

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Методические указания к выполнению самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов направления подготовки 19.03.03 Продукты питания животного происхождения

Курск 2022

УДК 543.08: 543.21: 543.24
Составитель: Л.С. Агеева

Рецензент
Кандидат химических наук, доцент Н.В. Кувардин

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа
методические указания к выполнению самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов направления подготовки 19.03.03 Продукты питания животного происхождения / Юго-Зап. гос. ун-т. сост.: Л.С. Агеева, Курск, 2022. 56 с.

Методические указания соответствуют требованиям программы дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». Предназначены для студентов, обучающихся по направлению подготовки 19.03.03 Продукты питания животного происхождения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать Формат 60x84 1/16
Усл. печ. л. 3,25. Уч.-изд. л. 2,95.
Тираж 100 экз. Заказ 918 Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 04.03.2022 12:13:49
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c1ea9b57a69915a444851f6a5668089

ВВЕДЕНИЕ

Высокий уровень знаний, академическая и социальная мобильность, профессионализм специалистов, готовность к самообразованию и самосовершенствованию – требование сегодняшнего дня. В связи с этим меняются подходы к планированию, организации учебно-воспитательной работы, в том числе и самостоятельной работы студентов.

Прежде всего, это касается изменения характера и содержания учебного процесса, переноса акцента на самостоятельный вид деятельности, который является не просто самоцелью, а средством достижения глубоких и прочных знаний, инструментом формирования у студентов активности и самостоятельности.

Цель методических рекомендаций - повышение эффективности учебного процесса, в том числе самостоятельной работы, в которой студент становится активным субъектом обучения, что означает:

- способность занимать в обучении активную позицию;
- готовность мобилизовать интеллектуальные и волевые усилия для достижения учебных целей;
- умение проектировать, планировать и прогнозировать учебную деятельность;
- привычку инициировать свою познавательную деятельность на основе внутренней положительной мотивации;
- осознание своих потенциальных учебных возможностей и психологическую готовность составить программу действий по саморазвитию.

Настоящие методические указания по выполнению самостоятельной работы студентов предназначены для углубленного изучения дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» в аудиторное и внеаудиторное время.

1 Метрологические основы химического анализа

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

1.1 Основные теоретические положения для расчетов

Значащие цифры и правила округления

Экспериментальные данные и результаты расчетов в химическом анализе принято выражать только *значащими цифрами*. Значащими называют все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных, т.е. все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры.

Для оценки недостоверности результатов аналитических определений необходимо учитывать реальные возможности используемого метода или методики. В качестве статистических критериев может служить, например, стандартное отклонение или доверительный интервал. В случае отсутствия таких сведений недостоверность принимают равной +1 в последней значащей цифре.

Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, округление проводят в сторону ближайшего четного числа. Например, число 10.245 следует округлить до 10.24, а число 10.255 – до 10.26. Рекомендуются округлять конечный результат после выполнения всех арифметических действий.

Ноль в числах может быть значимым и незначимым. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0.005 содержит лишь одну значащую цифру. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0.306 три значащие цифры. Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. Например, в числе 4000.0 пять значащих цифр. Нули в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины. Например, в числе 500 значащих цифр может быть: одна (5), две (5 и 0), три (5, 0 и 0). Чтобы избежать неопределенности, рекомендуется в таких случаях

представить число в нормальном виде, т.е. в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, $n \cdot 10^n$. Например, если в числе 500 одна значащая цифра, его следует изобразить как $5 \cdot 10^2$, если две значащие цифры – $5.0 \cdot 10^2$, если три значащие цифры – $5.00 \cdot 10^2$.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим числом десятичных знаков. Например, при сложении чисел 28.3; 5 и 0.46 значимость определяется недостоверностью числа 5 и, следовательно, сумму чисел 33.76 следует округлить до 34.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, при сложении чисел $2 \cdot 10^{-4}$, $6.00 \cdot 10^{-2}$ и $2.5 \cdot 10^{-3}$ их надо представить следующим образом: $0.02 \cdot 10^{-2}$, $6.00 \cdot 10^{-2}$ и $0.25 \cdot 10^{-2}$. Используя правило значимости суммы чисел, получаем $6.27 \cdot 10^{-2}$, так как значимость суммы определяется значимостью числа $6.00 \cdot 10^{-2}$, имеющего наименьшее число десятичных знаков.

