-3}.$$

Средняя квадратичная ошибка для $f = 4 \cdot 5 - 5 = 15$;

$$s = \sqrt{\frac{10^{-3} \cdot (0,500 + 0,276 + 0,300 + 0,900 + 0,900)}{15}} = 0,014\%.$$

✎ *ПРИМЕР 18.* Найти среднюю квадратичную ошибку в фотометрическом определении хрома в стали по двукратному анализу десяти проб с разным содержанием.

Решение. Расчет производят по следующей схеме (с учетом формулы 1.29):

Проба	x'	x''	$x' - x''$	$(x' - x'')^2$
1	3,77	3,75	0,02'	0,0004
2	2,52	2,55	0,03	0,0009
3	2,46	2,48	0,02	0,0004
4	3,25	3,20	0,05	0,0025
5	1,82	1,85	0,03	0,0009
6	2,05	2,10	0,05	0,0025
7	0,88	0,90	0,02	0,0004
8	1,04	1,02	0,02	0,0004
9	1,10	1,13	0,03	0,0009
10	1,52	1,48	0,04	0,0004

$$\sum (x' - x'')^2 = 0,0109.$$

Средняя квадратичная ошибка по формуле (1.29) равна

$$s = \sqrt{\frac{0,0109}{20}} = 0,023\% \text{ Cr (при } f = 10 \text{ степеням свободы).}$$

Пример 19 поможет Вам при решении задач № 222–230.

↪ **ПРИМЕР 19.** При определении графита в сером чугуна получены следующие упорядоченные по величине значения (процент графита): 2,86; 2,89; 2,90; 2,91; 2,99. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой?

Решение. По уравнению (1.31) составляем отношение:

$$Q = \frac{2,99 - 2,91}{2,99 - 2,86} = 0,62.$$

Из таблицы находят $Q(\bar{p} = 0,95; n_j = 5) = 0,64$. Поскольку $Q < Q(\bar{p}, n_j)$, то можно считать, что подозрительное значение 2,99% не является грубой ошибкой и его следует принимать в расчет вместе с другими результатами.

Пример 20 поможет Вам при решении задач № 231–233.

↪ **ПРИМЕР 20.** В практикуме объемного анализа два студента титровали одну и ту же пробу. Были получены следующие значения (миллиграмм Са):

1-й студент 121,5; 122,0; 121,0.

2-й студент 125,0; 126,0; 126,2.

При заданном содержании 124,0 мг Са установить, имеется ли систематическая ошибка у первого студента.

Решение. Прежде всего, находим средние значения \bar{x}_1 и \bar{x}_2 :

$$\bar{x}_1 = \frac{121,5 + 122,0 + 121,0}{3} = 121,5;$$

$$\bar{x}_2 = \frac{125,0 + 126,0 + 126,2}{3} = 125,7.$$

Затем находим квадратичные отклонения определения кальция:

$$s_1 = \sqrt{\frac{0,25 + 0,25}{2}} = 0,5;$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{0,49 + 0,09 + 0,25}{2}} = 0,64.$$

По формуле (1.33) рассчитываем доверительный интервал среднего значения для \bar{x}_1 и \bar{x}_2 (см. первую задачу). По таблице значений «коэффициента Стьюдента» для $f = 2$ находим $t = 4,30$ (при $p = 0,95$) и находим Δx :

$$\Delta \bar{x}_1 = \frac{4,3 \cdot 0,5}{\sqrt{3}} = 1,25;$$

$$\Delta \bar{x}_2 = \frac{4,3 \cdot 0,64}{\sqrt{3}} = 2,75.$$

Доверительные интервалы для \bar{x}_1 и \bar{x}_2 равны $121,5 \pm 1,25$ и $125,7 \pm 2,75$, из которых следует, что заданное содержание кальция не попадает в первый интервал. Следовательно, у первого студента имеется систематическая ошибка.

Пример 21 поможет Вам при решении задач № 234–238.

 *ПРИМЕР 21.* Для атомного веса кадмия были получены следующие значения: 112,25; 112,36; 112,32; 112,21; 112,30; 112,36. Значимо ли отличается среднее из этих значений от принятой величины 112,41?

Решение. Среднее значение атомного веса кадмия равно

$$\bar{x}_1 = \frac{112,25 + 112,36 + 112,32 + 112,21 + 112,30 + 112,36}{6} = 112,30.$$

Стандартное отклонение отдельного определения по формуле (1.25) составляет

$$s = \sqrt{\frac{25 \cdot 10^{-4} + 36 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4} + 81 \cdot 10^{-4} + 0,0 + 36 \cdot 10^{-4}}{5}} = 0,06.$$

Далее, по формуле (1.32) находят значение коэффициента t :

$$t = \frac{(112,3 - 112,41)\sqrt{6}}{0,06} = -4,5.$$

Из таблицы значений «коэффициента Стьюдента» (см. табл. 1.1) для $f = 5$, $t = 4,030$ при статистической надежности 0,99 (для других значений p коэффициент t еще меньше), что меньше рассчитанного t по формуле (отрицательный знак не принимается во внимание). Следовательно, средняя величина значимо отличается от принятого атомного веса и здесь весьма вероятен систематический источник ошибок.

Пример 22 поможет Вам при решении задач № 242–243.

✍ **ПРИМЕР 22.** При анализе стали на содержание углерода были получены следующие значения %C для трех различных проб:

0,11 0,41 1,01

0,12 0,42 1,02

0,11 0,42 1,02

Требуется установить, как зависит коэффициент вариации от содержания углерода.

Решение. Рассчитав средние значения %C в пробах ($\bar{x}_1 = 0,113$; $\bar{x}_2 = 0,417$; $\bar{x}_3 = 1,017$), по формуле (1.25) находим стандартные отклонения единичного определения в каждой пробе:

$$s_1 = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-6} + 49 \cdot 10^{-6} + 9 \cdot 10^{-6}}{2}} = 0,006;$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{49 \cdot 10^{-6} + 9 \cdot 10^{-6} + 9 \cdot 10^{-6}}{2}} = 0,006;$$

$$s_3 = \sqrt{\frac{49 \cdot 10^{-6} + 9 \cdot 10^{-6} + 9 \cdot 10^{-6}}{2}} = 0,006;$$

Коэффициент вариации, выражающий относительную ошибку, рассчитывают по формуле (1.30):

$$v_1 = \frac{0,006}{0,113} = 0,053;$$

$$v_2 = \frac{0,006}{0,417} = 0,014;$$

$$v_3 = \frac{0,006}{1,02} = 0,006$$

в относительных процентах: $v_1 = 5,3\%$ (отн.); $v_2 = 1,4\%$ (отн.); $v_3 = 0,6\%$ (отн). Следовательно, в данной серии анализов квадратичное отклонение не зависит от процента C в стали, в то время как относительная ошибка уменьшается с увеличением содержания углерода.

Пример 23 поможет Вам при решении задач № 244–250.

↪ **ПРИМЕР 23.** Результаты двух параллельных определений железа в руде дали 56,47% и 56,07%. Требуется установить точность анализа и количество параллельных проб, которые обеспечат с той же вероятностью точность среднего результата 1% (отн.).

Решение. По аналогии с предыдущими задачами определим: средний результат $\bar{x} = 56,27$; стандартное отклонение единичного результата $s = 0,283$; по таблице значений «коэффициента Стьюдента» находим коэффициент Стьюдента (для $p = 0,95$ и $f = 1$) $t = 12,7$. Затем рассчитываем доверительный интервал среднего \bar{x} по формуле (1.33):

$$\Delta\bar{x} = \frac{12,7}{\sqrt{2}} = 2,54.$$

В относительных единицах разброс результатов в интервале $\Delta\bar{x}$ составляет $\frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100\% = \frac{2,54}{56,27} \cdot 100\% = 4,5\%$. Для того чтобы точность составляла 1%, отношение $\frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100\%$ должно равняться

$$1\%, \text{ т. е. } \Delta\bar{x} \cdot \frac{56,27}{100} = 0,523.$$

Используем формулу (1.34)

$$t = \frac{0,563}{0,283} \sqrt{n} \approx 2\sqrt{n} \text{ и делаем ряд подстановок.}$$

Если $n = 3$, то $t = 3,46$ и по таблице (см. табл. 1.1) для $f = 2$ коэффициент Стьюдента (для $p = 0,95$) составляет 4,3, что не обеспечивает точность 1% (отн.) с той же вероятностью 0,95. Если же $n = 4$, то $t = 2\sqrt{4} = 4$ и по таблице для $f = 3$ коэффициент Стьюдента составляет 3,18, что меньше рассчитанного $t = 4$, и следовательно, дает большую вероятность, чем 0,95. Таким образом, для достижения относительной ошибки в 1% необходимо провести четыре анализа.

2.2. Контрольные задания

201–216. Найти стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $p = 0,95$):

201. Раствором брома титровали непердельные углеводороды. Были получены следующие значения бромных чисел: 0,63; 0,66; 0,67; 0,64.

202. Объемным методом определяли содержание свободной серы в тиоколе; при этом были получены следующие результаты (в %): 0,38; 0,38; 0,36 и 0,34.

203. Сероводородная сера в некоторых керосиновых фракциях нефти определялась потенциометрически, и были получены такие результаты (в %): 0,280; 0,277; 0,287; 0,290; 0,280.

204. При объемном титровании раствором щелочи реакционной массы, содержащей фенол и ацетон, были получены следующие результаты (в %):

по фенолу: (55,27; 56,40; 56,15; 55,80; 57,00; 55,90);

по ацетону: (33,23; 34,10; 33,80; 34,00; 34,25; 33,50).

205. При гравиметрическом определении бария в хлористом барии было найдено следующее содержание элемента в одном образце: 70,82; 70,89; 71,00; 71,02; 70,91; 70,85.

206. Жесткость воды определена в пяти параллельных пробах. На титрование каждой из них затрачено 8,50; 8,80; 8,75; 8,65; 8,55 мл соляной кислоты.

207. Три аликвотные части раствора Na_2CO_3 по 15,00 мл каждая оттитрованы раствором HCl . На титрование было израсходовано соответственно 20,05; 20,12; 20,10 мл HCl .

208. В четырех параллельных пробах NH_4Cl определены следующие значения массы NH_3 (в г): 0,1065; 0,1082; 0,1074; 0,1090.

209. При стандартизации раствора KMnO_4 по навеске $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ аликвотные части навески были оттитрованы раствором KMnO_4 . На титрование израсходовано: 14,50; 15,00; 15,10; 15,05; 14,95 мл KMnO_4 .

210. Анализируя стандартный образец стали с содержанием 0,62% никеля, студент получил следующие результаты: 0,61; 0,60; 0,58; 0,70.

211. При определении кремния в листьях пшеницы получены следующие результаты (в %): $1,2 \cdot 10^{-4}$; $1,4 \cdot 10^{-4}$; $1,2 \cdot 10^{-4}$.

212. Для определения калия в сточной воде использовали пламенно-фотометрический метод. По предварительным данным

стандартное отклонение метода составляет $1,1 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Получены следующие результаты (мг/л): 12,4; 12,8; 12,3; 12,4. Найдите доверительный интервал ($\alpha = 0,95$ и $\alpha = 0,99$).

213. При измерении рН крови больного были получены следующие результаты: 6,95; 6,93; 6,95. Стандартное отклонение метода составляет $1 \cdot 10^{-2}$ единиц рН. Найдите доверительный интервал ($\alpha = 0,95$).

214. Преподаватель выдал пяти студентам одинаковую задачу для определения бария. Студенты получили следующие результаты (в г): 0,1180; 0,1188; 0,1163; 0,1170; 0,1161.

215. При выплавке легированной стали измерили содержание углерода в различных пробах и получили следующие результаты (в %): 0,42; 0,44; 0,47; 0,41; 0,44; 0,43; 0,40; 0,43.

216. При определении константы диссоциации слабой кислоты получены следующие значения: $3,60 \cdot 10^{-8}$; $3,02 \cdot 10^{-8}$; $2,24 \cdot 10^{-8}$.

217–221. Вычислить среднюю квадратичную ошибку анализа нескольких проб с различным содержанием определяемого компонента:

217. При определении калия по перхлоратному методу получены следующие результаты для четырех образцов:

15,01; 15,03; 15,00; 15,02;
40,00; 40,03; 40,04 ; 40,02;
50,01; 50,03; 50,04; 50,03;
90,03; 90,04; 90,00; 90,01.

218. По данным анализа восьми проб стали с двукратным определением содержания марганца:

0,68 1,01 1,25 0,54 0,41 0,72 0,92 0,84
0,69 1,00 1,24 0,52 0,38 0,75 0,95 0,87.

219. Двукратное определение тетрабутилгидроперекиси в присутствии тетрабутилпербензоата в шести пробах дало следующие результаты:

9,45 16,30 53,40 31,35 8,00 6,12
9,20 16,80 53,95 30,62 7,63 5,42.

220. Газовольметрическое определение углерода в чугуне в четырех пробах дало такие результаты (в %):

1,512; 2,012; 2,501; 3,006;
1,514; 2,012; 2,503; 3,010;
1,513; 2,014; 2,504; 3,009;
1,514; 2,014; 2,503; 3,007.

221. При стандартизации одного и того же раствора HCl по навеске Na_2CO_3 тремя студентами получены следующие результаты (моль/л): 1) 0,1005; 0,1008; 0,1010; 0,1006; 2) 0,0995; 0,0996; 0,0990; 0,0992; 3) 0,1000; 0,0998; 0,0997; 0,1002. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения для $\alpha = 0,95$.

222–227. Установить, является ли подозрительный результат (выделено) грубой ошибкой:

222. При весовом определении никеля в легированной стали были получены следующие результаты (в % Ni): 4,06; 4,01; 4,04; 4,07; 4,08.

223. При анализе топаза получили данные о среднем содержании в нем Al_2O_3 (в %) 53,96; 54,15; 54,05; 54,03; 54,32.

224. При анализе железной руды были найдены следующие значения (в % Fe_2O_3): 38,71; 38,90; 38,62; 38,74; 38,98.

225. При анализе апатита получили данные о среднем содержании в нем P_2O_5 (в %): 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42.

226. При иодометрическом определении меди в магниевых сплавах были установлены следующие значения (в % Cu): 0,17; 0,19; 0,16; 0,15; 0,17.

227. Весовое определение магния в мергеле дало следующие значения (в % Mn): 14,30; 14,45; 14,50; 14,51; 14,98.

228. Студент получил следующие результаты определения концентрации раствора HCl (моль/л): 0,1003; 0,1004; 0,1003; 0,1008. Следует ли исключить выпадающий результат?

229. Определяя константу диссоциации кислоты, химик получил следующие значения: $4,27 \cdot 10^{-4}$; $4,67 \cdot 10^{-4}$; $4,18 \cdot 10^{-4}$. Должен ли он оставить все результаты для дальнейшей обработки?

230. Получены следующие результаты определения меди в лагуни (в %): 12,29; 12,24; 12,48; 12,20. Решите вопрос об исключении выпадающего результата ($\alpha = 0,90$).

231–233. При заданном содержании определяемого компонента установить, имеется ли систематическая ошибка метода анализа:

231. Два аналитика исследовали один и тот же образец калийной соли на содержание в ней калия. Были получены следующие результаты (в % K_2O):

первый аналитик: (15,00; 15,23; 15,18; 14,91);

второй аналитик: (14,91; 15,01; 14,73; 14,78).

Заданное содержание 15,09%.

232. При определении цинка методом амперометрического титрования два студента при анализе одной пробы получили следующие значения массы Zn (в мг):

1) 15,10; 15,05; 14,97;

2) 14,00; 13,50; 13,00.

При истинном значении 15 мг цинка.

233. При контрольном определении хрома по методу трех эталонов в стандартном образце стали, содержащем 15,10% хрома, на двух фотопластинках получили следующее содержание хрома (в %):

1) 13,50; 14,00; 14,50;

2) 17,00; 16,00; 18,20.

234–238. *Значимо ли отличается среднее из этих значений от истинного значения:*

234. При фотометрическом определении бериллия в стандартном образце бронзы (содержание 2,12%) были получены результаты (в %): 2,16; 2,12; 2,18; 2,19; 2,25.

235. При определении кальция в стандартном образце известняка с содержанием 30,10% студент получил следующие результаты: 29,80; 29,41; 29,90; 30,00.

236. Анализ стандартного образца латуни на содержание меди, проведенный электровесовым методом, показал следующие значения (в %): 58,02; 58,22; 57,94; 58,80; 58,10 (при содержании меди 57,80%).

237. При определении платины новым методом, если при анализе стандартного образца руды, содержащего 85,97% Pt, были получены следующие результаты Pt (в %): 85,97; 85,71; 85,84; 85,79.

238. При титровании 0,1285 н раствора серной кислоты раствором гидроксида натрия получили следующие значения молярной концентрации эквивалента (моль-экв/л): 0,1274; 0,1278; 0,1280; 0,1275.

239–241. *Установить, существует ли значимое различие между двумя средними значениями:*

239. При анализе железной руды с результатами (в % Fe₂O₃) 38,76; 38,85; 38,64; 38,72 и средней генеральной совокупности (для $n = 80$) 38,94.

240. При определении молекулярного веса тиокола были получены следующие значения: 2245; 2247; 2242; 2231; 2236. Принятая величина молекулярного веса 2252.

241. При идентификации органического соединения были найдены следующие значения показателя преломления: 1,1225; 1,1238; 1,1230; 1,1223; 1,1228 и 1,1236. Табличное значение показателя преломления 1,1242.

242–243. Установить, как зависит коэффициент вариации от содержания определяемого компонента:

242. При определении микроколичеств бора в некоторых сополимерах объемным титрованием раствором щелочи борной кислоты были найдены следующие значения (в % В): 0,095; 0,100; 0,110; 0,096; 0,100; 0,096; 0,100; 0,100 (в одном образце); и 0,0059; 0,0061; 0,0055; 0,0055; 0,0061 (в другом образце).

243. Анализ пиролюзита на содержание марганца дал следующие результаты (в % Mn):

30,41; 30,68; 30,35; 30,15 (1-й образец);

20,15; 20,41; 20,52; 20,28 (2-й образец);

15,20; 15,30; 15,40; 15,50 (3-й образец).

244–250. Найти число параллельных проб, необходимых для выполнения анализа с определенной точностью:

244. При трехкратном определении бромных чисел нефтепродуктов для двух образцов были получены следующие средние значения бромных чисел и соответствующие им дисперсии:

$$\bar{x}_1 = 13,71; \quad s_1^2 = 3,46 \cdot 10^{-2};$$

$$\bar{x}_2 = 115,25; \quad s_2^2 = 1,42.$$

Сколько необходимо провести параллельных определений для достижения относительной точности 3%?

245. Сколько необходимо провести параллельных определений для достижения относительной точности 3%, если известно, что при анализе двух проб получено содержание олова 9,87 и 10,01%.

246. При анализе цинка в почве получено Zn (в %) $8,5 \cdot 10^{-3}$; $10,4 \cdot 10^{-3}$; $7,9 \cdot 10^{-3}$. Установить число параллельных проб, необходимых для определения цинка с относительной ошибкой 10%.

247. При анализе марганца в стали получили 48,35 и 48,00%. Установить количество параллельных проб, необходимых для определения марганца с точностью $\pm 1\%$.

248. Установить число параллельных проб, необходимое для определения олова в баббите с точностью 3%, если известно,

что при анализе двух проб получено содержание олова 9,87 и 10,01%.

249. Стандартное отклонение отдельного определения серы в нефтепродукте $1,67 \cdot 10^{-4}$ (для $\bar{x} = 0,0028$) по четырем пробам. Найти число определений, необходимое для достижения точности в 3% (отн.)

250. При определении ванадия кинетическим методом были получены результаты $8,0 \cdot 10^{-4}$; $8,4 \cdot 10^{-4}$ мкг. Сколько параллельных определений необходимо провести для получения относительной ошибки 5%.

3. ВВЕДЕНИЕ В КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Теоретический материал к данному разделу можно найти в литературных источниках [3, 4]. Перед выполнением задания необходимо тщательно продумать ход анализа, так как он сильно зависит от состава раствора, и ошибкой будет считаться не только отсутствие необходимых реакций, но и приведение реакций, не имеющих смысла.

3.1. Примеры решения задач

↪ *ПРИМЕР 24.* В растворе имеются катионы различных аналитических групп: K^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} . Опишите ход анализа данного раствора при условии, что в нем могли находиться следующие катионы NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} . Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

Решение. Для выполнения задания составим табл. 1.5.

↪ *ПРИМЕР 25.* В растворе имеются анионы различных аналитических групп: CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- . Опишите ход анализа данного раствора при условии, что в нем могли находиться следующие катионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , J^- , NO_2^- , NO_3^- . Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

Решение. Для выполнения задания составим табл. 1.6.

Таблица 1.5

Анализ катионов 1, 2 и 3-й аналитических групп

Цель операции	Реагент	Уравнение реакции	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Вывод
Предварительные испытания					
Обнаружение иона NH_4^+	NaOH	$\text{NH}_4^+ + \text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	В газовой камере, индикаторная бумага	Цвет индикаторной бумаги не изменился	Ион NH_4^+ не обнаружен
Обнаружение иона Fe^{3+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$4\text{Fe}^{3+} + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{K}^+$	В умеренно кислой среде	Выпадает осадок синего цвета	Обнаружен ион Fe^{3+}
Обнаружение иона Fe^{2+}	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$3\text{Fe}^{2+} + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 6\text{K}^+$	В умеренно кислой среде	Не выпадает осадок синего цвета	Ион Fe^{2+} не обнаружен
Обнаружение иона Zn^{2+}	Дитизон		На полоске фильтровальной бумаги	Не появилось малинового окрашивания	Ион Zn^{2+} не обнаружен
Систематический анализ					
Отделение катионов III аналитической группы	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{Me}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{MeS}$	В присутствии аммиачной буферной смеси	Выпал осадок	В растворе присутствуют катионы III аналитической группы
Анализ осадка 1					
Растворение осадка 1	HNO_3	$\text{MeS} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{HNO}_3 + \text{Me}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$	2 н HNO_3	Осадок полностью растворился	—
Разделение катионов III группы	NaOH, H_2O_2	—	При нагревании на водяной бане	Выпал осадок, проведено разделение осадка и раствора	—

Продолжение табл. 1.5

Цель операции	Реагент	Уравнение реакции	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Вывод
Анализ раствора 2					
Обнаружение иона Cr^{3+}	Бензидин	–	На фильтровальной бумаге	Образуется синее пятно	Обнаружен ион Cr^{3+}
Обнаружение иона Al^{3+}	Ализарин	–	На фильтровальной бумаге в присутствии 2 н HCl . Проявление в парах NH_3	Образование розового лака не происходит	Ион Al^{3+} не обнаружен
Анализ осадка 2					
Обнаружение иона Mn^{2+}	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{H}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)] + 3\text{H}_2\text{O}$	В присутствии NaF	Малиново-розовое окрашивание не образуется	Ион Mn^{2+} не обнаружен
Анализ раствора 1					
Отделение катионов II аналитической группы	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{Me}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MeCO}_3\downarrow$	В присутствии аммиачной буферной смеси, при нагревании	Выпал осадок	В растворе присутствуют катионы II аналитической группы
Анализ осадка 2					
Растворение осадка 2	CH_3COOH	$\text{MeCO}_3\downarrow + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Me} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	При перемешивании	Осадок полностью растворился	–
Обнаружение иона Ba^{2+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2\text{Ba}^{2+} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{BaCrO}_4\downarrow + 2\text{K}^+ + 2\text{H}^+$	В присутствии CH_3COOH и CH_3COONa	Выпал осадок	Обнаружен ион Ba^{2+}
Обнаружение иона Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$	В фильтрате после удаления BaCrO_4	Осадок не образовался	Ион Ca^{2+} не обнаружен

Окончание табл. 1.5

Цель операции	Реагент	Уравнение реакции	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Вывод
Анализ раствора 2					
Удаление солей аммония	–	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	При прокаливании, контроль удаления – с использованием реактива Несслера	–	–
Обнаружение иона K^+	$\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$	$2\text{K}^+ + \text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6 = \text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6 + 2\text{Na}^+$	На предметном стекле, под микроскопом	Наблюдается образование черных кубических кристаллов	Обнаружен ион K^+
Обнаружение иона Mg^{2+}	KOH , t°	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{K}^+$	При нагревании	Осадок не образуется	Ион Mg^{2+} не обнаружен
Обнаружение иона Na^+	KH_2SbO_4	$\text{Na}^+ + \text{KH}_2\text{SbO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{SbO}_4 + \text{K}^+$	На предметном стекле, под микроскопом	Кристаллы зернообразной формы не образовались	Ион Na^+ не обнаружен

Таблица 1.6

Анализ анионов

Цель операции	Реагент	Уравнение реакции	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Вывод
Предварительные испытания					
Обнаружение анионов I группы	BaCl_2	$\text{Ba}^{2+} + \text{An}^{2-} = \text{BaAn}$ $\text{Ba}^{2+} + \text{An}^{3-} = \text{Ba}_3\text{An}_2$	В нейтральной среде	Выпал осадок	В растворе присутствуют анионы I группы
Обнаружение анионов II группы	AgNO_3	$\text{Ag}^+ + \text{An}^- = \text{AgAn}$	В умеренно кислой среде	Выпал осадок	В растворе присутствуют анионы II группы

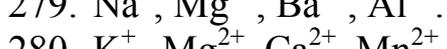
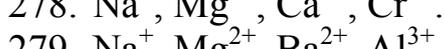
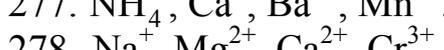
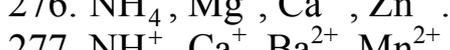
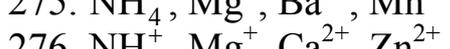
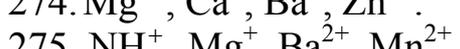
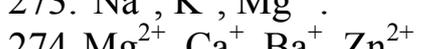
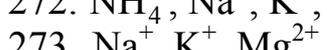
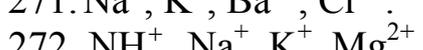
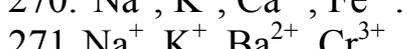
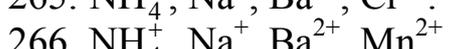
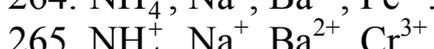
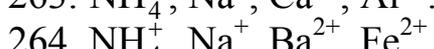
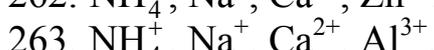
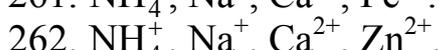
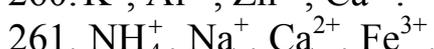
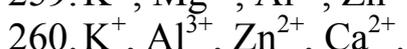
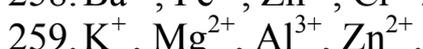
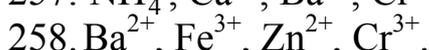
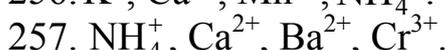
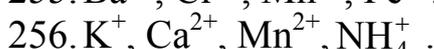
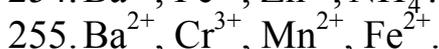
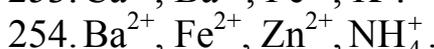
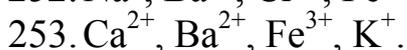
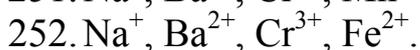
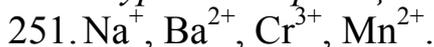
Окончание табл. 1.6

Цель операции	Реагент	Уравнение реакции	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Вывод
Анализ анионов I группы					
Обнаружение иона SO_4^{2-}	HCl	$\text{BaAn} + 2\text{H}^+ = \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{An}$	Анализ осадка солей бария, полученных в предварительных испытаниях	Осадок полностью растворился	Ион SO_4^{2-} не обнаружен
Обнаружение иона CO_3^{2-}	HCl	$\text{BaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	Анализ отцентрифугированного осадка солей бария, полученных в предварительных испытаниях	Образовались пузырьки газа	Обнаружен ион CO_3^{2-}
Обнаружение иона PO_4^{3-}	MgCl ₂ NH ₄ Cl NH ₄ OH	$\text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+ + \text{Mg}^{2+} = \text{MgNH}_4\text{PO}_4$	Несколько капель задачи прибавляют к предварительно приготовленному раствору реагентов	Выпал осадок	Обнаружен ион PO_4^{3-}
Анализ анионов II группы					
Обнаружение иона I ⁻	Cl ₂	$2\text{I}^- + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	В присутствии бензола	Бензольный слой не окрасился	Ион I ⁻ не обнаружен
Обнаружение иона Cl ⁻	NH ₄ OH KBr	$\text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{KBr} + 2\text{HNO}_3 = \text{AgBr}\downarrow + \text{KCl} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	Анализ отмытого осадка солей серебра, полученных в предварительных испытаниях	Выпал осадок	Обнаружен ион Cl ⁻
Анализ анионов III группы					
Обнаружение иона NO_2^-	I ⁻	$2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	В кислой среде	Раствор не окрасился	Ион NO_2^- не обнаружен
Обнаружение иона NO_3^-	Дифениламин	—	На стенке пробирки	Обнаружено синее окрашивание	Обнаружен ион NO_3^-

3.2. Контрольные задания

251–280. В растворе имеется смесь нескольких катионов различных аналитических групп. Опишите ход анализа данного раствора при условии, что в нем могли находиться следующие катионы NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} .

Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения:



281–300. В растворе имеется смесь нескольких анионов различных аналитических групп. Опишите ход анализа данного раствора при

условии, что в нем могли находиться следующие анионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , J^- , NO_2^- , NO_3^- . Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения:

281. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_2^- .
282. CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_2^- .
283. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_2^- .
284. CO_3^{2-} , Cl^- , J^- , NO_3^- .
285. SO_4^{2-} , Cl^- , J^- , NO_3^- .
286. PO_4^{3-} , Cl^- , J^- , NO_3^- .
287. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , J^- , NO_3^- .
288. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , J^- , NO_3^- .
289. CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , J^- , NO_3^- .
290. SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- .
291. PO_4^{3-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- .
292. CO_3^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- .
293. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- .
294. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , J^- .
295. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_2^- .
296. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- .
297. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- .
298. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- .
299. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , J^- .
300. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , J^- .

Контрольная работа № 2 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Гравиметрическое определение состоит из ряда этапов: отбор пробы для анализа, растворение пробы, получение осаждаемой формы, фильтрование и промывание осадка, высушивание или прокаливание до постоянной массы для получения гравиметрической (весовой) формы, взвешивание ее, вычисление результатов определения. На некоторых этапах необходимы расчеты. Так, следует рассчитать величину навески пробы и количество осадителя, потери осадка при промывании и объем промывной жидкости, вычислить результат с определенной степенью точности и провести статистическую обработку результатов. Некоторые из перечисленных вычислений носят приближенный характер (расчет величины навески, количества осадителя, объема промывной жидкости), другие же следует проводить с высокой точностью. Так, вычисление результатов гравиметрического определения (масса анализируемого компонента в граммах) необходимо проводить с точностью до четырех знаков после запятой.

1.1. Расчет количества осадителя

Принято считать осаждение практически полным, если масса осаждаемой формы, остающейся в растворе, не превышает ошибку взвешивания (0,0001 г). Для более полного выделения в осадок осаждаемого иона в раствор при осаждении вводят избыток осадителя по сравнению с рассчитанным по стехиометрии реакции. Если осадитель летучий, то рекомендуется использовать его 2–3-кратный избыток, если нелетучий – ограничиваются 1,5-кратным избытком.

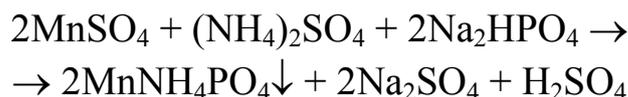
Плотность растворов H_2SO_4 , HCl , KOH , NH_3 , Na_2CO_3 по их концентрации (или наоборот) можно определить с помощью таблиц в справочнике [1, 2]. Если для вещества такие справочные данные отсутствуют, то следует иметь в виду следующее. Плотность разбавленных водных растворов веществ ($\omega < 5\%$; $C < 1$ моль/л) примерно равна плотности воды, т. е. 1 г/см^3 .

1.1.1. Примеры решения задач

Пример 1 поможет Вам при решении задач № 1–50.

☞ *ПРИМЕР 1.* Какой объем 4%-ного раствора Na_2HPO_4 необходим для практически полного осаждения Mn^{2+} из раствора, содержащего 0,6452 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$?

Решение. Запишем реакцию осаждения:



В соответствии со стехиометрией реакции рассчитаем необходимую массу Na_2HPO_4 :

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{m(\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{M(\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})};$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{0,6452 \cdot 141,96}{223,06} = 0,4106 \text{ г.}$$

Рассчитаем массу 4%-ного раствора Na_2HPO_4 :

$$m_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{0,4106 \cdot 100,0}{4,0} = 10,27 \text{ г.}$$

Принимая плотность раствора Na_2HPO_4 равной единице, так как $\omega < 5\%$, находим необходимый объем осадителя:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 10,3 \text{ мл.}$$

Поскольку осадитель нелетучий, то для практически полного осаждения нужно взять его 1,5-кратный избыток, т. е.

$$10,3 \cdot 1,5 = 15,4 \text{ мл.}$$

1.1.2. Контрольные задания

1–50. Какой объем осадителя надо взять для практически полного осаждения определяемого компонента из навески анализируемого вещества?

№	Осадитель	Определяемый компонент	Навеска, г
1	10%-ный раствор H_2SO_4	Sr	0,6327 г $SrCl_2$
2	3,9%-ный раствор $AgNO_3$	Cl	1,5495 г сильвинита, содержащего 53,2% Cl
3	4,0%-ный раствор H_2SO_4	Ba	0,2783 г $BaCO_3$
4	5%-ный раствор $BaCl_2$	S в виде H_2SO_4	5,0000 г образца, содержащего 1% S
5	3,3%-ный раствор NH_4OH	Al	0,9865 г $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
6	0,1 н. раствор $H_2C_2O_4$	Ca	0,2723 г $CaSO_4$
7	4%-ный раствор Na_2HPO_4	Mg в виде $MgNH_4PO_4$	0,4456 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
8	4,2%-ный раствор $AgNO_3$	Cl	0,1777 г KCl
9	2,8%-ный раствор NH_4OH	Fe	0,5263 г руды, содержащей 12% Fe
10	4%-ный раствор KOH	Cu	0,7267 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
11	10%-ный раствор Na_2CO_3	Zn	0,6543 г латуни, содержащей 30% Zn
12	7,7%-ный раствор H_2SO_4	Sr	0,6327 г $SrCl_2$
13	8,4%-ный раствор HCl	Ag	0,1350 г Ag сплава, содержащего 80% Ag
14	1%-ный раствор диметилглиоксима	Ni	0,9531 г сплава, содержащего 0,5% Ni
15	5%-ный раствор оксихинолина	Al	0,5173 г сплава, содержащего 3% Al
16	3,2%-ный раствор $(NH_4)_2C_2O_4$	Ca	0,3745 г $CaCO_3$

№	Осадитель	Определяемый компонент	Навеска, г
17	раствор H_2SO_4 ($\rho = 1,24$ г/мл)	Ca	0,3542 г CaO
18	раствор HCl ($\rho = 1,010$ г/мл)	Ag	0,4876 г сплава, содержащего 5% Ag
19	раствор NH_4OH ($\rho = 0,98$ г/мл)	Fe	0,9735 г сплава, содержащего 8% Fe
20	раствор HCl ($\rho = 1,045$ г/мл)	Ag	1,000 г сплава, содержащего 1,5% Ag
21	4,8%-ный раствор NH_4OH	Ti	0,3864 г руды, содержащей 18% Ti
22	4,7%-ный раствор NH_4OH	Al	1,6852 г каолина, содержащего 21% Al
23	раствор HCl ($\rho = 1,035$ г/мл)	Ag	0,8964 г руды, содержащей 2% Ag
24	5%-ный раствор NH_4OH	Cu	0,6374 г руды, содержащей 5% Cu
25	раствор Na_2CO_3 ($\rho = 1,090$ г/мл)	Ca	0,6214 г известняка, содержащего 28% Ca
26	раствор NH_4OH ($\rho = 0,982$ г/мл)	Ti	1,3275 г руды, содержащей 10,8% $TiOSO_4$
27	раствор NH_4OH ($\rho = 0,880$ г/мл)	Fe	2,1738 г образца, содержащего 15,3% Fe_3O_4
28	4,9%-ный раствор $BaCl_2$	Cr в виде $BaCrO_4$	3,4852 г образца, содержащего 2,84% Cr_2O_3
29	4,6%-ный раствор $(NH_4)_2C_2O_4$	Ca	2,1754 г фосфоритовой муки, содержащей 32,8% Ca
30	4,3%-ный раствор Na_2HPO_4	Mg в виде $MgNH_4PO_4$	1,6459 г сплава, содержащего 0,98% Mg
31	2,8%-ный раствор $AgNO_3$	Cl	0,4351 г поваренной соли, содержащей 59,9% Cl
32	раствор HCl ($\rho = 1,010$ г/мл)	Ag	0,9572 г сплава, содержащего 0,98% Ag
33	2,6%-ный раствор оксихинолина	Mg	2,1357 г талька, содержащего 29,8% MgO

№	Осадитель	Определяемый компонент	Навеска, г
34	8,4%-ный раствор H_2SO_4	Ba	0,4859 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
35	раствор NH_4OH ($\rho = 0,880$ г/мл)	Fe	2,1738 г образца, содержащего 15,3% Fe_3O_4
36	2%-ный раствор оксихинолина	Al	1,7249 г глинозема, содержащего 51,3% Al
37	2,5%-ный раствор диметилглиоксима	Ni	0,6542 г мельхиора, содержащего 5% Ni
38	4,9 %-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca	1,5348 г суперфосфата, содержащего 21,8% Ca
39	12%-ный раствор Na_2HPO_4 ($\rho = 1,010$ г/мл)	Mg в виде MgNH_4PO_4	2,1952 г талька, содержащего 31,6% MgO
40	1,3%-ный раствор диметилглиоксима	Ni	1,3542 г стали, содержащей 0,1% Ni
41	4,5%-ный раствор BaCl_2	S в виде H_2SO_4	2,4951 г гипса, содержащего 17,9% S
42	4,8%-ный раствор оксихинолина	Mg	1,1739 г магнезии, содержащей 26% Mg
43	12%-ный раствор NH_4OH	Ti	2,2682 г руды, содержащей 5,9% TiOSO_4
44	1,8%-ный раствор оксихинолина	Cu	0,1135 г сплава, содержащего 0,2% Cu
45	2,5%-ный раствор оксихинолина	Cd	0,3264 г сплава, содержащего 0,8% Cd
46	5%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca	4,1542 г суперфосфата, содержащего 19,7% Ca
47	10%-ный раствор NH_4OH	Ti	3,4568 г руды, содержащей 5,6% Ti
48	5%-ный раствор Na_2HPO_4	Mg в виде MgNH_4PO_4	3,5165 г асбеста, содержащего 43,2% MgO
49	5%-ный раствор BaCl_2	Cr в виде BaCrO_4	1,8236 г образца, содержащего 1,94% Cr
50	Раствор Na_2CO_3 ($\rho = 1,020$ г/мл)	Ca	0,3716 г известняка, содержащего 29,5% Ca

1.2. Расчет результатов анализа

Массу определяемого компонента (X) в анализируемом образце можно рассчитать по уравнению реакции, если известна масса гравиметрической формы (ГФ). Часто в таких расчетах используют аналитический (стехиометрический) фактор (F), представляющий собой отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы с учетом стехиометрических коэффициентов [5–7]:

$$F = \frac{aM(X)}{bM(\text{ГФ})}. \quad (2.1)$$

Для определения гравиметрического фактора следует составить стехиометрическую схему (определяемый компонент \rightarrow гравиметрическая форма) и расставить коэффициенты. Например, при определении Fe^{3+} в качестве гравиметрической формы получают Fe_2O_3 , тогда в соответствии со стехиометрией



$$F = \frac{2 \cdot 55,847}{159,69} = 0,6994.$$

Точные значения молярных масс веществ и гравиметрического фактора для многих методик гравиметрического анализа приведены в справочнике [1, 2] и могут быть использованы при решении задач.