Умножение и деление. Для оценки значимости произведения (или частного) обычно пользуются следующим правилом: значимость произведения (или частного) определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, перемножение чисел 2.7 и 3.45 дает произведение, содержащее две значащие цифры – 9.3.

Более строгий подход основан на сравнении относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная недостоверность равна отношению абсолютной недостоверности числа к самому числу. Относительная недостоверность произведения (или частного) равна сумме относительных недостоверностей сомножителей. Например, надо найти частное 108:96.15. Относительные недостоверности составляют (приблизленно): $1:108 = 1 \cdot 10^{-2}$ и $0.01:96.15 = 1 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, относительная недостоверность частного составляет $0.01 + 0.0001 = 1 \cdot 10^{-2}$. При делении чисел с помощью калькулятора получаем число 1.1232..., которое следует округлить до 1.12, поскольку недостоверна вторая цифра после запятой.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число

раз, равное степени. Например, при возведении в квадрат она удваивается.

Извлечение квадратного корня. Относительная недостоверность результата извлечения корня вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, $\sqrt{2}=1.414$, относительные недостоверности числа 2.00 и результата извлечения корня равны $1 \cdot 10^{-2}$ и 0.005 соответственно, следовательно, неопределенность заключена в третьем знаке после запятой.

Логарифмирование. При логарифмировании число значащих цифр в мантиссе равно числу цифр, которое содержал нестепенной член числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, так как они указывают лишь на порядок логарифмируемого числа. Например, $\lg 0.1 \cdot 10^{-2} = -3.0$; $\lg 0.10 \cdot 10^{-2} = -3.00$; $\lg 0.1 = -1.0$. Абсолютная недостоверность логарифма примерно в 2.5 раза меньше относительной недостоверности числа под логарифмом. Например, если логарифм известен с точностью $1 \cdot 10^{-3}$, относительная погрешность логарифмируемой величины не менее чем $2.5 \cdot 10^{-3}$. При вычислении антилогарифмов число значащих цифр уменьшается; например, $\text{antlg} 10.23 = 1.7 \cdot 10^{10}$.

1.2 Обработка результатов измерений

При определении каких-либо компонентов (например, хрома, марганца, молибдена или пестицидов) в конкретных объектах (сталь, почвы, природные воды и т. д.) необходимо оценить надежность и точность проведения химического анализа. Это часто бывает не менее важной и трудной задачей, чем осуществление самого определения.

Под измеренной величиной в химическом анализе понимают как количество компонента, так и аналитический сигнал, т. е. физическую величину, функционально связанную с содержанием компонента (например, интенсивность излучения или величина окислительно-восстановительного потенциала).

Когда говорят о точности химического анализа, о точном методе или точной методике, о более или менее точной стадии определения, то имеют в виду собирательное понятие,

включающее две количественные характеристики – правильность и воспроизводимость.

Воспроизводимость характеризует рассеяние единичных результатов относительно среднего, степень близости друг к другу результатов единичных определений. В отдельных случаях наряду с термином «воспроизводимость» пользуются термином «сходимость». При этом под «сходимостью» понимают рассеяние результатов параллельных определений, т. е. проводимых в одно и то же время, в идентичных условиях, а под «воспроизводимостью» – рассеяние результатов химического анализа, полученных в разных лабораториях, в разное время и т. д.

Правильность характеризует отклонение полученного результата анализа от истинного значения измеряемой величины или близость к нулю систематической погрешности.