1.2.1. Примеры решения задач

Пример 2 поможет Вам при решении задач № 51–100.

 **ПРИМЕР 2.** Рассчитать массовую долю (%) серебра в сплаве, если для анализа взята навеска $m_1 = 0,4368$ г, которая переведена в раствор ($V_1 = 300,0$ мл), а из аликвоты ($V_2 = 125,0$ мл) получено $m_2 = 0,0958$ г Ag_2CrO_4 .

Решение. Массовая доля серебра рассчитывается по формуле

$$\omega = m(\text{Ag}) / m_1 \cdot 100\%.$$

Для определения $m(\text{Ag})$ запишем стехиометрическую схему анализа:



Рассчитаем гравиметрический фактор F по формуле (2.1):

$$F = \frac{2M(\text{Ag})}{M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \frac{2 \cdot 107,868}{331,730} = 0,6503.$$

Массу серебра определим следующим образом:

$$m'(\text{Ag}) = m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \cdot F = 0,0958 \cdot 0,6503 = 0,0623 \text{ г};$$

0,0623 г Ag содержится в 125,0 мл раствора

х г Ag — в 300,0 мл раствора.

Тогда полное содержание Ag рассчитаем по формуле

$$m(\text{Ag}) = \frac{m'(\text{Ag}) \cdot V_1}{V_2} = \frac{0,0623 \cdot 300,0}{125,0} = 0,1495 \text{ г}.$$

Отсюда массовая доля серебра в сплаве

$$\omega = \frac{0,1495}{0,4368} \cdot 100\% = 34,23\%.$$

1.2.2. Контрольные задания

51–100. Рассчитать массовую долю (%) определяемого компонента в анализируемом объекте, если для анализа взята навеска m_1 , г, которую растворили в мерной колбе вместимостью V_1 , мл, и из аликвоты V_2 , мл, получили m_2 , г, гравиметрической формы:

№	Определяемый компонент	Анализируемый объект	Навеска m_1 , г	V_1 , мл	V_2 , мл	Масса гравиметрической формы m_2 , г и ее формула
51	CaO	Силикат	0,5692	250,0	150,0	0,1656 г CaC_2O_4
52	Mg	Сплав	5,2160	250,0	50,0	0,1218 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
53	Mn	Сплав	10,1800	250,0	50,0	0,1628 г $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
54	Zn	Сплав	5,8160	250,0	100,0	0,1125 г $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
55	CaO	Апатит	0,8048	250,0	150,0	0,3301 г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
56	Ni	Ковар	3,1993	200,0	40,0	0,2345 г NiO
57	Ba	Барит	0,9421	100,0	20,0	0,1854 г BaSO_4
58	Al	Криолит	1,2236	250,0	40,0	0,0481 г Al_2O_3
59	Al	Технический образец $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2,1850	200,0	40,0	0,0516 г Al_2O_3

№	Определяемый компонент	Анализируемый объект	Навеска m_1 , г	V_1 , мл	V_2 , мл	Масса гравиметрической формы m_2 , г и ее формула
60	Al	Технический образец алюмоаммонийных квасцов	1,6734	250,0	50,0	0,0373 г Al_2O_3
61	$KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$	Технический образец алюмокалиевых квасцов	0,4115	50,0	25,0	0,1990 г $BaSO_4$
62	Cd	Технический образец $CdSO_4$	0,6912	50,0	20,0	0,1669 г $Cd_2P_2O_7$
63	Ba	Технический образец $BaCl_2$	1,1236	100,0	30,0	0,3117 г $BaSO_4$
64	Al	Известняк	4,9600	250,0	50,0	0,0180 г Al_2O_3
65	Fe	Известняк	4,9600	250,0	50,0	0,0240 г Fe_2O_3
66	Cl	Технический образец $NaCl$	2,2884	100,0	20,0	0,8209 г $AgCl$
67	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O$	Технический образец соли Мора	1,0224	500,0	100,0	0,0405 г Fe_2O_3
68	Pb	Руда	5,4180	100,0	50,0	0,1705 г $PbSO_4$
69	S	Галенит	0,5418	500,0	200,0	0,2055 г $BaSO_4$
70	P_2O_5	Апатит	1,0022	250,0	100,0	0,2502 г $Mg_2P_2O_7$
71	$ZnSO_4$	Технический образец $ZnSO_4$	0,8350	1000,0	250,0	0,1324 г $Zn_2P_2O_7$
72	Al	Алюмокалиевые квасцы	2,3638	50,0	10,0	0,0484 г Al_2O_3
73	Fe	Пирит	0,6357	100,0	20,0	0,0613 г Fe_2O_3
74	Fe	Ковар	2,7682	500,0	20,0	0,0847 г Fe_2O_3
75	Al	Сплав	8,5191	200,0	25,0	0,1783 г Al_2O_3
76	Fe	Железная руда	3,5213	250,0	20,0	0,0974 г Fe_2O_3
77	$CaCO_3$	Доломит	5,8042	500,0	30,0	0,1406 г CaO

№	Определяемый компонент	Анализируемый объект	Навеска m_1 , г	V_1 , мл	V_2 , мл	Масса гравиметрической формы m_2 , г и ее формула
78	MgCO ₃	Доломит	2,0103	250,0	40,0	0,1828 г Mg ₂ P ₂ O ₇
79	S	Чугун	13,7400	1000,0	250,0	0,0879 г BaSO ₄
80	S	Каменный уголь	5,8880	500,0	100,0	0,0635 г BaSO ₄
81	Fe	Соль Мора	6,5648	500,0	40,0	0,0811 г Fe ₂ O ₃
82	Mg	Сплав	4,3700	200,0	50,0	0,1323 г Mg ₂ P ₂ O ₇
83	P	Чугун	21,6320	250,0	100,0	0,0984 г Mg ₂ P ₂ O ₇
84	P	Апатит	4,8721	500,0	25,0	0,1562 г Mg ₂ P ₂ O ₇
85	MgO	Доломит	0,8017	200,0	25,0	0,0672 г Mg ₂ P ₂ O ₇
86	Ag	Сплав	5,8681	500,0	150,0	0,4668 г AgCl
87	Cu	Сплав	2,5010	500,0	25,0	0,6747 г Cu(C ₉ H ₆ ON) ₂
88	Si	Силикат	1,1372	250,0	40,0	0,1152 г SiO ₂
89	Al	Криолит	2,4518	200,0	25,0	0,6507 г Al(C ₉ H ₆ ON) ₃
90	CaCO ₃	Мрамор	6,1200	500,0	40,0	0,4933 г CaC ₂ O ₄
91	S	Пирит	2,3570	250,0	20,0	0,4610 г BaSO ₄
92	Fe	Красный железняк	3,0828	100,0	10,0	0,1038 г Fe ₂ O ₃
93	MgO	Магнезит	2,2544	250,0	20,0	0,3165 г Mg ₂ P ₂ O ₇
94	FeS	Руда	4,0244	200,0	10,0	0,2028 г BaSO ₄
95	CoO	Ковар	2,7950	100,0	25,0	0,3024 г Co ₂ P ₂ O ₇
96	K ₂ Cr ₂ O ₇	Технический образец K ₂ Cr ₂ O ₇	0,5405	100,0	20,0	0,1857 г BaCrO ₄
97	P ₂ O ₅	Апатит	1,0021	100,0	20,0	0,1562 г ZnNH ₄ PO ₄
98	CaCl ₂	Технический образец CaCl ₂	0,1137	250,0	100,0	0,1092 г AgCl
99	Cd	Технический образец CdSO ₄	0,5912	50,0	20,0	0,1439 г CdS
100	KF	Технический образец KF	0,5888	100,0	25,0	0,0982 г CaF ₂

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. Построение кривых титрования

Кривые титрования – графическая зависимость логарифма концентрации участника реакции, протекающей при титровании, от объема добавленного титранта или степени оттитрованности раствора. Расчет и построение кривых титрования позволяет осуществлять выбор индикаторов, пригодных для определения с необходимой точностью конечной точки титрования, а также проводить оценку погрешности титрования.

2.1.1. Примеры решения задач

Примеры 3 и 4 касаются расчета и построения кривых кислотно-основного титрования и помогут Вам при решении задач № 101–130 [5–7].

↪ **ПРИМЕР 3.** Построить кривую титрования раствора NaOH с $C(\text{NaOH}) = 0,15$ моль/л раствором HCl с молярной концентрацией эквивалента $0,30$ моль/л и подобрать индикаторы.

Решение. NaOH – сильное основание, а HCl – сильная кислота, поэтому в данном случае рассмотрим титрование сильного основания сильной кислотой.

Предположим, что для титрования взяли $100,0$ мл (V_0) раствора NaOH [$C_0 = C(\text{NaOH}) = 0,15$ моль/л]. По закону эквивалентов рассчитаем объем раствора HCl (V_x), необходимый для достижения точки эквивалентности (т. э.):

$$100,0 \cdot 0,15 = V_x \cdot 0,30; \quad V_x = 50,0 \text{ мл.}$$

Для простоты расчета допустим, что объем раствора при титровании не изменяется.

1. Сильные кислоты и основания в водном растворе диссоциированы нацело, поэтому концентрацию H^+ или pH рассчитывают исходя из концентрации NaOH по уравнению

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg 0,15 = 13,18.$$

2. Значения pH раствора до точки эквивалентности будут определяться концентрацией неоттитрованного основания. При прибавлении $25,0$ мл (50%) раствора HCl на титрование затрачено

$$n(\text{HCl}) = 25,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,30 = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Неоттитрованное количество NaOH определяется вычитанием прореагировавшего количества от исходного:

$$100,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,15 - 7,50 \cdot 10^{-3} = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Отсюда $C(\text{NaOH}) = 7,50 \cdot 10^{-3} / 100,0 \cdot 10^{-3} = 7,50 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а
 $\text{pH} = 14 + \lg 7,50 \cdot 10^{-2} = 12,88$.

Объединяя поэтапные расчеты и учитывая, что молярные концентрации эквивалентов в данном случае равны молярным концентрациям, получим в общем виде

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0},$$

где C_T и C_0 – исходные концентрации растворов титранта и титруемого вещества соответственно; V_0 – исходный объем титруемого вещества; V_T – добавленный объем титранта.

Таким же образом рассчитываем pH при прибавлении 45,0 мл раствора HCl ($45,0 \cdot 100,0 / 50,0 = 90\%$):

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,15 \cdot 100,0 - 0,30 \cdot 45,0}{100,0} = 12,18.$$

Если добавлено 49,5 мл раствора HCl ($49,5 \cdot 100 / 50,0 = 99\%$), то

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,15 \cdot 100,0 - 0,30 \cdot 49,5}{100,0} = 11,18.$$

После прибавления 49,95 мл раствора HCl ($49,95 \cdot 100 / 50,0 = 99,9\%$):

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,15 \cdot 100,0 - 0,30 \cdot 49,95}{100,0} = 10,18.$$

3. В точке эквивалентности образуется соль сильной кислоты и сильного основания, поэтому pH раствора определяется автопротолизом воды, $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w = 7$.

4. После точки эквивалентности pH определяется избытком титранта HCl. При добавлении 50,05 мл раствора HCl ($50,05 \cdot 100 / 50,0 = 100,1\%$):

$$\text{pH} = -\lg \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0}.$$

Так как в точке эквивалентности количество моль титруемого вещества равно количеству моль титранта

$$C_0V_0 = 100,0 \cdot 0,15 = 50,0 \cdot 0,30, \text{ то}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{(50,05 - 50,0) \cdot 0,30}{100,0} = 3,82.$$

При добавлении 50,5 мл раствора HCl ($50,5 \cdot 100 / 50,0 = 101\%$)

$$\text{pH} = -\lg \frac{(50,5 - 50,0) \cdot 0,30}{100,0} = 2,82.$$

При добавлении 55,0 мл раствора HCl ($55,0 \cdot 100 / 50,0 = 110\%$)

$$\text{pH} = -\lg \frac{(55,0 - 50,0) \cdot 0,30}{100,0} = 1,82.$$

Результаты вычислений сведем в табл. 2.1, по данным которой построим кривую титрования (рис. 2.1).

Таблица 2.1

Данные для построения кривой титрования

Объем титранта V , мл	pH-определяющий компонент	Формула для расчета pH	pH
0	NaOH	$14 + \lg C_0(\text{NaOH})$	13,18
25,0	NaOH	$\text{pH} = 14 + \lg \frac{C_0V_0 - C_TV_T}{V_0}$	12,88
45,0	NaOH	«	12,18
49,5	NaOH	«	11,18
49,95	NaOH	«	10,18
50,0	H ₂ O	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w$	7,00
50,05	HCl	$\text{pH} = -\lg \frac{C_TV_T - C_0V_0}{V_0}$	3,82
50,5	HCl	«	2,82
55,0	HCl	«	1,82

Скачок титрования находится в интервале pH от 10,18 до 3,82. Правило выбора индикаторов предусматривает, что интервал перехода окраски индикатора должен укладываться на скачок кривой титрования. Используя справочные данные по интервалу перехода окраски кислотно-основных индикаторов [1], предлагаем

следующие индикаторы: метиловый оранжевый (интервал перехода 3,1–4,4; $pT = 4,0$), метиловый красный (интервал перехода 4,2–6,2; $pT = 5,0$), бромтимоловый синий (интервал перехода 6,0–7,6; $pT = 7,0$), фенолфталеин (интервал перехода 8,2–10,0; $pT = 9,0$).

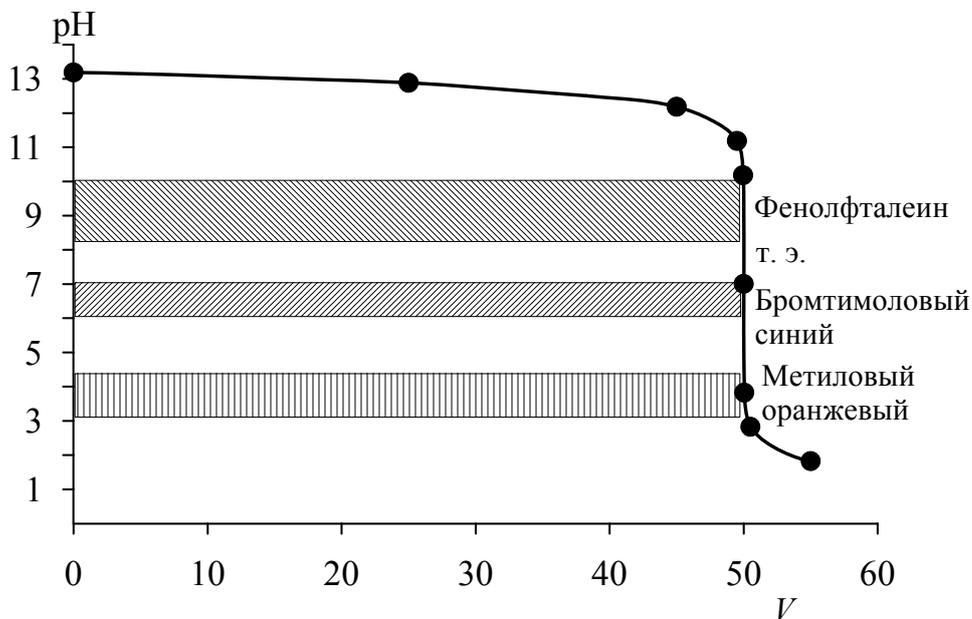


Рис. 2.1. Кривая титрования 0,15 моль/л раствора гидроксида натрия 0,30 моль/л раствором соляной кислоты

✎ **ПРИМЕР 4.** Построить кривую титрования муравьиной кислоты ($C_0 = 0,20$ моль/л) раствором КОН с концентрацией 0,40 моль/л и подобрать индикаторы.

Решение. Муравьиная кислота – слабая кислота, а КОН – сильное основание, поэтому в данном случае рассмотрим титрование слабой кислоты сильным основанием. Расчет проводим без учета изменения объема раствора в процессе титрования.

Предположим, что для титрования взяли 100,0 мл (V_0) раствора НСООН ($C_0 = 0,20$ моль/л). Рассчитаем объем раствора КОН (V_x), необходимый для полного оттитровывания НСООН :

$$100,0 \cdot 0,20 = V_x \cdot 0,40; \quad V_x = 50,0 \text{ мл.}$$

1. pH исходного раствора рассчитываем по формуле для расчета pH раствора слабой кислоты:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_0 = \frac{1}{2} \cdot 3,75 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,20 = 2,57.$$

1. В любой момент титрования до т. э. в растворе существует буферная смесь, состоящая из неоттитрованной муравьиной

кислоты и образовавшегося формиата калия. Расчет рН в этой области проводим по уравнению

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}}.$$

При этом, аналогично предыдущему примеру, концентрацию кислоты и соли можно рассчитать следующим образом:

$$C_{\text{к}} = \frac{C_0 V_0 - C_{\text{т}} V_{\text{т}}}{V_0}; \quad C_{\text{с}} = \frac{C_{\text{т}} V_{\text{т}}}{V_0}.$$

Отсюда отношение концентраций можно рассчитать как

$$C_{\text{к}}/C_{\text{с}} = \left(\frac{C_0 V_0 - C_{\text{т}} V_{\text{т}}}{V_0} / \frac{C_{\text{т}} V_{\text{т}}}{V_0} \right) = \frac{C_0 V_0 - C_{\text{т}} V_{\text{т}}}{C_{\text{т}} V_{\text{т}}}.$$

Следовательно, формула для расчета рН имеет вид

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_0 V_0 - C_{\text{т}} V_{\text{т}}}{C_{\text{т}} V_{\text{т}}}.$$

При добавлении 25,0 мл (50%) раствора гидроксида калия

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,0 - 0,40 \cdot 25,0}{0,40 \cdot 25,0} = 3,75.$$

Таким же образом рассчитываем рН при прибавлении 45,0 мл раствора КОН ($45,0 \cdot 100 / 50,0 = 90\%$):

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,0 - 0,40 \cdot 45,0}{0,40 \cdot 45,0} = 4,70.$$

Если добавлено 49,5 мл раствора КОН ($49,5 \cdot 100 / 50,0 = 99\%$), то

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,0 - 0,40 \cdot 49,5}{0,40 \cdot 49,5} = 5,75.$$

При добавлении 49,95 мл раствора титранта (99,9%), что соответствует точке начала скачка титрования

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,0 - 0,40 \cdot 49,95}{0,40 \cdot 49,95} = 6,75.$$

3. В т. э. вся муравьиная кислота прореагировала и превратилась в соль слабой кислоты с концентрацией $C_{\text{соли}} = C_{\text{кислоты}} = 0,20$ моль/л. рН раствора соли слабой кислоты рассчитываем по формуле:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \lg C_c = 7 + 1,875 + \frac{1}{2} \lg(0,20) = 8,53.$$

4. После т. э. величина рН раствора определяется только избытком добавленного титранта. Расчет рН проводится аналогично примеру 3. Например, при добавлении 50,05 мл раствора КОН (100,1%)

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{(50,05 - 50,0) \cdot 0,40}{100,0} = 10,30.$$

При добавлении 50,5 мл раствора КОН (101%)

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{(50,5 - 50,0) \cdot 0,40}{100,0} = 11,30.$$

При добавлении 55,0 мл раствора КОН (110%)

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{(55,0 - 50,0) \cdot 0,40}{100,0} = 12,30.$$

Результаты сведем в табл. 2.2, по данным которой построим кривую титрования (рис. 2.2).

Таблица 2.2

Данные для построения кривой титрования

Объем титранта V , мл	рН-определяющий компонент	Формула для расчета рН	рН
0	НСООН	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_0$	2,57
25,0	НСООН и НСООК	$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}}$	3,75
45,0	НСООН и НСООК	«	4,70
49,5	НСООН и НСООК	«	5,75
49,95	НСООН и НСООК	«	6,75
50,0	НСООК	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \lg C_c$	8,53
50,05	КОН	$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{т}}$	10,30
50,5	КОН	«	11,30
55,0	КОН	«	12,30

Скачок титрования лежит в интервале рН 6,75–10,30 единиц рН. По справочнику [1] выбираем подходящие индикаторы: нейтральный красный (интервал перехода 6,8–8,4; $pT = 8,0$), феноловый

красный (интервал перехода 6,8–8,4; $pT = 8,0$), тимоловый синий (интервал перехода 8,0–9,6; $pT = 9,0$), фенолфталеин (интервал перехода 8,2–10,0; $pT = 9,0$), поскольку интервалы перехода этих индикаторов лежат в пределах скачка кривой титрования.

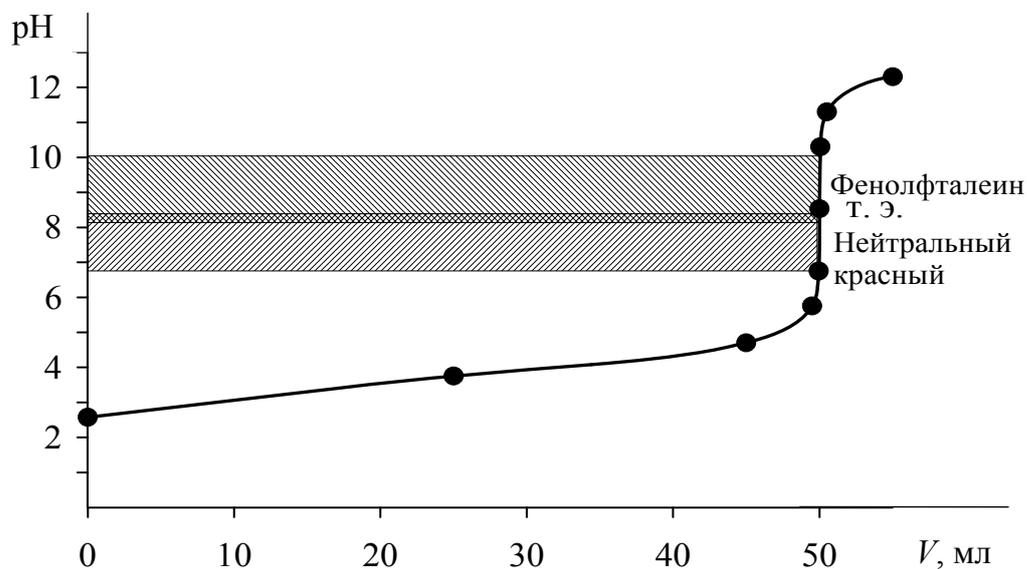


Рис. 2.2. Кривая титрования 0,20 моль/л раствора муравьиной кислоты 0,40 моль/л раствором гидроксида калия

Пример 5 касается расчета и построения кривых окислительно-восстановительного титрования и поможет Вам при решении задач № 131–150.

✎ **ПРИМЕР 5.** Построить кривую титрования раствора I_2 раствором аскорбиновой кислоты ($C_6H_8O_6$) и подобрать индикаторы. Концентрации растворов: $C(\frac{1}{2} I_2) = 0,02$ моль/л, $C(\frac{1}{2} C_6H_8O_6) = 0,01$ моль/л, pH раствора = 1.

Решение. Кривая окислительно-восстановительного титрования – графическая зависимость потенциала системы от объема прибавленного титранта или степени оттитрованности раствора. Потенциал рассчитывают по уравнению Нернста, в которое входят молярные концентрации компонентов окислительно-восстановительной пары.

До начала титрования в системе еще не образовались окислительно-восстановительные пары титруемого вещества и титранта, поэтому потенциал системы рассчитать нельзя.

В процессе титрования в системе образуются две окислительно-восстановительные пары, характеризующие титруемое вещество

и титрант. В любой момент титрования потенциал системы можно рассчитать как по уравнению Нернста, относящемуся к окислительно-восстановительной паре титруемого вещества, так и по уравнению Нернста, характеризующему окислительно-восстановительную пару титранта. Однако для упрощения расчетов принято рассчитывать потенциал системы:

до т. э. – по уравнению Нернста для титруемого вещества;
 после т. э. – по уравнению Нернста для титранта.

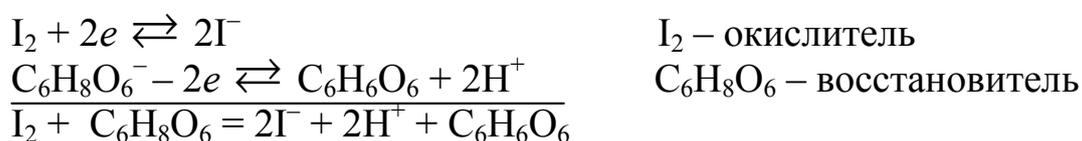
Потенциал системы в т. э. рассчитываем с учетом pH раствора по формуле

$$E_{\text{т. э.}} = \frac{n_1 E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} + n_2 E_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}^{\circ}}{n_1 + n_2} + \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg (\text{H}^+)^2,$$

где n_1 и n_2 – количество электронов, участвующих в полуреакциях.

После проведения необходимых расчетов по закону эквивалентов молярные концентрации эквивалентов перед подстановкой в уравнение Нернста необходимо перевести в молярные концентрации.

При титровании раствора иода раствором аскорбиновой кислоты протекает окислительно-восстановительная реакция:



В растворе образуются две окислительно-восстановительные пары: $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, потенциал каждой из которых в каждый момент титрования можно рассчитать по любому из уравнений Нернста:

$$E_1 = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}; \quad (2.2)$$

$$E_2 = E_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = E_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]}. \quad (2.3)$$

Значения стандартных потенциалов находим в справочнике [1, 2]:

$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} = +0,536 \text{ В};$$

$$E_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}^{\circ} = -0,326 \text{ В}.$$

Рассчитаем объем (V_T) раствора $C_6H_8O_6$, необходимый для оттитровывания 100,0 мл (V_0) раствора I_2 :

$$C_0V_0 = C_TV_T.$$

$$V_T = 0,02 \cdot 100,0 / 0,01 = 200,0 \text{ мл.}$$

1. Расчет кривой до т. э.

До т. э. расчет потенциала проводим по уравнению (2.2).

После добавления 100,0 мл (50%) аскорбиновой кислоты рассчитаем концентрацию неоттитрованного иода:

$$C\left(\frac{1}{2}I_2\right) = \frac{100,00 \cdot 0,02 - 100,00 \cdot 0,01}{200,00} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Для подстановки в уравнение Нернста концентрацию необходимо перевести в молярную:

$$C(I_2) = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем концентрацию образовавшегося иодид-иона:

$$C(I^-) = \frac{100,0 \cdot 0,01}{100,0 + 100,0} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

По формуле (2.2) рассчитаем потенциал системы:

$$E = +0,536 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[2,50 \cdot 10^{-3}]}{[5,00 \cdot 10^{-3}]^2} = +0,595 \text{ В.}$$

После добавления 180,0 мл (90%) аскорбиновой кислоты

$$C(I^-) = \frac{180,00 \cdot 0,01}{280,00} = 6,43 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$C\left(\frac{1}{2}I_2\right) = \frac{100,00 \cdot 0,02 - 180,00 \cdot 0,01}{280,00} = 7,14 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$C(I_2) = 3,57 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$E = +0,536 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[3,57 \cdot 10^{-4}]}{[6,43 \cdot 10^{-3}]^2} = +0,564 \text{ В.}$$

После добавления 198,0 мл (99%) раствора аскорбиновой кислоты

$$C(\Gamma^-) = \frac{198,00 \cdot 0,01}{298,00} = 6,64 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$C\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right) = \frac{100,00 \cdot 0,02 - 198,00 \cdot 0,01}{298,00} = 6,71 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{I}_2) = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$E = +0,532 \text{ В.}$$

После добавления 199,8 мл (99,9%) раствора аскорбиновой кислоты

$$C(\Gamma^-) = \frac{199,80 \cdot 0,01}{299,80} = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$C\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right) = \frac{100,00 \cdot 0,02 - 199,80 \cdot 0,01}{299,80} = 6,67 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{I}_2) = 3,34 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л;}$$

$$E = +0,503 \text{ В.}$$

2. Потенциал системы в т. э. рассчитываем с учетом pH раствора по формуле

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{2 \cdot 0,536 + 2 \cdot (-0,326)}{2 + 2} + \frac{0,059}{2} \lg (0,1)^2 = +0,075 \text{ В.}$$

3. После т. э. расчет кривой проводим по формуле (2.3).

После добавления 200,2 мл (100,1%) раствора аскорбиновой кислоты рассчитываем молярные концентрации эквивалентов дигидроаскорбиновой ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) и аскорбиновой ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) кислот, а также потенциал системы:

$$C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \frac{200,2 \cdot 0,01 - 100,0 \cdot 0,02}{300,2} = 6,66 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) = \frac{200,0 \cdot 0,01}{300,2} = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Молярные концентрации $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ и $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$:

$$C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем потенциал системы E :

$$E = -0,326 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{3,33 \cdot 10^{-3} \cdot (0,1)^2}{3,33 \cdot 10^{-6}} = -0,269 \text{ В.}$$

После добавления 202,0 мл титранта (101%)

$$C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 3,31 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) = 3,31 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$E = -0,326 \text{ В.}$$

После добавления 220,0 мл титранта (110%)

$$C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 3,12 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6) = 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$E = -0,356 \text{ В.}$$

4. Результаты вычислений сведем в табл. 2.3, по данным которой построим кривую титрования (рис. 2.3).

Таблица 2.3

Данные для построения кривой титрования

Объем прибавленного титранта, мл	Потенциалопределяющая система	E , В
100,0	$\text{I}_2 / 2\text{I}^-$	0,595
180,0	$\text{I}_2 / 2\text{I}^-$	0,564
198,0	$\text{I}_2 / 2\text{I}^-$	0,532
199,8	$\text{I}_2 / 2\text{I}^-$	0,503
200,0	$\text{I}_2, \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	0,075
200,2	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	-0,296
202,0	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	-0,326
220,0	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	-0,356

Скачок титрования лежит в интервале от +0,503 (точка начала скачка) до -0,269 В (точка конца скачка).

В качестве редокс-индикаторов можно использовать нейтральный красный (при $\text{pH} = 1$ $E^\circ = +0,15\text{В}$), индиготрисульфоновую и индиготетрасульфоновую кислоты (при $\text{pH} = 1$ соответственно $E^\circ = +0,28$ и $+0,31$ В). Значения pT (E°) этих индикаторов находятся в пределах скачка титрования.

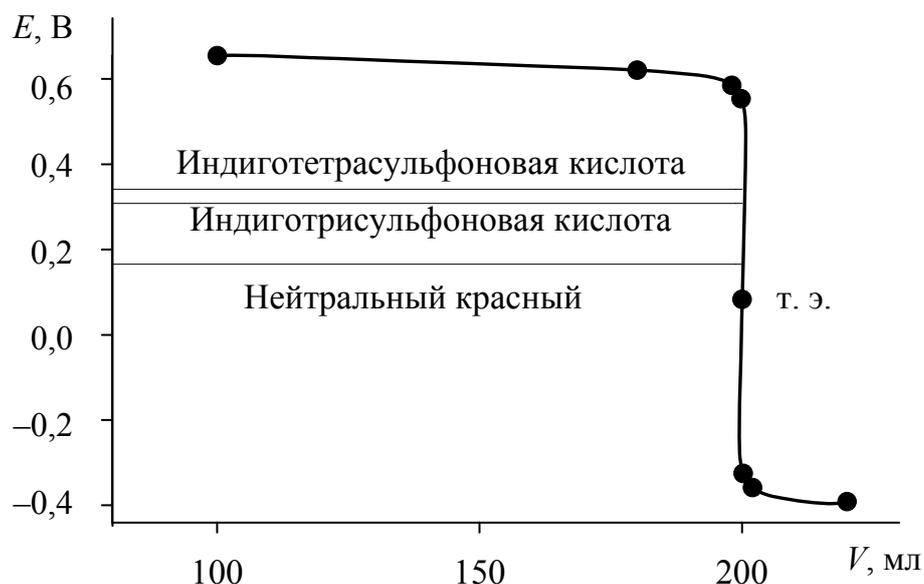


Рис. 2.3. Кривая титрования раствора иода раствором аскорбиновой кислоты

$$\left[C \left(\frac{1}{2} I_2 \right) = 0,02 \text{ моль/л}, C \left(\frac{1}{2} C_6H_8O_6 \right) = 0,01 \text{ моль/л} \right]$$

На практике в иодометрии для фиксирования конечной точки титрования используют крахмал, образующий с иодом интенсивно окрашенное соединение синего цвета.

2.1.2. Контрольные задания

101–130. Построить кривые кислотно-основного титрования, указать область скачка титрования и подобрать индикаторы.

№	Титруемое вещество	Титрант
101	0,3 н. $(CH_3)_2NH$	0,15 н. HCl
102	0,2 н. CH_3COOH	0,1 н. KOH
103	0,2 н. $C_6H_5CH_2NH_2$	0,1 н. HCl
104	0,1 н. KOH	0,05 н. HNO_3
105	0,05 н. HNO_3	0,1 н. KOH
106	0,1 н. CH_3COOH	0,05 н. $NaOH$
107	0,3 н. NH_4OH	0,15 н. HCl
108	0,3 н. CH_3CH_2COOH	0,15 н. KOH
109	0,2 н. KCN	0,1 н. HCl
110	0,2 н. HNO_3	0,1 н. $NaOH$
111	0,1 н. $NaCN$	0,2 н. HNO_3

№	Титруемое вещество	Титрант
112	0,15 н. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0,3 н. KOH
113	0,15 н. NaCN	0,3 н. HCl
114	0,15 н. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	0,3 н. KOH
115	0,1 н. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0,2 н. HNO_3
116	0,2 н. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	0,1 н. NaOH
117	0,1 н. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	0,2 н. HCl
118	0,2 н. NaBrO	0,1 н. HNO_3
119	0,15 н. NH_4OH	0,3 н. HNO_3
120	0,2 н. NaCN	0,1 н. HNO_3
121	0,2 н. KOH	0,1 н. HNO_3
122	0,1 н. HF	0,05 н. NaOH
123	0,3 н. KCN	0,15 н. HNO_3
124	0,2 н. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	0,1 н. HNO_3
125	0,3 н. KBrO	0,15 н. HCl
126	0,1 н. HF	0,2 н. NaOH
127	0,2 н. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	0,1 н. HCl
128	0,2 н. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$	0,1 н. HNO_3
129	0,3 н. HCNO	0,15 н. KOH
130	0,1 н. CH_3COOH	0,2 н. KOH

131–150. Построить кривые окислительно-восстановительного титрования, указать область скачка титрования и подобрать индикаторы.

№	Титруемое вещество	Титрант, значение pH
131	0,2 н. FeSO_4	0,1 н. KMnO_4 , pH = 3
132	0,1 н. FeSO_4	0,02 М KMnO_4 , pH = 1
133	0,2 М FeSO_4	0,1 н. KMnO_4 , pH = 2
134	0,2 н. H_2O_2	0,1 н. KMnO_4 , pH = 1
135	0,1 н. KMnO_4	0,05 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH = 1
136	0,05 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,1 н. I_2
137	0,1 н. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	0,1 М FeSO_4
138	0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,1 н. KMnO_4 , pH = 1
139	0,1 н. H_2O_2	0,1 н. KMnO_4 , pH = 2

№	Титруемое вещество	Титрант, значение pH
140	0,01 М $K_2C_2O_4$	0,01 М $KMnO_4$, pH = 2
141	0,04 н. $FeSO_4$	0,02 н. $KClO_3$, pH = 1
142	0,01 М $FeSO_4$	0,02 М $KBrO_3$, pH = 1
143	0,05 М H_2SO_3	0,02 М $KMnO_4$, pH = 1
144	0,02 М $KMnO_4$	0,05 М HNO_2 , pH = 1
145	0,06 М $FeSO_4$	0,01 М $K_2Cr_2O_7$, pH = 1
146	0,01 М H_2SO_3	0,01 М I_2 , pH = 0
147	0,06 М $K_2C_2O_4$	0,01 М $K_2Cr_2O_7$, pH = 2
148	0,02 н. H_2O_2	0,01 М $KMnO_4$, pH = 1
149	0,03 М $Ce(SO_4)_2$	0,06 М $FeSO_4$
150	0,01 М H_2SO_3	0,01 М I_2 , pH = 2

2.2. Расчеты, связанные с приготовлением стандартных растворов

Контрольные задания

151–160. Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, а также титр растворов, приготовленных растворением навески m , г, в объеме V , мл (растворы используются в кислотно-основном титровании).

№	Вещество	m , г	V , мл
151	Na_2CO_3	5,3000	1000,0
152	$HOOC-C_6H_4-COOK$	0,8000	250,0
153	K_2CO_3	1,3800	250,0
154	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	3,8200	2000,0
155	NaH_2PO_4	1,2732	500,0
156	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	0,9235	200,0
157	$Na_2B_4O_7$	2,9845	1000,0
158	$KHCO_3$	4,1295	500,0
159	$H_2C_2O_4$	2,6535	2000,0
160	C_6H_5COOH	0,6873	250,0

161–170. Рассчитать концентрации растворов, используемых в кислотно-основном титровании.

№	Дано	Рассчитать
161	$T(\text{HCl}/\text{KOH}) = 0,001353$	$C(\text{HCl}), T(\text{HCl})$
162	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}) = 0,001782$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4), C(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4),$
163	$T(\text{NaOH}/\text{SO}_3) = 0,02167$	$C(\text{NaOH}), T(\text{NaOH})$
164	$T(\text{KOH}) = 0,004657$	$C(\text{KOH}), T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4)$
165	$C(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1058$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO}), T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
166	$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,008877$	$C(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4), T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$
167	$C(\text{NaOH}) = 0,1021$	$T(\text{NaOH}), T(\text{NaOH}/\text{HNO}_3)$
168	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}) = 0,001182$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4), C(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)$
169	$T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,002472$	$C(\text{KOH}), T(\text{KOH})$
170	$T(\text{NaOH}/\text{HNO}_3) = 0,003645$	$C(\text{NaOH}), T(\text{NaOH})$

171–180. Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, а также титр растворов, приготовленных растворением навески m , г, в объеме V , мл (растворы используются в окислительно-восстановительном титровании).

№	Вещество	m , г	V , мл
171	$\text{KMnO}_4, \text{pH} = 1$	0,2370	300,0
172	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{pH} = 1$	4,9002	2000,0
173	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,3245	250,0
174	$\text{KBrO}_3, \text{pH} = 1$	0,5781	100,0
175	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,7985	1000,0
176	$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,3275	1000,0
177	$\text{KClO}_3, \text{pH} = 1$	0,9563	500,0
178	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,0435	250,0
179	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,4268	500,0
180	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3,7962	1000,0

181–185. Рассчитать концентрации растворов, используемых в окислительно-восстановительном титровании.

№	Дано	Рассчитать
181	$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,003853$	$T(\text{KMnO}_4), C(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4)$
182	$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = 0,002185$	$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7), C(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$
183	$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2) = 0,01826$	$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
184	$T(\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,004657$	$T(\text{KMnO}_4), C(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4)$
185	$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,001058$	$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

186–190. Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, и титр растворов, приготовленных растворением навески m , г, в объеме V , мл (растворы для комплексонометрии).