Отклонение результата анализа (среднего значения из n определений) от истинного содержания определяемого компонента называют погрешностью определения. Понятие «погрешность» – довольно сложное. В силу этого существует несколько подходов к классификации погрешностей.

Классификация погрешностей. По способу вычисления погрешности можно подразделить на абсолютные и относительные.

Абсолютная погрешность равна разности между средним из измеренных значений величины (x_{cp}) и истинным значением ($x_{ист}$) этой величины:

В отдельных случаях можно рассчитывать погрешности единичных определений: $D = x_i - x_{ист}$. В зависимости от знака абсолютные погрешности могут быть поделены на положительные и отрицательные.

Относительная погрешность может быть выражена в долях или процентах:

$D_{отн} = D/x_{ист}$ или $D_{отн}, \% = 100 \cdot D/x_{ист}$. Относительная погрешность обычно берется по модулю.

Чаще всего погрешности классифицируют по характеру причин, их вызывающих. При этом погрешности делят на систематические и случайные. Обычно при такой классификации выделяют также промахи (или грубые погрешности).

К *систематическим погрешностям* относят погрешности, вызываемые постоянно действующей причиной, постоянные во всех измерениях или меняющиеся по постоянно действующему закону. Они могут быть выявлены и устранены.

К *случайным* – погрешности, хаотически меняющиеся от измерения к измерению, причины которых достоверно неизвестны. Их величины могут быть оценены с применением методов математической статистики.

Промах – это резко искажающая результат анализа и обычно легко обнаруживаемая погрешность, вызванная, как правило, небрежностью или некомпетентностью химика-аналитика.

Деление погрешностей на систематические и случайные в известной мере условно. Систематические погрешности одной выборки результатов при рассмотрении большого числа данных могут переходить в случайные. Например, систематическая погрешность, обусловленная неправильными показаниями прибора (сбита шкала), при измерении аналитического сигнала в разных лабораториях и на разных приборах (на каждом из которых шкала сбита по-своему) переходит в случайную.

Можно классифицировать погрешности по источникам их происхождения. Поскольку источников погрешностей чрезвычайно много, то и классификация по источникам не может быть однозначной. Можно привести некоторые примеры такой классификации. Это могут быть погрешности метода как такового, инструментальные погрешности, погрешности методики анализа, вносимые на его стадиях, предшествующих измерению.

После того как систематическая погрешность выявлена одним из описанных в литературе способов, она должна быть оценена и устранена. Численно оценить величину систематической погрешности можно лишь с точностью, лимитируемой случайными погрешностями анализа.

Если при выявлении и оценивании систематических погрешностей исследователь может оценить погрешности отдельных стадий и операций, то, пользуясь законами сложения погрешностей, он может вычислить значение общей погрешности результата анализа.

Обработка результатов химического анализа методами математической статистики. К началу обработки систематические погрешности должны быть выявлены и устранены или переведены в разряд случайных. Данные анализа при этом являются случайными величинами с определенным распределением вероятности.

Перед обработкой данных с применением методов математической статистики необходимо выявить промахи и исключить их из числа рассматриваемых результатов. Заметим, что единственным и вполне надежным методом выявления промахов является детальное рассмотрение условий эксперимента, позволяющее исключить те наблюдения, при которых были нарушены стандартные условия методики. Тем не менее, существует и ряд статистических способов выявления промахов. Одним из наиболее простых является метод с применением Q-критерия.

Суть этого метода заключается в следующем. Рассчитывают величину $Q_{\text{эксп}}$, равную отношению разности выпадающего и ближайшего к нему результата к размаху варьирования (размах варьирования – разность наибольшего и наименьшего из результатов выборочной совокупности). Полученное значение сравнивают с критическим значением $Q_{\text{крит}}$ при доверительной вероятности 0.95. Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$, выпадающий результат является промахом и его отбрасывают. Если $Q_{\text{эксп}} \leq Q_{\text{крит}}$, то результат не отбрасывают.

Пример. При определении фосфора в листьях спектрофотометрическим методом были получены следующие результаты (мкг/кг): 3.4; 3.7; 3.5; 3.6; 4.2; 3.5. Следует ли исключить величину 4,2?

Решение. Рассчитываем значение $Q_{\text{эксп}} = (4.2-3.7)/(4.2-3.4) = 0.5/0.8 = 0.62$.

Поскольку $Q_{\text{крит}} = 0.56$ и $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$ ($0.62 > 0.56$), то результат следует исключить.

После исключения промаха оставшиеся данные выборочной совокупности можно обработать с применением методов математической статистики.

Одной из основных задач аналитика при оценке случайных погрешностей химического анализа является нахождение

функции распределения, которой описываются экспериментальные данные.

Прежде чем рассматривать оценку случайных погрешностей, остановимся на двух понятиях: генеральная совокупность и выборочная совокупность.

Генеральная совокупность – гипотетическая совокупность всех мыслимых результатов (от $+\infty$ до $-\infty$).

Выборочная совокупность (выборка) – реальное число n результатов, которое имеет исследователь.

Под генеральной совокупностью результатов химического анализа следует понимать все мыслимые результаты, которые могли бы быть получены при анализе одного и того же объекта различными методами, на различных приборах, разными аналитиками. Обычно при проведении анализа одного и того же объекта имеем 3 - 7 результатов (выборочная совокупность).

Вопрос о близости параметров выборочной совокупности и параметров генеральной совокупности связан с объемом выборки и функцией распределения случайных величин. Как правило, для результатов химического анализа при $n > 20-30$ (и тем более при $n > 50-100$) с достаточной степенью надежности можно считать, что выборка представляет собой генеральную совокупность.

Многочисленными исследованиями показано, что данные большинства аналитических определений подчиняются *закону нормального распределения* (распределения Гаусса).

Математическое ожидание (μ) для непрерывной случайной величины представляет собой тот предел, к которому стремится среднее \bar{x} при неограниченном увеличении объема выборки. Таким образом, математическое ожидание является как бы средним значением для всей генеральной совокупности в целом, почему и называется иногда генеральным средним. При отсутствии систематических погрешностей математическое ожидание равно истинному значению $x_{\text{ист}}$.

Дисперсия (σ^2) характеризует рассеяние случайной величины относительно своего математического ожидания и определяется как математическое ожидание квадратов отклонений x от μ .

Положительное значение корня квадратного из дисперсии (σ) называют *стандартным отклонением* и также используют для ха-

рактеристики рассеяния случайной величины x относительно генерального среднего μ .

При обработке результатов многократного химического анализа и сопутствующих им случайных погрешностей принято проводить два статистических параметра – ширину доверительного интервала, внутри которого могут лежать результаты анализа, и доверительную вероятность того, что они попадают в этот интервал.

Пользуясь табличными значениями функции Лапласа, можно показать, что значения вероятности того, что случайная погрешность при многократном химическом анализе, т.е. для генеральной совокупности результатов анализа, не превышает $\pm\sigma$, $\pm 2\sigma$, $\pm 3\sigma$ равна, соответственно, 0.6826 (68.26 %), 0.9544 (95.44 %) и 0.9973 (99.73 %).

Нормальный закон распределения неприменим для обработки малого числа измерений выборочной совокупности (обычно 3-7) – даже если генеральная совокупность в целом распределена нормально. Для малых выборок вместо нормального распределения используют *распределение Стьюдента (t-распределение)*, которое связывает между собой три основные характеристики выборочной совокупности: ширину доверительного интервала, соответствующую ему вероятность и объем выборочной совокупности.

Прежде, чем рассматривать распределение Стьюдента и его применение для обработки данных химического анализа, остановимся на некоторых основных характеристиках выборочной совокупности.