№	Вещество	m , г	V , мл
186	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,9675	1000,0
187	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,8932	500,0
188	ZnCl_2	0,8735	250,0
189	MgSO_4	0,6793	100,0
190	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,7641	2000,0

191–200. Вычислить концентрации растворов, используемых в комплексонометрическом титровании по данным таблицы.

№	Дано	Рассчитать
191	$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{Al}) = 0,001297$	$C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{MgO})$
192	$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{Ca}) = 0,002134$	$C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$
193	$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{ZnSO}_4) = 0,02167$	$C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$
194	$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{Mg}) = 0,004657$	$C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$
195	$C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,05428$	$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{CaO})$, $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$
196	$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,004751$	$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{Mg})$, $C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$
197	$C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,04985$	$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{MgO})$, $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$
198	$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{Fe}) = 0,001348$	$C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$
199	$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{CaO}) = 0,002561$	$C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$
200	$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{MgSO}_4) = 0,002874$	$C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$

2.3. Расчеты результатов титриметрического анализа

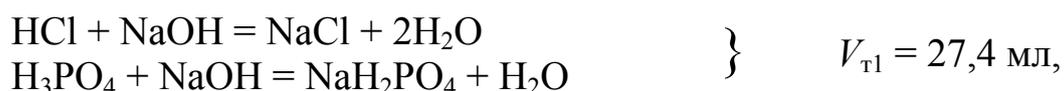
2.3.1. Метод кислотно-основного титрования

2.3.1.1. *Примеры решения задач.* Пример 6 поможет Вам при решении задач № 201–225 [5–7].

 **ПРИМЕР 6.** В мерную колбу вместимостью 250,0 мл поместили 10,0 мл смеси хлороводородной и ортофосфорной кислот, содержимое довели до метки. В две колбы для титрования поместили по 15,0 мл ($V_{\text{ал}}$) полученного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым израсходовали 27,4 мл

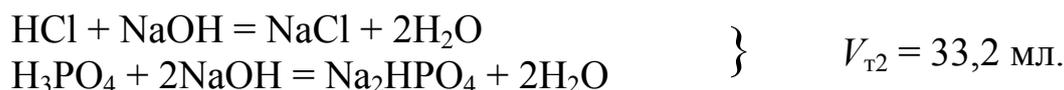
(V_{T1}) раствора NaOH с концентрацией 0,09678 моль/л. На нейтрализацию второй пробы в присутствии фенолфталеина затратили 33,2 мл (V_{T2}) раствора NaOH той же концентрации. Рассчитать массу хлороводородной и ортофосфорной кислот в исходной смеси.

Решение. При титровании смеси хлороводородной и ортофосфорной кислот раствором щелочи в присутствии *метилового оранжевого* протекают следующие реакции:



т. е. раствор NaOH расходуется на нейтрализацию всей HCl и реакцию с H_3PO_4 по одной ступени.

При титровании той же смеси в присутствии *фенолфталеина* титрант расходуется на нейтрализацию всей HCl и реакцию H_3PO_4 по двум ступеням:



Тогда объем раствора NaOH, пошедшего на титрование ортофосфорной кислоты по одной ступени

$$\Delta V = 33,2 - 27,4 = 5,8 \text{ мл}.$$

По закону эквивалентов определим концентрацию ортофосфорной кислоты в аликвоте объемом 15,0 мл:

$$C_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_{\text{ал}}} = \frac{0,09678 \cdot 5,8}{15,0} = 0,03742 \text{ моль/л}.$$

Такая же концентрация H_3PO_4 в мерной колбе объемом 250,0 мл.

Раствор в мерной колбе получен разбавлением 10,0 мл исходного раствора смеси кислот. Тогда концентрация H_3PO_4 в исходной анализируемой смеси (10,0 мл) равна

$$C_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0,03742 \cdot 250,0}{10,0} = 0,9355 \text{ моль/л}.$$

По справочнику [1] значение $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 97,9952$ г/моль, тогда масса H_3PO_4 в исходной анализируемой смеси

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,9355 \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 97,9952 = 0,9168 \text{ г}.$$

Массу HCl можно рассчитать на основании результатов титрования и в присутствии метилового оранжевого, и в присутствии фенолфталеина.

Объем раствора NaOH, пошедший на титрование хлороводородной кислоты в присутствии метилового оранжевого

$$V(\text{NaOH}) = 27,4 - 5,8 = 21,6 \text{ мл.}$$

Объем раствора NaOH, пошедший на титрование хлороводородной кислоты в присутствии фенолфталеина

$$V(\text{NaOH}) = 33,2 - 2 \cdot 5,8 = 21,6 \text{ мл,}$$

т. е. численные значения в том и другом случае совпадают. Затем рассчитаем концентрацию HCl в аликвоте объемом 15,0 мл:

$$C_1(\text{HCl}) = \frac{0,09678 \cdot 21,6}{15,0} = 0,1394 \text{ моль/л.}$$

Такая же концентрация HCl в мерной колбе объемом 250,0 мл.

Тогда концентрация HCl в исходной анализируемой смеси (10,0 мл) составляет

$$C_2(\text{HCl}) = \frac{0,1394 \cdot 250,0}{10,0} = 3,4841 \text{ моль/л.}$$

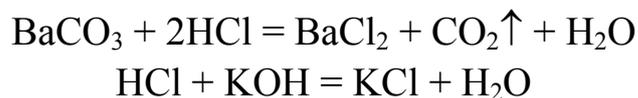
Рассчитаем массу HCl в исходной смеси:

$$m(\text{HCl}) = 3,4841 \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 36,461 = 1,2703 \text{ г.}$$

Пример 7 поможет Вам при решении задач № 226–250.

 **ПРИМЕР 7.** Навеску технического образца BaCO₃ массой 0,3197 г растворили в 20,0 мл 0,2000 М раствора HCl. После полного удаления диоксида углерода избыток кислоты оттитровали 8,6 мл 0,09705 М раствора KOH. Найти массовую долю, %, BaCO₃ и BaO в образце.

Решение. Запишем уравнения протекающих реакций:



При проведении анализа использовали метод обратного титрования, поэтому

$$n\left(\frac{1}{2}\text{BaCO}_3\right) = n(\text{HCl}) - n(\text{KOH})$$

Число молей эквивалента BaCO₃

$$n\left(\frac{1}{2}\text{BaCO}_3\right) = 0,2000 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} - 0,09705 \cdot 8,6 \cdot 10^{-3} = 3,165 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Тогда масса BaCO_3 равна

$$m(\text{BaCO}_3) = n \left(\frac{1}{2} \text{BaCO}_3 \right) \cdot M \left(\frac{1}{2} \text{BaCO}_3 \right),$$

где $M \left(\frac{1}{2} \text{BaCO}_3 \right)$ – молярная масса эквивалента BaCO_3 . Подставляя численные значения, получим

$$m(\text{BaCO}_3) = 3,165 \cdot 10^{-3} \cdot 98,67 = 0,3123 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю BaCO_3 :

$$\omega(\text{BaCO}_3) = \frac{0,3123}{0,3197} \cdot 100\% = 97,70\%.$$

Массу BaO рассчитываем аналогично, так как

$$n \left(\frac{1}{2} \text{BaCO}_3 \right) = n \left(\frac{1}{2} \text{BaO} \right):$$

$$m(\text{BaO}) = 3,165 \cdot 10^{-3} \cdot 76,67 = 0,2427 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{BaO}) = \frac{0,2427}{0,3197} \cdot 100\% = 75,90\%.$$

2.3.1.2. Контрольные задания

201. В мерную колбу объемом 250,0 мл поместили раствор, содержащий NaH_2PO_4 и H_3PO_4 . Содержимое колбы довели до метки водой. Аликвоту объемом 15,0 мл перенесли в мерную колбу объемом 100,0 мл и содержимое колбы довели до метки водой. В две колбы для титрования поместили по 10,0 мл полученного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым пошло 5,6 мл 0,1000 М раствора КОН. На титрование второй пробы с фенолфталеином израсходовали 12,4 мл того же титранта. Найти массу NaH_2PO_4 и H_3PO_4 (г), взятых для анализа.

202. 25,0 мл раствора смеси H_3PO_4 и H_2SO_4 поместили в мерную колбу на 100,0 мл и содержимое колбы довели до метки водой. На титрование 20,0 мл раствора с метиловым оранжевым затрачено 12,5 мл 0,1000 М раствора КОН. На титрование такой же пробы с фенолфталеином израсходовали 15,4 мл того же титранта. Определить концентрацию кислот (г/л) в исходном растворе.

203. Из навески соли K_2CO_3 с примесью KHCO_3 приготовили раствор объемом 250,0 мл. Аликвоту объемом 15,0 мл перенесли в мерную колбу объемом 50,0 мл и содержимое колбы довели до метки водой. На титрование 10,0 мл полученного раствора с фенолфталеином пошло 6,7 мл 0,1000 М раствора HCl . На титрование

такой же пробы с метиловым оранжевым израсходовали 15,2 мл HCl. Найти массу KHCO_3 и K_2CO_3 (г).

204. Навеску технического гидроксида натрия массой 0,6502 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,0 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 18,4 мл 0,2000 М HCl, а с метиловым оранжевым – 18,8 мл той же кислоты. Вычислить массовую долю (%) NaOH в образце, в котором Na_2CO_3 присутствует в качестве примеси.

205. На титрование с фенолфталеином смеси, состоящей из Na_2CO_3 , NaHCO₃ и NaCl, массой 0,2539 г потребовалось 9,4 мл 0,1998 М раствора HCl. При титровании с метиловым оранжевым на ту же навеску израсходовали 20,0 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%) Na_2CO_3 , NaHCO₃ в образце.

206. Пробу экстракционной фосфорной кислоты (содержит H_2SO_4 в качестве примеси) объемом 5,0 мл разбавили до 250,0 мл. На титрование 15,0 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали 12,1 мл 0,1004 М раствора NaOH, а на титрование такой же пробы с фенолфталеином – 19,2 мл NaOH. Вычислить концентрацию H_3PO_4 и H_2SO_4 в реакционной массе (г/л).

207. Из навески технического гидроксида натрия массой 2,0600 г приготовили 500,0 мл раствора. На титрование 20,0 мл этого раствора с метиловым оранжевым израсходовали 18,1 мл 0,1030 М раствора HCl. В другой аликвоте осадили карбонат-ион в виде BaCO_3 и на титрование с фенолфталеином израсходовали 17,6 мл раствора HCl. Найдите массовые доли (%) NaOH и Na_2CO_3 в образце.

208. Аликвоту 15,0 мл смеси азотной и ортофосфорной кислоты разбавили водой до 500,0 мл. На титрование 20,0 мл этого раствора с метиловым оранжевым израсходовали 12,8 мл 0,09560 М раствора KOH, а на титрование такой же пробы с фенолфталеином израсходовали 20,2 мл раствора KOH. Вычислить исходную концентрацию каждой кислоты в исходной смеси (г/л).

209. Навеску технического гидроксида натрия (содержит Na_2CO_3 в качестве примеси) массой 2,3425 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. На титрование 5,0 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 11,4 мл раствора HCl с $T(\text{HCl}/\text{KOH}) = 0,006812$ г/мл, а с метиловым оранжевым – 11,8 мл той же кислоты. Вычислить массовую долю (%) NaOH в образце.

210. 20,0 мл раствора, содержащего NaH_2PO_4 и H_3PO_4 , поместили в мерную колбу объемом 250,0 мл. Содержимое колбы довели до метки водой. В две колбы для титрования поместили по 10,0 мл полученного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым пошло 10,4 мл 0,1000 М раствора КОН. На титрование второй пробы с фенолфталеином израсходовали 25,0 мл того же титранта. Найти массу NaH_2PO_4 и H_3PO_4 (г) в исходном растворе.

211. Раствор смеси H_3PO_4 и H_2SO_4 разбавили до 50,0 мл. На титрование 10,0 мл раствора с метиловым оранжевым затрачено 12,3 мл раствора КОН с $T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004982$ г/мл. На титрование такой же пробы с фенолфталеином израсходовали 15,4 мл того же титранта. Определить массу H_2SO_4 (г) в исходном растворе.

212. Навеску образца 2,8364 г, содержащего Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 , поместили в мерную колбу объемом 250,0 мл, растворили ее в воде и объем раствора довели до метки. На титрование 15,0 мл этого раствора в присутствии фенолфталеина израсходовали 7,5 мл раствора HCl с титром $T = 0,003598$ г/мл. Такую же аликвоту оттитровали в присутствии метилового оранжевого и затратили 17,3 мл титранта. Вычислить массовую долю (%) Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 в образце.

213. На титрование смеси NaHCO_3 и NaOH массой 0,1657 г в присутствии фенолфталеина потребовалось 9,4 мл 0,1998 М раствора HCl . При титровании с метиловым оранжевым на ту же навеску израсходовали 14,8 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%) NaOH и NaHCO_3 в образце.

214. 15,0 мл раствора смеси H_3PO_4 и H_2SO_4 разбавили до 100,0 мл. На титрование 15,0 мл полученного раствора с метиловым оранжевым затрачено 8,5 мл раствора NaOH с $T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,003582$ г/мл. На титрование такой же пробы с фенолфталеином израсходовали 10,4 мл того же титранта. Определить концентрацию H_3PO_4 и H_2SO_4 (г/л) в исходном растворе.

215. Из навески соли K_2CO_3 с примесью KHCO_3 массой 0,5728 г приготовили раствор объемом 100,0 мл. На титрование 20,0 мл полученного раствора с фенолфталеином пошло 6,7 мл раствора HCl с $T(\text{HCl}/\text{CaO}) = 0,002905$ г/мл. На титрование такой же пробы с метиловым оранжевым израсходовали 15,2 мл HCl . Вычислить массовую долю (%) KHCO_3 и K_2CO_3 в навеске.

216. Смесь, состоящую из Na_2CO_3 и NaHCO_3 , массой 2,3962 г растворили в мерной колбе объемом 200,0 мл. На титрование

10,0 мл полученного раствора с фенолфталеином потребовалось 7,8 мл 0,09971 М раствора HCl. При титровании такой же аликвоты с метиловым оранжевым израсходовали 20,0 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%) Na_2CO_3 , NaHCO_3 в образце.

217. Пробу объемом 5,0 мл смеси H_3PO_4 и H_2SO_4 разбавили до 100,0 мл. На титрование 10,0 мл полученного раствора с метиловым оранжевым затрачено 4,5 мл раствора NaOH с $T(\text{NaOH}/\text{HNO}_3) = 0,002471$ г/мл. На титрование такой же пробы с фенолфталеином израсходовали 5,3 мл того же титранта. Определить массу H_3PO_4 и H_2SO_4 (г) в 1 л исходного раствора.

218. Аликвоту смеси азотной и ортофосфорной кислоты объемом 10,0 мл разбавили водой до 250,0 мл. На титрование 10,0 мл этого раствора с метиловым оранжевым ($pT = 4,0$) израсходовали 15,8 мл 0,07682 М раствора KOH, а на титрование такой же пробы с фенолфталеином ($pT = 9,0$) израсходовали 21,6 мл раствора KOH. Вычислить исходную концентрацию каждой кислоты в исходной смеси (г/л).

219. В мерную колбу объемом 100,0 мл поместили 20,0 мл раствора, содержащего NaH_2PO_4 и H_3PO_4 , и довели содержимое колбы до метки водой. Аликвоту полученного раствора 25,0 мл перенесли в мерную колбу объемом 100,0 мл и содержимое колбы довели до метки водой. В две колбы для титрования поместили по 10,0 мл полученного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым пошло 4,8 мл 0,07864 М раствора KOH. На титрование второй пробы с фенолфталеином израсходовали 11,9 мл того же титранта. Найти массу NaH_2PO_4 и H_3PO_4 (г), взятых для анализа.

220. 5,0 мл раствора смеси H_3PO_4 и H_2SO_4 поместили в мерную колбу на 250,0 мл. Содержимое колбы довели до метки водой и перемешали. На титрование 10,0 мл раствора с метиловым оранжевым затрачено 4,2 мл 0,09985 М раствора KOH. На титрование такой же пробы с фенолфталеином израсходовали 5,1 мл того же титранта. Определить концентрацию кислот (г/л) в исходном растворе.

221. Из навески технического образца, содержащего смесь K_2CO_3 , KHCO_3 и KCl массой 1,8592 г, приготовили раствор объемом 100,0 мл. На титрование 20,0 мл полученного раствора с фенолфталеином пошло 10,1 мл раствора HCl с $T(\text{HCl}/\text{CaO}) = 0,004356$ г/мл. На титрование такой же пробы с метиловым

оранжевым израсходовали 22,8 мл HCl. Вычислить массовую долю (%) KHCO_3 и K_2CO_3 в навеске.

222. Смесь, состоящую из Na_2CO_3 , NaHCO_3 и NaCl массой 1,9968 г, растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл. На титрование 15,0 мл полученного раствора с фенолфталеином потребовалось 6,5 мл 0,08763 М раствора HNO_3 . При титровании такой же аликвоты с метиловым оранжевым израсходовали 16,7 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%) Na_2CO_3 , NaHCO_3 в смеси.

223. Из навески технического гидроксида натрия массой 1,9166 г приготовили 0,5000 л раствора. На титрование 15,0 мл этого раствора с метиловым оранжевым израсходовали 15,1 мл 0,09358 М раствора HCl. В другой аликвоте осадили карбонат-ион в виде BaCO_3 и на титрование с фенолфталеином израсходовали 14,7 мл раствора HCl. Найдите массовые доли (%) NaOH и Na_2CO_3 в образце.

224. Навеску технического гидроксида натрия массой 1,8453 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. На титрование 10,0 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 14,1 мл 0,1235 М HCl, а с метиловым оранжевым – 14,4 мл той же кислоты. Вычислить массовую долю (%) NaOH в образце, в котором Na_2CO_3 присутствует в качестве примеси.

225. Навеску технического гидроксида натрия массой 0,3841 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 10,0 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 7,1 мл раствора HCl с $T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,004828$ г/мл, а с метиловым оранжевым – 7,4 мл той же кислоты. Вычислить массовую долю (%) NaOH в образце, в котором Na_2CO_3 присутствует в качестве примеси.

226. Навеску образца, содержащего CaO массой 0,3439 г, растворили в 50,0 мл 0,09875 М раствора HNO_3 . Избыток непрореагировавшей кислоты оттитровали 22,5 мл раствора NaOH с $T(\text{NaOH}) = 0,001899$ г/мл. Найти массовую долю (%) CaO в образце.

227. Из навески NH_4Cl приготовили 250,0 мл раствора. К 10,0 мл полученного раствора добавили 20,0 мл 0,09106 М раствора NaOH и содержимое колбы нагрели до полного удаления аммиака. После охлаждения избыток NaOH оттитровали 16,5 мл 0,09273 М раствора HCl. Вычислить массу навески NH_4Cl (г).

228. Навеску технического образца, содержащего MgCO_3 массой 0,0938 г, обработали 50,0 мл 0,08633 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 22,6 мл 0,1180 М раствора NaOH. Найти массовую долю (%) MgCO_3 .

229. Навеску мрамора массой 0,3117 г растворили в 30,0 мл 0,4326 М раствора HCl. На титрование избытка кислоты пошло 15,5 мл 0,4840 М NaOH. Найти массовую долю (%) CaCO₃ в образце.

230. Навеску соли аммония массой 0,4500 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 25,0 мл 0,1275 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 7,9 мл 0,06348 М раствора NaOH. Найти массовую долю (%) NH₃ в навеске.

231. Навеску технического образца, содержащего (NH₄)₂SO₄ массой 0,7957 г, обработали 50,0 мл 0,1879 М раствора NaOH и при кипячении удалили аммиак. На титрование избытка NaOH пошло 10,5 мл 0,1794 М раствора HCl. Найти массовую долю (%) (NH₄)₂SO₄ в образце.

232. Навеску мрамора массой 0,4579 г растворили в 50,0 мл 0,1840 М раствора HCl. На титрование избытка кислоты пошло 9,4 мл 0,2040 М NaOH. Найти массовую долю (%) CaCO₃ в образце.

233. Вычислить массу навески NH₄Cl (г), если после ее растворения в воде, добавления 40,0 мл 0,07142 М раствора NaOH и нагревания до полного удаления аммиака избыток NaOH оттитрован 12,6 мл 0,1065 М раствора HCl.

234. Навеску технической соли аммония массой 0,9231 г растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл. Аликвоту полученного раствора 10,0 мл обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 17,2 мл 0,1227 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 8,5 мл 0,07280 М раствора NaOH. Найти массовую долю (%) NH₃ в навеске соли.

235. Навеску образца, содержащего CaCO₃ массой 0,2515 г, растворили в 25,0 мл 0,1133 М раствора HCl. Избыток непрореагировавшей кислоты оттитровали 6,0 мл 0,1135 М раствором NaOH. Найти массовую долю (%) CaCO₃ в образце.

236. Навеску NH₄Cl растворили в 250,0 мл воды, отобрали аликвоту объемом 10,0 мл полученного раствора в коническую колбу, добавили 20,0 мл 0,09895 М раствора NaOH и нагрели до полного удаления аммиака. Избыток NaOH оттитровали 5,8 мл 0,1392 М раствора HCl. Вычислить массу навески NH₄Cl (г).

237. В каком объеме 0,1173 М раствора HCl нужно растворить навеску CaCO₃ массой 0,2402 г, чтобы на титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовать 11,4 мл 0,09309 М раствора NaOH?

238. Из навески NH_4Cl приготовили 250,0 мл раствора. К 10,0 мл полученного раствора добавили 20,0 мл 0,08335 М раствора NaOH и содержимое колбы нагрели до полного удаления аммиака. После охлаждения избыток NaOH оттитровали 9,8 мл 0,08561 М раствора HCl . Вычислить массу навески NH_4Cl (г).

239. Навеску соли аммония массой 0,5728 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH . Выделившийся аммиак поглотили 50,0 мл 0,2941 М раствора HCl . Избыток кислоты оттитровали 22,4 мл 0,3198 М раствора NaOH . Найти массовую долю (%) NH_3 в соли.

240. Навеску мела массой 0,2675 г растворили в 50,0 мл 0,1545 М раствора HCl . Избыток кислоты оттитровали 22,8 мл 0,1354 М раствора NaOH . Найти массовую долю (%) CaCO_3 и CaO в образце.

241. Из навески соли аммония массой 0,1761 г аммиак был отогнан в 50,0 мл 0,1352 н. раствора HCl . На титрование избытка кислоты израсходовано 23,4 мл 0,1501 н. раствора NaOH . Рассчитать массовую долю NH_3 (%) в соли.

242. К раствору $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ было добавлено 50,0 мл 0,1879 н. раствора NaOH . Кипячением из раствора был удален аммиак. На титрование избытка NaOH пошло 10,5 мл 0,1794 н. раствора HCl . Вычислить содержание сульфата аммония в растворе (г).

243. Навеска мела массой 0,1094 г обработана 25,0 мл 0,1298 н. раствора HCl . Полученный раствор оттитрован 12,9 мл 0,09568 н. раствора NaOH . Определить массовую долю CaCO_3 в меле.

244. Навеска известняка массой 0,2975 г обработана 50,0 мл 0,1169 н. раствора HCl , избыток HCl оттитрован 9,3 мл раствора NaOH с $T(\text{NaOH}) = 0,004016$ г/мл. Найти массовую долю (%) CaCO_3 в анализируемом образце.

245. Навеска известняка массой 0,2504 г растворена в 50,0 мл 0,1308 н. HCl . На титрование избытка кислоты затрачено 21,8 мл 0,09230 н. раствора NaOH . Найти массовую долю (%) CaCO_3 в анализируемом образце.

246. Навеску технического CaCO_3 массой 0,1929 г растворили в 30,0 мл 0,1439 М раствора HCl . Избыток кислоты оттитровали 7,5 мл 0,1391 М раствором NaOH . Найти массовую долю (%) CaCO_3 в образце.

247. К раствору $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ было добавлено 50,0 мл 0,1503 н. раствора NaOH . Кипячением из раствора был удален аммиак.

На титрование избытка NaOH пошло 8,4 мл 0,1435 н. раствора HCl. Вычислить массу сульфата аммония в растворе (г).

248. Из навески NH₄Cl приготовили 250,0 мл раствора. К 20,0 мл полученного раствора добавили 40,0 мл 0,07248 М раствора NaOH и содержимое колбы нагрели до полного удаления аммиака. После охлаждения избыток NaOH оттитровали 8,5 мл 0,07445 М раствора HCl. Вычислить массу навески NH₄Cl (г).

249. Навеску технического образца, содержащего (NH₄)₂SO₄ массой 0,6928 г, обработали 50,0 мл 0,1634 М раствора NaOH и при кипячении удалили аммиак. На титрование избытка NaOH пошло 9,1 мл 0,1562 М раствора HCl. Найти массовую долю (%) (NH₄)₂SO₄ в образце.

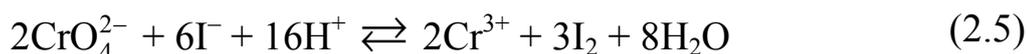
250. Навеску NH₄Cl растворили в 50,0 мл воды, отобрали aliquоту объемом 20,0 мл полученного раствора в коническую колбу, добавили 40,0 мл 0,08696 М раствора NaOH и нагрели до полного удаления аммиака. Избыток NaOH оттитровали 5,1 мл 0,09568 М раствора HCl. Вычислить массу навески NH₄Cl (г).

2.3.2. Метод окислительно-восстановительного титрования

2.3.2.1. Примеры решения задач. Пример 8 поможет Вам при решении задач № 276–288 [5–7].

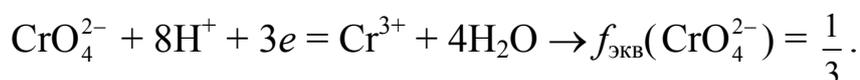
↪ **ПРИМЕР 8.** К 20,0 мл раствора соли серебра добавили 20,0 мл 0,0200 моль/л раствора K₂CrO₄. Осадок Ag₂CrO₄ отделили. К фильтрату после подкисления добавили избыток раствора KI. На титрование выделившегося иода пошло 24,6 мл 0,04000 моль/л раствора Na₂S₂O₃. Рассчитать массовую концентрацию (г/л) Ag⁺ в исходном растворе.

Решение. Запишем уравнения протекающих реакций:



При определении Ag⁺ последовательно использовали методы заместительного и обратного титрования.

Фактор эквивалентности иона CrO₄²⁻ определяем по полуреакции:



По реакции (2.4) два иона Ag^+ вступают в реакцию осаждения с ионом CrO_4^{2-} , следовательно, 2 иона Ag^+ эквивалентны 3 электронам. Для определения фактора эквивалентности иона Ag^+ составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 2\text{Ag}^+ - 3e \\ x\text{Ag}^+ - xe \end{array}$$

Следовательно, фактор эквивалентности иона Ag^+ равен $\frac{2}{3}$.

Перейдем от молярных концентраций растворов к молярным концентрациям эквивалента:

$$C\left(\frac{1}{3}\text{K}_2\text{CrO}_4\right) = 0,02000 / \left(\frac{1}{3}\right) = 0,06000 \text{ моль/л};$$

$$C(1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,04000 / 1 = 0,04000 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем объем раствора K_2CrO_4 , который остался после реакции, используя закон эквивалентов:

$$V(\text{K}_2\text{CrO}_4) = \frac{24,6 \cdot 0,04000}{0,06000} = 16,4 \text{ мл}.$$

Тогда на реакцию (2.5) ушло $20,0 - 16,4 = 3,6$ мл раствора K_2CrO_4 . Найдем массу Ag^+ в растворе, используя значение $M\left(\frac{2}{3}\text{Ag}^+\right) = 71,912 \text{ г/моль}$:

$$m(\text{Ag}^{2+}) = 3,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,06000 \cdot 71,912 = 0,0155 \text{ г}$$

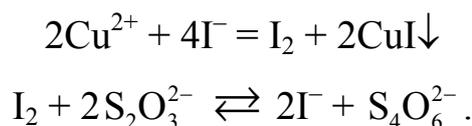
и его массовую концентрацию:

$$\rho^*(\text{Ag}^+) = 0,01553 / 20,0 \cdot 10^{-3} = 0,7766 \text{ г/л}.$$

Пример 9 поможет Вам при решении задач № 289–300.

 **ПРИМЕР 9.** Для определения меди в виде Cu^{2+} из навески медной руды массой 0,6215 г приготовили раствор, к которому добавили избыток KI. Выделившийся иод оттитровали 18,2 мл раствора тиосульфата натрия с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01545 \text{ г/мл}$. Вычислить массовую долю (%) меди в руде.

Решение. Сущность иодометрического определения Cu^{2+} описывается следующими уравнениями:



При заместительном титровании

$$n(\text{Cu}) = n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Перейдем от титра тиосульфата натрия к молярной концентрации эквивалента:

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)};$$

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,09772 \text{ моль/л.}$$

Тогда количество меди равно

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3);$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 0,09772 \cdot 18,2 \cdot 10^{-3} = 1,7883 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Масса меди равна

$$m(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Cu}^{2+}) \cdot M(\text{Cu}),$$

где $M(\text{Cu})$ – молярная масса эквивалента меди, равная 63,546 г/моль. Подставляя численные значения, получим

$$m(\text{Cu}^{2+}) = 1,7883 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 63,547 = 0,1136 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю меди:

$$\omega(\text{Cu}^{2+}) = \frac{0,1136}{0,6215} \cdot 100\% = 18,22\%.$$

2.3.2.2. Контрольные задания

251. Для определения железа в железной руде по методу Циммермана – Рейнгарда навеску железной руды массой 1,1045 г растворили и после соответствующей обработки поместили мерную колбу объемом 200,0 мл. На титрование 10,0 мл полученного раствора израсходовали 5,6 мл 0,008547 М раствора KMnO_4 . Рассчитать массовую долю (%) железа в железной руде.

252. В мерную колбу объемом 50,0 мл поместили 20,0 мл раствора пероксида водорода и довели содержимое колбы до метки

дистиллированной водой. На титрование 10,0 мл этого раствора израсходовано 10,2 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,001538$ г/мл. Найти массовую концентрацию пероксида водорода в исходном растворе (г/л).

253. Навеска технической щавелевой кислоты 0,2554 г растворена в мерной колбе объемом 50,0 мл. На титрование аликвоты 20,0 мл израсходовано 15,5 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,007842$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в исследуемом образце.

254. Навеску железной проволоки массой 0,2662 г растворили в кислоте и довели объем раствора в мерной колбе до 100,0 мл. 20,0 мл полученного раствора оттитровали 18,3 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,001864$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) железа в исследуемом образце.

255. Какая масса (г) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ содержится в образце, растворенном в мерной колбе объемом 250,0 мл, если на титрование 10,0 мл этого раствора расходуется 16,7 мл 0,01148 М раствора KMnO_4 ?

256. Навеску пергидроля массой 1,2514 г перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. На титрование 10,0 мл раствора в кислой среде израсходовали 15,8 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,001287$ г/мл. Вычислить массовую долю (%) H_2O_2 в пергидроле.

257. Навеска технической щавелевой кислоты 1,1243 г растворена в мерной колбе объемом 250,0 мл. На титрование аликвоты 25,0 мл израсходовано 12,5 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Ca}) = 0,001454$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в исследуемом образце.

258. Для определения концентрации KMnO_4 использовали стандартный образец, содержащий 14,24% железа. Рассчитать массу навески образца (г), чтобы на титрование полученного из нее раствора железа(II) было затрачено 10,2 мл 0,009324 М раствора KMnO_4 .

259. Какая масса (г) технического оксалата натрия, содержащего 95% $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, необходима для приготовления 500,0 мл раствора, чтобы на титрование аликвоты 10,0 мл израсходовать 21,3 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Ca}) = 0,001515$ г/мл?

260. Какую навеску железной проволоки (г), содержащей около 80% Fe, надо взять для анализа, если после растворения этой навески раствор соли железа(II) поместили в мерную колбу объемом 100,0 мл и на титрование аликвоты 15,0 мл полученного раствора израсходовали 18,5 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,001354$ г/мл?

261. Вычислить массовую долю (%) железа в руде, если после растворения пробы массой 0,3602 г и восстановления железа до Fe^{2+} на титрование израсходовали 24,8 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,004511$ г/мл.

262. Из навески технической $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой 0,5491 г приготовили 500,0 мл раствора. На титрование аликвоты 10,0 мл этого раствора израсходовали 9,7 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,001287$ г/мл. Вычислить массовую долю (%) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в техническом образце.

263. В мерной колбе на 250,0 мл растворили 3,7506 г технического железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. На титрование 20,0 мл полученного раствора затратили 19,6 мл 0,009835 М раствора KMnO_4 . Вычислить массовую долю (%) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в навеске.

264. 0,1585 г железной проволоки растворили в серной кислоте без доступа воздуха и объем раствора довели до метки в мерной колбе на 100,0 мл. 20,0 мл полученного раствора оттитровали 18,6 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,0009628$ г/мл. Вычислить массовую долю (%) железа в образце.

265. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ содержится в 250,0 мл раствора, если на титрование 10,0 мл этого раствора расходуется 11,4 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Ca}) = 0,001205$ г/мл?

266. Навеска железного сплава 0,8176 г растворена в серной кислоте в присутствии цинковой пыли, отфильтрована в мерную колбу объемом 250,0 мл, содержимое которой доведено до метки водой. На титрование 20,0 мл этого раствора затрачено 24,5 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,0008799$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) железа в сплаве.

267. Какую навеску руды, содержащей около 60% Fe_2O_3 , взяли для анализа, если после соответствующей обработки получили 250,0 мл раствора и на титрование аликвоты 10,0 мл полученной соли железа(II) израсходовали 12,8 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,002156$ г/мл?

268. Вычислить массовую долю (%) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в техническом препарате щавелевой кислоты, если навеску 1,2003 г растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл. Аликвоту полученного раствора 10,0 мл оттитровали 9,3 мл раствора KMnO_4 , 1,00 мл которого эквивалентен 0,006023 г Fe.

269. Для определения железа в железной руде навеску руды массой 0,4338 г после соответствующей обработки растворили в мерной колбе объемом 50,0 мл. Аликвоту полученного раствора 10,0 мл

оттитровали 18,7 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4)=0,0006985$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) железа в железной руде.

270. В мерную колбу объемом 250,0 мл поместили 20,0 мл раствора пероксида водорода и довели содержимое колбы до метки дистиллированной водой. На титрование 10,0 мл этого раствора израсходовано 6,4 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,001042$ г/мл. Найти массовую концентрацию пероксида водорода в исходном растворе (г/л).

271. Навеска железного сплава массой 0,7756 г растворена в серной кислоте в присутствии цинковой пыли, отфильтрована в мерную колбу объемом 100,0 мл, содержимое которой доведено до метки водой. На титрование 20,0 мл этого раствора затрачено 18,7 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,005240$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) железа в сплаве.

272. При определении железа в железной руде навеску руды массой 0,5754 г после соответствующей обработки растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл. Аликвоту полученного раствора 10,0 мл оттитровали 21,3 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,0007891$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) железа в железной руде.

273. Из навески технической $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой 0,6500 г приготовили 250,0 мл раствора. На титрование аликвоты 10,0 мл полученного раствора израсходовали 13,1 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,001287$ г/мл. Вычислить массовую долю (%) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в техническом образце.

274. В мерную колбу объемом 100,0 мл поместили 25,0 мл раствора пероксида водорода и довели содержимое колбы до метки дистиллированной водой. На титрование 10,0 мл этого раствора израсходовано 8,9 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Ca}) = 0,001319$ г/мл. Найти массовую концентрацию пероксида водорода в исходном растворе (г/л).

275. Из навески образца сульфита натрия массой 0,2875 г приготовили 250,0 мл раствора. На титрование 10,0 мл анализируемого раствора в кислой среде затрачено 11,6 мл раствора I_2 с $T(\text{I}_2) = 0,001894$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) сульфита натрия в образце.

276. Навеску руды массой 0,1824 г, содержащей MnO_2 , обработали 12,8 мл $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии H_2SO_4 и на титрование не вошедшего в реакцию избытка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовали 4,9 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,001624$ г/мл. Вычислить массовую

долю (%) Mn в руде, если 10,0 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ титруются 9,7 мл раствора KMnO_4 .

277. Какая масса кальция (г) содержалась в 250,0 мл раствора CaCl_2 , если после прибавления к 20,0 мл этого раствора 40,0 мл 0,09581 н. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и отделения образовавшегося осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на титрование избытка $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в кислой среде израсходовали 25,7 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,001823$ г/мл?

278. Навеску технического Na_2SO_3 массой 0,4680 г прибавили к 100,0 мл 0,1000 н. раствора I_2 . Избыток иода оттитровали 42,4 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с титром $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,006215$. Вычислить массовую долю (%) Na_2SO_3 в техническом образце.

279. Навеску масса CaCl_2 массой 1,8022 г растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл и довели содержимое колбы до метки дистиллированной водой. К аликвоте полученного раствора 20,0 мл прибавили 25,0 мл 0,1168 н. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и отделили образовавшийся осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На титрование избытка $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в кислой среде израсходовали 15,4 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,0006874$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) CaCl_2 в исследуемом образце.

280. Навеску CaCO_3 массой 0,2156 г растворили в соляной кислоте и кальций осадили 50,0 мл 0,09751 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Полученный осадок отфильтровали. На титрование фильтрата израсходовали 24,1 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,0008392$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) Ca в исследуемом образце.

281. К 5,0 мл раствора KClO_3 прибавили 40,0 мл раствора FeSO_4 с $T(\text{Fe}) = 0,005973$ г/мл. Избыток FeSO_4 оттитровали 6,1 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,005936$ г/мл. Рассчитать массовую концентрацию (г/л) раствора KClO_3 .

282. При определении иодного числа подсолнечного масла к навеске масла массой 2,3462 г добавили 20,0 мл раствора иода с $T(\text{I}_2) = 0,01672$ г/мл. На титрование избытка иода израсходовали 8,7 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,007238$ г/мл. Рассчитать иодное число подсолнечного масла (число граммов иода, связываемого 100 г продукта).

283. Навеску PbO_2 массой 1,6554 г поместили в мерную колбу объемом 250,0 мл, растворили в азотной кислоте и содержимое колбы довели до метки дистиллированной водой. К аликвоте этого раствора 25,0 мл добавили 50,0 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с $T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) =$

= 0,002401 г/мл. На титрование избытка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовали 32,2 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,001281$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) свинца в исследуемом образце.

284. К навеске раствора формальдегида массой 0,1274 г в щелочной среде добавили 25,0 мл раствора иода с $T(\text{I}_2) = 0,01084$ г/мл. После завершения реакции раствор подкислили и на титрование избытка иода израсходовали 9,6 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,009987$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) формальдегида в анализируемом растворе.

285. Навеску технического препарата формальдегида массой 0,4315 г после растворения поместили в мерную колбу объемом 50,0 мл и довели содержимое колбы до метки водой. К аликвоте 10,0 мл добавили раствор щелочи и 30,0 мл раствора иода с $T(\text{I}_2) = 0,01269$ г/мл. После завершения реакции раствор подкислили и на титрование избытка иода в присутствии крахмала израсходовали 10,3 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01163$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) формальдегида в анализируемом препарате.