Для выборки из и результатов рассчитывают *среднее*:

$$x_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

и дисперсию, характеризующую рассеяние результатов относительно среднего:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{ср}})^2}{n - 1}$$

В пределе, при $n \rightarrow \infty$, среднее $x_{\text{ср}}$ стремится к математическому ожиданию генеральной совокупности μ (генеральному среднему), а

дисперсия V – к дисперсии генеральной совокупности σ^2 (генеральной дисперсии).

Число, равное $(n-1)$, представляет собой число степеней свободы (f), т. е. число независимых данных в выборочной совокупности минус число связей между ними $f = n-1$.

Для характеристики рассеяния результатов в выборочной совокупности используют также стандартное отклонение: $s = \sqrt{V}$ и относительное стандартное отклонение – $s_r = s/x_{cp}$.

Все три величины – дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение – характеризуют воспроизводимость результатов химического анализа.

Использование дисперсии не очень удобно, поскольку она имеет размерность квадрата измеряемой величины x . Стандартное отклонение имеет ту же размерность, что и x . Чаще других характеристик воспроизводимости используют относительное стандартное отклонение s_r , являющееся безразмерной величиной.

При обработке данных исследователя интересует также интервал, в который при имеющейся выборке в n результатов с заданной вероятностью попадает результат химического анализа.

При обработке небольших ($n < 20$) выборок из нормально распределенной генеральной совокупности следует использовать t -распределение, т. е. распределение нормированной случайной величины.

Этот интервал можно рассчитать, пользуясь выражением:

$$\delta = \pm \frac{t_{p,f} s}{\sqrt{n}}$$

где s – стандартное отклонение измеряемой величины, рассчитанное для выборочной совокупности из n данных, а $f = n-1$. Доверительную вероятность P обычно принимают равной 0.95, хотя в зависимости от характера решаемой задачи ее можно полагать равной 0.90, 0.99 или какой-либо другой величине.

Доверительный интервал характеризует как воспроизводимость результатов химического анализа, так и, если известно истинное значение $x_{ист}$, их правильность.

Случайная величина, которая оценивается с применением t -распределения, может иметь самую разнообразную природу. Это может быть содержание определяемого компонента, величина

аналитического сигнала, случайная погрешность определяемой величины и т. п.

Сравнение дисперсий и средних. С применением методов математической статистики можно не только оценивать результаты и случайные погрешности единичной серии результатов химического анализа, но и проводить *сравнение данных*. Так, часто возникает необходимость *сравнения дисперсий и средних* двух выборочных совокупностей. Это могут быть результаты анализа одного и того же объекта, полученные двумя разными методами, в двух разных лабораториях, различными аналитиками и т. д.

Сравнение двух дисперсий проводится при помощи F-распределения (распределения Фишера). Если мы имеем две выборочные совокупности с дисперсиями V_x и V_z и числами степеней свободы $f_1=n_1-1$ $f_2=n_2-1$, соответственно, то рассчитываем значение $F_{эксп}$ равно отношению большей дисперсии к меньшей: $F_{эксп} = V_x / V_z$ (при $V_x > V_z$).

Полученный результат сравнивают со значением F-распределения при числах степеней свободы f_1, f_2 . Если $F_{эксп} > F_{крит}$ при выбранной доверительной вероятности (обычно 0.95 или 0.99, что соответствует уровню значимости $p = 0.05$ или 0.01, соответственно), то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности различаются по воспроизводимости. Если $F_{эксп} \leq F_{крит}$ то различие в дисперсиях имеет случайный характер, и обе они – V_x и V_z – приближенные оценки одной и той же, общей для обеих выборок, дисперсии σ^2 генеральной совокупности.