286. Пробу фруктового напитка объемом 100,0 мл подкислили 6 н. серной кислотой, добавили 20,0 мл 0,002095 н. раствора I_2 и выдержали для полного окисления аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Избыток непрореагировавшего иода восстановили 15,0 мл 0,02015 н. раствора тиосульфата натрия. На титрование избытка $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ затратили 13,4 мл 0,02095 н. раствора I_2 . Определить концентрацию (мг/л) аскорбиновой кислоты ($M = 176,13$ г/моль) в напитке.

287. К 10,0 мл раствора KClO_3 добавили 50,0 мл раствора соли Мора с $T(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,01960$ г/мл. На титрование избытка $\text{Fe}(\text{II})$ израсходовали 22,2 мл 0,1083 н. KMnO_4 . Рассчитать массовую концентрацию раствора KClO_3 (г/л).

288. Навеску технической соли свинца массой 1,6728 г растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл. Аликвоту полученного раствора 50,0 мл перенесли в мерную колбу емкостью 100,0 мл, обработали 40,0 мл 0,09574 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и содержимое колбы довели до метки водой. На титрование 10,0 мл фильтрата израсходовали 4,3 мл 0,04795 н. KMnO_4 . Рассчитать массовую долю (%) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в образце соли.

289. Для определения серы в техническом MnS навеску пробы массой 0,0937 г обработали соляной кислотой. Выделившийся H_2S пропустили через склянку с 50,0 мл раствора I_2 с $T(\text{I}_2) = 0,007815$ г/мл.

На титрование избытка иода израсходовали 21,5 мл 0,04832 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать массовую долю (%) серы в исследуемом образце.

290. Для определения чистоты соли CdSO_4 навеску образца массой 4,1864 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 20,0 мл обработали избытком H_2S . Полученный осадок CdS отделили, промыли от примесных ионов и растворили в серной кислоте. В результате реакции выделился H_2S , который пропустили через 30,0 мл раствора I_2 с $T(\text{I}_2) = 0,01563$ г/мл. На титрование избытка иода израсходовали 10,9 мл 0,04832 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить массовую долю (%) CdSO_4 в образце.

291. Из навески известняка массой 0,1648 г после растворения в HCl ионы Ca^{2+} осадили в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Промытый осадок растворили в разбавленной H_2SO_4 и образовавшуюся $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровали 14,5 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{CaO}) = 0,006197$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) CaCO_3 в известняке.

292. Навеску известняка массой 0,5064 г после соответствующей обработки растворили в мерной колбе объемом 50,0 мл. В аликвоте объемом 20,0 мл кальций осадили в виде CaC_2O_4 . Промытый осадок оксалата кальция растворили в серной кислоте и оттитровали 38,7 мл раствора KMnO_4 с $T = 0,003058$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) CaO в исследуемом образце.

293. При определении свинца приготовили 250,0 мл раствора. В аликвоте объемом 10,0 мл осадили свинец в виде PbCrO_4 , отфильтровали, промыли, растворили в кислоте и добавили избыток KI . На титрование выделившегося I_2 израсходовали 29,30 мл 0,05438 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать массу (г) свинца в исходном растворе.

294. Какую массу (г) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл, если к аликвоте полученного раствора 15,0 мл добавили избыток KI и выделившийся I_2 оттитровали 12,4 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,005692$ г/мл?

295. Рассчитать навеску дихромата калия, растворенную в мерной колбе объемом 250,0 мл, если к аликвоте полученного раствора 10,0 мл добавили избыток KI и соляной кислоты. Выделившийся иод оттитровали 13,8 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,007982$ г/мл.

296. При определении меди в ферросплаве навеску сплава массой 1,7352 г после соответствующей обработки растворили

в мерной колбе объемом 50,0 мл. К аликвоте полученного раствора 20,0 мл добавили избыток KI и выделившийся I₂ оттитровали 4,9 мл раствора Na₂S₂O₃ с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,001728$ г/мл. Рассчитать массовую долю (%) меди в ферросплаве.

297. Какую навеску технического препарата CuSO₄ · 5H₂O с массовой долей медного купороса 99,6% растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл, если к аликвоте полученного раствора 10,0 мл добавили избыток KI и соляной кислоты? Выделившийся иод оттитровали 9,6 мл раствора Na₂S₂O₃ с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,007564$ г/мл.

298. При определении свинца в сточных водах отобрали аликвоту объемом 10,0 мл и в ней осадили свинец в виде PbCrO₄. Осадок отфильтровали, промыли, растворили в кислоте и добавили избыток KI. На титрование выделившегося I₂ израсходовали 2,3 мл раствора Na₂S₂O₃ с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,0006348$ г/мл. Рассчитать массовую концентрацию (г/л) свинца в сточных водах.

299. Навеску технического FeCl₃ массой 4,1083 г растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл. К 20,0 мл полученного раствора добавили KI и кислоты и выделившийся иод оттитровали 22,1 мл раствора Na₂S₂O₃ с молярной концентрацией эквивалента 0,09230 моль/л. Вычислить массовую долю (%) FeCl₃ в техническом образце.

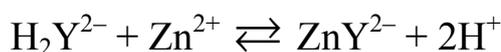
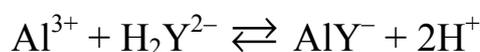
300. Для определения активного хлора в сточной воде к 100,0 мл пробы прибавили избыток раствора иодида калия и концентрированную серную кислоту. На титрование выделившегося иода затратили 6,7 мл раствора Na₂S₂O₃ с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,001536$ г/мл. Определить массовую концентрацию Cl₂ (г/л) в сточной воде.

2.3.3. Метод комплексонометрического титрования

2.3.3.1. Примеры решения задач

↪ **ПРИМЕР 10.** Вычислить массовую долю Al₂O₃ в силикате, если навеску 5,1100 г перевели в раствор объемом 50,0 мл, к 10,0 мл полученного раствора добавили 25,0 мл раствора комплексона III (Na₂H₂Y) [$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,2151$ моль/л], а на титрование избытка последнего израсходовали 9,8 мл 0,1015 моль/л раствора ZnSO₄.

Решение. Запишем уравнения протекающих реакций:



Расчеты в задаче проводим по методу обратного титрования. Количество молей эквивалента Al^{3+} определяем разностью:

$$n\left(\frac{1}{2} \text{Al}^{3+}\right) = n\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\right) - n\left(\frac{1}{2} \text{ZnSO}_4\right).$$

Рассчитаем количество молей эквивалента прибавленного комплексона III:

$$n\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\right) = C\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\right) V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y});$$

$$n\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\right) = 0,2151 \cdot 25,0 \cdot 10^{-3} = 5,38 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Переведем концентрацию раствора ZnSO_4 в молярную концентрацию эквивалента ZnSO_4 с учетом, что $f_{\text{экв}}(\text{ZnSO}_4) = \frac{1}{2}$:

$$C\left(\frac{1}{2} \text{ZnSO}_4\right) = C(\text{ZnSO}_4) / \frac{1}{2} = 0,1015 / \frac{1}{2} = 0,2030 \text{ моль/л};$$

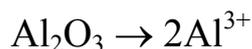
Рассчитаем количество молей эквивалента ZnSO_4 :

$$n\left(\frac{1}{2} \text{ZnSO}_4\right) = 0,2030 \cdot 9,8 \cdot 10^{-3} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Вычислим количество молей эквивалента Al^{3+} :

$$n\left(\frac{1}{2} \text{Al}^{3+}\right) = 5,38 \cdot 10^{-3} - 2,00 \cdot 10^{-3} = 3,38 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Определим $f_{\text{экв}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ с учетом схемы:



$$f_{\text{экв}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \left(\frac{1}{2}\right) / 2 = \frac{1}{4}.$$

Рассчитаем $m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ в 10,00 мл полученного раствора с учетом $M\left(\frac{1}{4} \text{Al}_2\text{O}_3\right) = 25,4903$:

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = n\left(\frac{1}{2} \text{Al}^{3+}\right) \cdot M\left(\frac{1}{4} \text{Al}_2\text{O}_3\right);$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,38 \cdot 10^{-3} \cdot 25,4903 = 0,0862 \text{ г}.$$

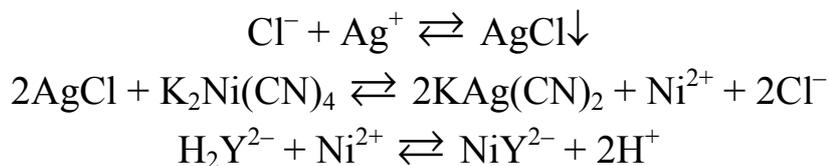
В 10,0 мл раствора содержится 0,0862 г Al_2O_3
в 50,0 мл — x г Al_2O_3

$$x = \frac{0,0862 \cdot 50,0}{10,0} = 0,4310 \text{ г } \text{Al}_2\text{O}_3;$$

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{0,4310}{5,1100} \cdot 100\% = 8,43\%.$$

☞ **ПРИМЕР 11.** Пробу, содержащую хлорид натрия массой 1,1623 г, растворили в 100,0 мл воды. После подкисления к 10,0 мл раствора добавили нитрат серебра. Осадок хлорида серебра отфильтровали, промыли и растворили в аммиачном растворе $K_2Ni(CN)_4$. Выделившиеся при растворении ионы никеля оттитровали, затратив 9,5 мл 0,1043 М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую долю (%) хлорида натрия в пробе.

Решение. В основе определения лежит метод заместительного титрования. Запишем реакции, протекающие в растворе:



Количество моль-экв NaCl определяем следующим образом:

$$n(NaCl) = n(AgCl) = n\left(\frac{1}{2} Ni^{2+}\right) = n\left(\frac{1}{2} Na_2H_2Y\right);$$

$$n(NaCl) = n\left(\frac{1}{2} Na_2H_2Y\right);$$

$$C(NaCl)V(NaCl) = C\left(\frac{1}{2} Na_2H_2Y\right)V(Na_2H_2Y).$$

Рассчитаем концентрацию эквивалента раствора ЭДТА:

$$C\left(\frac{1}{2} Na_2H_2Y\right) = C(Na_2H_2Y) / \frac{1}{2} = 0,1043 / \frac{1}{2} = 0,2086 \text{ моль/л.}$$

Вычислим концентрацию NaCl в растворе:

$$C(NaCl) = \frac{0,2086 \cdot 9,5}{10,0} = 0,1982 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем массу хлорида натрия в растворе

$$m(NaCl) = C(NaCl)V(NaCl)M(NaCl);$$

$$m(NaCl) = 0,1982 \cdot 0,1 \cdot 58,443 = 1,1582 \text{ г};$$

$$\omega(NaCl) = \frac{1,1582}{1,1623} \cdot 100\% = 99,64\%.$$

2.3.3.2. Контрольные задания

301. К 10,0 мл раствора соли марганца прибавили 20,0 мл 0,01202 М ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА израсходовали 9,4 мл 0,01080 М $ZnSO_4$. Вычислить массовую концентрацию (г/л) марганца в исходном растворе.

302. Определить молярную концентрацию и титр раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, если после прибавления к 10,0 мл его 25,0 мл 0,09870 М ЭДТА на обратное титрование последнего израсходовано 12,4 мл 0,08451 М ZnCl_2 .

303. Для определения сульфат ионов в рассоле пробу объемом 10,0 мл обработали 20,0 мл 0,1805 М BaCl_2 и после отделения осадка фильтрат разбавили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование аликвоты полученного раствора объемом 15,0 мл израсходовали 7,6 мл 0,05032 М ЭДТА. Вычислить массовую концентрацию (г/л) сульфат-ионов в рассоле.

304. Навеску образца, содержащего основной карбонат висмута, массой 0,6447 г после соответствующей обработки перевели в раствор. К полученному раствору добавили 25,0 мл 0,04359 М раствора ЭДТА. После доведения рН до 9,3 избыток ЭДТА оттитровали 8,7 мл 0,04732 М ZnSO_4 в присутствии эриохрома черного Т. Рассчитайте массовую долю (%) висмута в образце.

305. Раствор, полученный из навески феррита состава Fe_2O_3 – BaO массой 0,3184 г, для отделения железа пропустили через колонку с анионитом. К полученному раствору при рН 10 добавили 15,0 мл 0,05002 М ЭДТА, избыток последнего оттитровали 14,5 мл 0,02202 М MgCl_2 в присутствии эриохром черного Т. Вычислить массовые доли (%) оксидов в феррите.

306. После растворения сплава массой 0,0602 г алюминий осадил в виде бензоата, осадок отделили и растворили в хлороводородной кислоте. К полученному раствору добавили 20,0 мл 0,05032 М ЭДТА, нейтрализовали до рН 6,5 и оттитровали 10,8 мл 0,04765 М раствора хлорида железа(III) в присутствии сульфосалициловой кислоты. Вычислить массовую долю (%) алюминия в сплаве.

307. Навеску титансодержащего сплава массой 0,2215 г растворили в кислоте с добавлением пероксида водорода. К полученному раствору прибавили 15,0 мл 0,02002 М ЭДТА, избыток которого оттитровали 7,5 мл 0,01987 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в присутствии сульфосалициловой кислоты. Вычислить массовую долю (%) титана в сплаве.

308. Из навески образца, содержащего хромат калия массой 0,4205 г, приготовили раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. К 20,0 мл полученного раствора добавили избыток раствора нитрата свинца. Полученный осадок хромата свинца отфильтровали, промыли и перевели в раствор. К полученному раствору добавили

15,0 мл 0,05218 М раствора ЭДТА, избыток которого оттитровали 7,0 мл 0,05315 М раствора $ZnSO_4$. Рассчитайте массовую долю хромат-ионов в образце.

309. Какая масса ртути содержалась в 200,0 мл раствора, если после прибавления к 40,0 мл этого раствора 20,0 мл раствора ЭДТА с $T = 0,03284$ г/мл избыток последнего оттитровали 8,5 мл 0,09628 М $MgSO_4$?

310. 50,0 мл раствора хлорида алюминия поместили в мерную колбу объемом 200,0 мл и довели содержимое колбы до метки водой. К 25,0 мл полученного раствора добавили 20,0 мл 0,05000 М раствора ЭДТА, избыток которого в присутствии ацетатного буфера оттитровали 8,5 мл 0,04357 М раствора $ZnSO_4$ с индикатором ксиленоловым оранжевым. Рассчитайте массовую концентрацию хлорида алюминия в исходном растворе (г/л).

311. Из навески сплава, содержащего серебро массой 1,7124 г, после соответствующей обработки приготовили раствор объемом 100,0 мл. К аликвоте полученного раствора объемом 10,0 мл добавили избыток раствора $K_2Ni(CN)_4$ для связывания ионов серебра в цианидный комплекс. Выделившиеся ионы никеля оттитровали 12,7 мл 0,05325 М раствором ЭДТА. Определите способ титрования, запишите уравнения реакций. Рассчитайте массовую долю (%) серебра в сплаве.

312. Из навески технического бромата натрия массой 2,2539 г после восстановления бромат-ионов до бромидов мышьяком(III) и последующего подкисления приготовили 200,0 мл раствора. К аликвоте этого раствора объемом 15,0 мл добавили нитрат серебра. Осадок бромида серебра отфильтровали, промыли и растворили в аммиачном растворе $K_2Ni(CN)_4$. Выделившиеся при растворении ионы никеля оттитровали 18,4 мл 0,02918 М раствора ЭДТА. Определите способ титрования, запишите уравнения реакций. Рассчитайте массовую долю (%) бромата натрия в пробе.

313. Навеску образца, содержащего бромид-ионы массой 1,8723 г, растворили в 250,0 мл воды. После подкисления к 15,0 мл раствора добавили нитрат серебра. Осадок бромида серебра отфильтровали, промыли и растворили в аммиачном растворе $K_2Ni(CN)_4$. Выделившиеся при растворении ионы никеля оттитровали 23,5 мл 0,02008 М раствора ЭДТА. Определите способ титрования, запишите уравнения реакций. Рассчитайте массовую долю (%) бромида натрия в пробе.

314. Для определения сульфат-ионов в сточных водах пробу сточной воды объемом 150,0 мл обработали избытком раствора хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,0 мл 0,02402 М ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровали, израсходовав 13,2 мл 0,02205 М раствора хлорида магния. Рассчитайте концентрацию сульфат-ионов (мг/л) в сточной воде.

315. К 20,0 мл раствора, содержащего пиридин, добавили спиртовой раствор CdCl_2 . Выпавший осадок $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ отфильтровали, промыли от примесных ионов и перевели в раствор. На титрование полученного раствора при pH 9 в присутствии эриохрома черного Т израсходовали 9,8 мл 0,02012 М ЭДТА. Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) пиридина в исходном растворе.

316. Для определения сульфатов навеску пробы массой 1,9248 г обработали избытком раствора Na_2BaY и подкислили. После отделения осадка к фильтрату добавили аммиачный буфер и разбавили его до 250,0 мл. На титрование 20,0 мл полученного раствора израсходовали 23,3 мл 0,01924 М раствора MgSO_4 . Рассчитайте массовую долю (%) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в пробе.

317. Навеску образца, содержащего галлий(III) массой 0,1183 г, после соответствующей обработки перевели в раствор. К полученному раствору добавили избыток Na_2MgY при pH 10. На титрование выделившегося Mg^{2+} в присутствии эриохрома черного Т израсходовали 8,3 мл 0,05012 М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую долю (%) галлия в навеске. Назовите способ титрования и напишите уравнения реакций.

318. К 25,0 мл пробы, содержащей ионы серебра, для связывания серебра в цианидные комплексы добавили избыток раствора $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 24,5 мл 0,02184 М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) серебра в пробе.

319. Какую массу силиката, содержащего около 20% Al_2O_3 , следует взять для анализа, чтобы после сплавления, соответствующей обработки пробы с целью перевода ее в раствор и добавления к полученному раствору избытка Na_2MgY алюминий был оттитрован 9,4 мл 0,09234 М ЭДТА? Определите способ титрования, запишите уравнения реакций.

320. Из навески сплава, содержащего алюминий массой 0,6234 г, после соответствующей обработки и удаления мешающих примесей получили 200,0 мл раствора. Рассчитайте массовую

долю (%) алюминия в сплаве, если аликвоту полученного раствора объемом 15,0 мл обработали раствором Na_2MgY , а затем оттитровали 14,2 мл 0,04832 М ЭДТА.

321. Навеску силиката массой 2,0412 г обработали соответствующим образом и приготовили 100,0 мл раствора. К аликвоте 15,0 мл добавили избыток раствора Na_2MgY , а затем оттитровали его 15,2 мл 0,05004 М раствором ЭДТА. Определите способ титрования, запишите уравнения реакций. Рассчитайте массовую долю (%) Al_2O_3 в силикате.

322. Из навески фосфорных удобрений массой 1,2684 г приготовили 250,0 мл раствора. К аликвоте 20,0 мл добавили аммиачный буфер и раствор соли магния. Выпавший осадок MgNH_4PO_4 отделили, промыли и растворили в кислоте. Полученный раствор пропустили через колонку с анионитом для удаления фосфат-ионов, добавили аммиачный буфер и оттитровали 9,4 мл 0,04387 М раствора ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т. Рассчитайте массовую долю (%) фосфора в удобрении.

323. Из 100,0 мл раствора, содержащего фосфат-ион, получили осадок MgNH_4PO_4 . Осадок отфильтровали, промыли от примесных ионов, растворили в кислоте и провели ионообменное отделение PO_4^{3-} ионов. На титрование магния в элюате (индикатор эриохром черный Т) израсходовали 14,40 мл раствора ЭДТА с $T = 0,01798$ г/мл. Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) фосфора в пробе.

324. Из 20,0 мл раствора K_3PO_4 выделили осадок MgNH_4PO_4 , который затем растворили в кислоте. После ионообменного отделения PO_4^{3-} ионов объем раствора довели до 100,0 мл. На титрование магния в 25,0 мл полученного раствора затратили 5,3 мл 0,05347 М раствора ЭДТА. Определите массовую концентрацию (г/л) раствора K_3PO_4 и его титр.

325. Раствор электролита никелирования объемом 10,0 мл разбавили дистиллированной водой до 250,0 мл. К аликвоте объемом 15,0 мл добавили избыток раствора Na_2MgY , затем полученный раствор оттитровали 10,8 мл 0,04292 М ЭДТА. Определите способ титрования, запишите уравнения реакций. Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) NiCl_2 в электролите никелирования.

326. Навеску соли, содержащей сульфат натрия массой 1,4105 г, растворили и обработали избытком раствора Na_2BaY для осаждения

BaSO_4 . По окончании осаждения к раствору добавили буферный раствор с pH 10,0 и разбавили его до 250,0 мл. На титрование аликвоты объемом 25,0 мл потребовалось 18,7 мл 0,02154 М раствора MgSO_4 . Рассчитайте массовую долю (%) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ в пробе.

327. Вычислить массовую долю CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения 1,8845 г пробы и соответствующей обработки объем раствора довели водой до 200,0 мл. При определении суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} на титрование аликвоты объемом 20,0 мл затратили 23,4 мл 0,05140 М раствора ЭДТА. На титрование той же аликвоты для определения Ca^{2+} израсходовали 12,3 мл раствора ЭДТА.

328. Раствор солей кальция и магния разбавили водой до 100,0 мл. На титрование аликвоты 10,0 мл с эриохром черным Т израсходовали 5,2 мл 0,02030 М ЭДТА, а на титрование аликвоты 20,0 мл с мурексидом затратили 4,1 мл ЭДТА. Какая масса Ca и Mg содержалась в исходном растворе?

329. Из навески известняка массой 2,4027 г после соответствующей обработки получили 200,0 мл раствора. На титрование 10,0 мл этого раствора в присутствии аммиачного буфера затратили 11,2 мл 0,04942 М ЭДТА, а на титрование такой же аликвоты в присутствии NaOH израсходовали 4,6 мл раствора ЭДТА. Вычислить массовую долю (%) CaCO_3 и MgCO_3 в известняке.

330. Из навески феррита состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO}$ массой 0,3608 г приготовили раствор. После проведения ионообменного разделения на титрование раствора, содержащего никель, было затрачено 9,8 мл ЭДТА с $T = 0,01849$ г/мл. На титрование раствора, содержащего кобальт, было затрачено 1,8 мл 0,02003 М ЭДТА. Определить массовые доли (%) оксидов в феррите.

331. Для стандартизации раствора ЭДТА в мерной колбе объемом 200,0 мл приготовили стандартный раствор хлорида магния растворением навески 0,2018 г оксида магния в хлороводородной кислоте. Аликвоту полученного раствора оттитровали 10,6 мл раствора ЭДТА при pH 9. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию и титр раствора ЭДТА.

332. Для определения серебра и свинца пробу раствора объемом 25,0 мл поместили в мерную колбу вместимостью 200,0 мл и довели до метки водой. Аликвоту полученного раствора объемом 20,0 мл обработали избытком раствора KCN для связывания серебра в цианидные комплексы, а затем раствор оттитровали 3,7 мл 0,02246 М раствора ЭДТА. К другой такой же аликвоте добавили

40,0 мл 0,02246 М раствора ЭДТА, избыток которого оттитровали 6,8 мл 0,01905 М раствора $Mg(NO_3)_2$. Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) серебра и свинца в анализируемом растворе.

333. Для определения марганца и никеля пробу анализируемого раствора объемом 20,0 мл поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и довели до метки водой. Аликвоту полученного раствора объемом 15,0 мл обработали избытком раствора KCN для связывания никеля в цианидные комплексы, а затем раствор оттитровали 9,2 мл 0,02846 М раствора ЭДТА. Такую же аликвоту приготовленного раствора оттитровали 24,8 мл 0,02846 М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) марганца и никеля в анализируемом растворе.

334. Из 15,0 мл анализируемого раствора, содержащего магний и цинк, приготовили 100,0 мл раствора. К 10,0 мл полученного раствора прибавили избыток раствора KCN для связывания цинка, затем оттитровали 0,02054 М раствором ЭДТА, затратив 7,2 мл. Такую же аликвоту приготовленного раствора оттитровали 18,7 мл 0,02054 М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) магния и цинка в анализируемом растворе.

335. Пробу сточных вод, содержащих никель и алюминий, объемом 50,0 мл разбавили до 200,0 мл. Аликвоту приготовленного раствора объемом 25,0 мл обработали 40,0 мл 0,01958 М раствора ЭДТА и избыток последнего оттитровали 27,8 мл 0,01905 М раствора $Mg(NO_3)_2$. Такую же аликвоту приготовленного раствора обработали триэтаноламином для связывания алюминия и оттитровали 5,7 мл 0,01958 М раствором ЭДТА. Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) никеля и алюминия в анализируемом растворе.

336. Из навески сплава цветных металлов массой 2,4465 г после соответствующей обработки приготовили 500,0 мл раствора. Аликвоту полученного раствора объемом 20,0 мл обработали избытком KI в кислой среде для восстановления и осаждения меди в виде CuI с последующим отделением осадка. К фильтрату добавили избыток цианид- и фторид-ионов для связывания цинка и алюминия в прочные цианидные и фторидные комплексы, а затем оттитровали свинец, затратив 3,2 мл 0,01863 М раствора ЭДТА. После обработки полученного раствора раствором формалина, приводящей к разрушению цианидных комплексов цинка, цинк оттитровали 8,1 мл 0,05863 М раствора ЭДТА в щелочной среде. Определить массовые доли (%) цинка и свинца в сплаве.

337. Из навески латуни массой 2,3547 г после соответствующей обработки приготовили 200,0 мл раствора. На титрование аликвоты объемом 10,0 мл израсходовали 35,4 мл 0,05146 М раствора ЭДТА. Другую аликвоту объемом 10,0 мл обработали избытком цианид-ионов для связывания Zn^{2+} и Ni^{2+} и оттитровали Cu^{2+} 26,8 мл 0,05146 М раствора ЭДТА. Для разрушения цианидных комплексов цинка раствор обработали формальдегидом и оттитровали 3,6 мл 0,05146 М раствора ЭДТА. Определить массовые доли (%) цинка никеля и меди в латуни.

338. Навеску алюминиевого сплава массой 0,6123 г после соответствующей обработки растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 20,0 мл оттитровали 15,8 мл 0,05023 М раствора ЭДТА в среде ацетатного буфера. К такой же аликвоте добавили избыток раствора NaF для связывания алюминия и оттитровали 4,1 мл 0,01604 М ЭДТА в среде аммиачного буфера. Определить массовую долю (%) магния и алюминия в сплаве.

339. Раствор, содержащий марганец и никель объемом 25,0 мл, разбавили до 500,0 мл дистиллированной водой. Аликвоту объемом 10,0 мл оттитровали 24,1 мл 0,02164 М ЭДТА. Такую же аликвоту раствора обработали окислителем для перевода Mn^{2+} в MnO_4^- , затем после удаления избытка окислителя оттитровали 2,8 мл 0,02164 М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) никеля и марганца в анализируемом растворе.

340. Навеску медного сплава массой 0,9455 г перевели в раствор объемом 200,0 мл. В аликвоте полученного раствора объемом 25,0 мл после соответствующей маскировки меди и других мешающих элементов оттитровали марганец, израсходовав 3,4 мл 0,02000 М ЭДТА. Аликвоту объемом 10,0 мл обработали окислителем для маскировки Mn^{2+} в виде MnO_4^- . Затем оттитровали медь, израсходовав 12,2 мл 0,05000 М ЭДТА. Определить массовую долю марганца и меди (%) в медном сплаве.

341. Навеску технического образца хлорида стронция 11,1234 г растворили в 200,0 мл мерной колбе. 15,0 мл полученного раствора разбавили в мерной колбе объемом 50,0 мл. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора израсходовано 12,5 мл 0,05000 М раствора ЭДТА. Найти массовую долю (%) $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ в исследуемом образце.

342. Из навески сплава цветных металлов массой 28,8507 г после соответствующей обработки получили 250,0 мл раствора.

Аликвоту этого раствора объемом 25,0 мл оттитровали 24,8 мл 0,05000 М раствора ЭДТА. Такую же аликвоту раствора обработали сульфатом натрия для полного осаждения свинца, осадок отделили, а фильтрат оттитровали 23,2 мл 0,05000 М раствора ЭДТА. Какова массовая доля (%) свинца в сплаве?

343. Для определения железа в сточных водах в пробе объемом 500,0 мл определяемый компонент окислили до Fe^{3+} , осадили аммиаком в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, осадок отфильтровали и растворили в кислоте. На титрование полученного раствора в присутствии сульфосалициловой кислоты израсходовали 5,2 мл 0,02605 М ЭДТА. Определить массовую концентрацию (мг/л) железа(III) в воде.

344. Навеску цветного сплава, содержащего висмут массой 0,8434 г, растворили и после отделения мешающих ионов объем раствора довели до 250,0 мл. Аликвоту 20,0 мл оттитровали 3,5 мл раствора ЭДТА с титром $T = 0,003608$ г/мл в присутствии пирока-техинового фиолетового. Вычислить массовую долю (%) висмута в сплаве.

345. Навеску флюорита массой 0,3923 г после соответствующей обработки перевели в раствор объемом 250,0 мл. Аликвоту раствора объемом 20,0 мл оттитровали 7,6 мл 0,05020 М ЭДТА в присутствии индигокармина в щелочной среде. Вычислить массовую долю (%) Са в флюорите.

346. 20,0 мл раствора, содержащего алюминий, разбавили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К аликвоте объемом 10,0 мл прибавили 20,0 мл 0,05223 М ЭДТА и ацетатный буфер. Затем избыток ЭДТА оттитровали 7,8 мл 0,04865 М раствора ZnSO_4 . Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) алюминия в анализируемом растворе.

347. В мерной колбе емкостью 100,0 мл растворили 0,2557 г $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. К 15,0 мл раствора прибавили 25,0 мл 0,01082 М ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА израсходовали 11,8 мл 0,01135 М ZnSO_4 . Установить формулу кристаллогидрата($\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

348. В мерной колбе емкостью 100,0 мл растворили 1,1236 г $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. К аликвоте полученного раствора объемом 10,0 мл добавили избыток соли кальция и осадили оксалат-ионы в виде CaC_2O_4 . Осадок отделили, промыли и растворили в небольшом количестве соляной кислоты. Затем полученный раствор пропустили через колонку с анионитом для удаления оксалат-ионов и элюат оттитровали в присутствии аммиачного буфера 12,0 мл

раствора 0,05082 М ЭДТА. Установить формулу кристаллогидрата ($K_2C_2O_4 \cdot nH_2O$).

349. 50,0 мл раствора $NiCl_2$ разбавили в колбе до 250,0 мл. К 10,0 мл этого раствора прибавлено 20,0 мл 0,02500 М ЭДТА, избыток которого оттитрован 8,7 мл 0,02432 М раствора сульфата магния. Рассчитать массовую концентрацию (г/л) никеля в исследуемом растворе.

350. Из навески цинковой руды, содержащей около 5,0% цинка, приготовлен раствор, который был оттитрован 24,2 мл раствора ЭДТА с титром $T = 0,008668$ г/мл. Рассчитайте массу навески цинковой руды, необходимую для проведения анализа (г).

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Последние цифры шифра	№ варианта	Задания к контрольной работе № 1	Задания к контрольной работе № 2
01 или 51	1	1, 51, 101, 151, 201, 251	1, 51, 101, 171, 201, 276, 311
02 или 52	2	2, 52, 102, 152, 202, 252	2, 52, 102, 172, 202, 277, 312
03 или 53	3	3, 53, 103, 153, 203, 253	3, 53, 103, 173, 203, 278, 313
04 или 54	4	4, 54, 104, 154, 204, 254	4, 54, 104, 174, 204, 279, 314
05 или 55	5	5, 55, 105, 155, 205, 255	5, 53, 105, 175, 205, 280, 315
06 или 56	6	6, 56, 106, 156, 206, 256	6, 56, 106, 176, 206, 281, 316
07 или 57	7	7, 57, 107, 157, 207, 257	7, 57, 107, 177, 207, 282, 317
08 или 58	8	8, 58, 108, 158, 208, 258	8, 58, 108, 178, 208, 283, 318
09 или 59	9	9, 59, 109, 159, 209, 259	9, 59, 109, 179, 209, 284, 319
10 или 60	10	10, 60, 110, 160, 210, 260	10, 60, 110, 180, 210, 285, 320
11 или 61	11	11, 61, 111, 161, 211, 261	11, 61, 111, 181, 211, 286, 321
12 или 62	12	12, 62, 112, 162, 212, 262	12, 62, 112, 182, 212, 287, 322
13 или 63	13	13, 63, 113, 163, 213, 263	13, 63, 113, 183, 213, 288, 323
14 или 64	14	14, 64, 114, 164, 214, 264	14, 64, 114, 184, 214, 289, 324
15 или 65	15	15, 65, 115, 165, 215, 265	15, 65, 115, 185, 215, 290, 325
16 или 66	16	16, 66, 116, 166, 216, 266	15, 66, 116, 186, 216, 291, 326
17 или 67	17	17, 67, 117, 167, 217, 267	17, 67, 117, 187, 217, 292, 327
18 или 68	18	18, 68, 118, 168, 218, 268	18, 68, 118, 188, 218, 293, 328
19 или 69	19	19, 69, 119, 169, 219, 269	19, 69, 119, 189, 219, 294, 329
20 или 70	20	20, 70, 120, 170, 220, 270	20, 70, 120, 190, 220, 295, 330
21 или 71	21	21, 71, 121, 171, 221, 271	21, 71, 121, 191, 221, 296, 331
22 или 72	22	22, 72, 122, 172, 222, 272	22, 72, 122, 192, 222, 297, 332
23 или 73	23	23, 73, 123, 173, 223, 273	23, 73, 123, 193, 223, 298, 333
24 или 74	24	24, 74, 124, 174, 224, 274	24, 74, 124, 194, 224, 299, 334
25 или 75	25	25, 75, 125, 175, 225, 275	25, 75, 125, 195, 225, 300, 335
26 или 76	26	26, 76, 126, 176, 226, 276	26, 76, 126, 196, 226, 251, 336
27 или 77	27	27, 77, 127, 177, 227, 277	27, 77, 127, 197, 227, 252, 337
28 или 78	28	28, 78, 128, 178, 228, 278	28, 78, 128, 198, 228, 253, 338
29 или 79	29	29, 79, 129, 179, 229, 279	29, 79, 129, 199, 229, 254, 339
30 или 80	30	30, 80, 130, 180, 230, 280	30, 80, 130, 200, 230, 255, 340
31 или 81	31	31, 81, 131, 181, 231, 281	31, 81, 131, 151, 231, 256, 341
32 или 82	32	32, 82, 132, 182, 232, 282	32, 82, 132, 152, 232, 257, 342

Последние цифры шифра	№ варианта	Задания к контрольной работе № 1	Задания к контрольной работе № 2
33 или 83	33	33, 83, 133, 183, 233, 283	33, 83, 133, 153, 233, 258, 343
34 или 84	34	34, 84, 134, 184, 234, 284	34, 84, 134, 154, 234, 259, 344
35 или 85	35	35, 85, 135, 185, 235, 285	35, 85, 135, 155, 235, 260, 345
36 или 86	36	36, 86, 136, 186, 236, 286	36, 86, 136, 156, 236, 261, 346
37 или 87	37	37, 87, 137, 187, 237, 287	37, 87, 137, 157, 237, 262, 347
38 или 88	38	38, 88, 138, 188, 238, 288	38, 88, 138, 158, 238, 263, 348
39 или 89	39	39, 89, 139, 189, 239, 289	39, 89, 139, 159, 239, 264, 349
40 или 90	40	40, 90, 140, 190, 240, 290	40, 90, 140, 160, 240, 265, 350
41 или 91	41	41, 91, 141, 191, 241, 291	41, 91, 141, 161, 241, 266, 301
42 или 92	42	42, 92, 142, 192, 242, 292	42, 92, 142, 162, 242, 267, 302
43 или 93	43	43, 93, 143, 193, 243, 293	43, 93, 143, 163, 243, 268, 303
44 или 94	44	44, 94, 144, 194, 244, 294	44, 94, 144, 164, 244, 269, 304
45 или 95	45	45, 95, 145, 195, 245, 295	45, 95, 145, 165, 245, 270, 305
46 или 96	46	46, 96, 146, 196, 246, 296	46, 96, 146, 166, 246, 271, 306
47 или 97	47	47, 97, 147, 197, 247, 297	47, 97, 147, 167, 247, 272, 307
48 или 98	48	48, 98, 148, 198, 248, 298	48, 98, 148, 168, 248, 273, 308
49 или 99	49	49, 99, 149, 199, 249, 299	49, 99, 149, 169, 249, 274, 309
50 или 100	50	50, 100, 150, 200, 250, 300	50, 100, 150, 170, 250, 275, 310

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
2. Соколовский, А. Е. Аналитическая химия. Справочные материалы: учеб.-метод. пособие / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2005. – 80 с.
3. Крешков, А. П. Основы аналитической химии: в 3 кн. – М.: Химия, 1976. – Кн. 1. – 472 с.; Кн. 2. – 480 с.
4. Радион, Е. В. Химические методы разделения и обнаружения: учеб. пособие / Е. В. Радион, Н. А. Коваленко. – Минск: БГТУ, 2004. – 52 с.
5. Пилипенко, А. Т. Аналитическая химия: в 2 т. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 846 с.
6. Васильев, В. П. Аналитическая химия: в 2 кн. / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа. – 368 с.
7. Коваленко, Н. А. Количественный химический анализ: учеб. пособие / Н. А. Коваленко, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2004. – 67 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.....	4
ПРОГРАММА КУРСА «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» ДЛЯ СТУДЕНТОВ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ	5
Контрольная работа № 1. ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	11
1. Основные типы химических реакций используемых в аналитической химии	11
1.1. Равновесие в системе осадок – раствор	11
1.1.1. Примеры решения задач	12
1.1.2. Контрольные задания	17
1.2. Кислотно-основное равновесие	20
1.2.1. Примеры решения задач	21
1.2.2. Контрольные задания	25
1.3. Окислительно-восстановительное равновесие	27
1.3.1. Примеры решения задач	28
1.3.2. Контрольные задания	31
1.4. Реакции комплексообразования	33
1.4.1. Примеры решения задач	33
1.4.2. Контрольные задания	34
2. Метрологические основы аналитической химии	37
2.1. Примеры решения задач	43
2.2. Контрольные задания	49
3. Введение в качественный анализ	54
3.1. Примеры решения задач	54
3.2. Контрольные задания	59

Контрольная работа № 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	61
1. Гравиметрический метод анализа	61
1.1. Расчет количества осадителя	61
1.1.1. Примеры решения задач	62
1.1.2. Контрольные задания	63
1.2. Расчет результатов анализа	66
1.2.1. Примеры решения задач	66
1.2.2. Контрольные задания	67
2. Титриметрические методы анализа	70
2.1. Построение кривых титрования	70
2.1.1. Примеры решения задач	70
2.1.2. Контрольные задания	81
2.2. Расчеты, связанные с приготовлением стандартных растворов	83
2.3. Расчеты результатов титриметрического анализа	85
2.3.1. Метод кислотно-основного титрования	85
2.3.1.1. Примеры решения задач	85
2.3.1.2. Контрольные задания	88
2.3.2. Метод окислительно-восстановительного титрования	95
2.3.2.1. Примеры решения задач	95
2.3.2.2. Контрольные задания	97
2.3.3. Метод комплексонометрического титрования	104
2.3.3.1. Примеры решения задач	104
2.3.3.2. Контрольные задания	106
ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ	116
ЛИТЕРАТУРА	118

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С о с т а в и т е л и:
Соколовский Александр Евгеньевич
Коваленко Наталья Александровна
Супиченко Галина Николаевна

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 30.05.2012. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7,0. Уч.-изд. л. 7,3.
Тираж 300 экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛП № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.