Если расхождение между дисперсиями незначимо, возможно сравнивать средние x и z двух выборочных совокупностей, т.е. выяснить, есть ли статистически значимая разница между результатами анализов, представленных этими сериями. Для решения поставленной задачи используют t-распределение. Предварительно рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий:

$$s^2 = \frac{f_1 V_x + f_2 V_z}{f_1 + f_2},$$

а затем величину

$$t_{эксп} = \left| \frac{x - z}{\sqrt{s^2}} \right| \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Значение $t_{\text{эксн}}$ сравнивают с $t_{\text{крит}}$ при числе степеней свободы $f=f_1+f_2 = n_1 + n_2 - 2$ и выбранной доверительной вероятности (для этого случая чаще берут $P=0.99$). Если при этом $t_{\text{эксн}} > t_{\text{крит}}$, то расхождение между x и z значимо и выборки не принадлежат одной и той же генеральной совокупности. Если $t_{\text{эксн}} \leq t_{\text{крит}}$, то расхождение между средними незначимо, т. е. выборки принадлежат одной и той же генеральной совокупности и, следовательно, данные обеих серий можно объединить и рассматривать их как одну выборочную совокупность из $(n_1 + n_2)$ результатов.

1.3 Построение градуировочного графика

Химический анализ – сложный многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта: выбор метода анализа, отбор пробы, подготовка пробы к анализу, проведение измерения, обработка результатов измерений. После отбора и подготовки пробы наступает стадия анализа, на которой определяют количество компонента. Для этого измеряют аналитический сигнал – физическую величину, функционально связанную с содержанием компонента. При определении количества компонента измеряется величина аналитического сигнала: масса осадка, сила тока, интенсивность линии спектра и т.д. Затем рассчитывают содержание компонента с использованием функциональной зависимости аналитический сигнал – содержание, которую в общем виде можно представить как $y=f(c)$. Эта зависимость устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Для определения неизвестного количества (или концентрации) определяемого компонента используют один из трех методов: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок. Другие способы определения, как правило, являются модификацией этих трех методов.

Наиболее часто используют *метод градуировочного графика*. При этом строят график в координатах аналитический сигнал – содержание (или концентрация) компонента с использованием образцов сравнения, т.е. образцов с различным и точно известным содержанием определяемого компонента.

Измерив величину аналитического сигнала анализируемой пробы, находят неизвестное содержание определяемого компонента по градуировочному графику. Аналитический сигнал в данном случае может быть любой физической величиной (оптическая плотность, сила тока, ЭДС и т. д.), функционально связанной с содержанием (выраженным также в разных, подходящих для данного случая, единицах).

Может быть построен график как для линейной, так и для нелинейной функции аналитический сигнал – содержание компонента. Для построения градуировочного графика, наилучшим образом удовлетворяющего экспериментальным данным, обычно используют *метод наименьших квадратов (МНК)*. Для построения нелинейного градуировочного графика требуется большее число экспериментальных данных и результат определения бывает, как правило, менее точным.

В химическом анализе чаще всего используют прямолинейные градуировочные графики, построенные для определенного *диапазона определяемых содержаний*, т.е. в области значений определяемых содержаний, предусмотренных данной методикой. Уравнение прямой можно записать в виде $y=a+bx$. Если мы имеем m экспериментальных точек, то, используя постулат МНК, можем найти параметры прямой a и b , наилучшим образом удовлетворяющие экспериментальным данным (суммирование ведется по i от 1 до m):

$$a = \frac{\sum_i^m y_i \sum_i^m x_i^2 - \sum_i^m x_i \sum_i^m x_i y_i}{m \sum_i^m x_i^2 - (\sum_i^m x_i)^2}$$

$$b = \frac{m \sum_i^m x_i y_i - \sum_i^m x_i \sum_i^m y_i}{m \sum_i^m x_i^2 - (\sum_i^m x_i)^2}$$

Для градуировочной прямой, проходящей через начало координат и описываемой уравнением $Y = bx$, МНК дает значение:

$$b = \frac{\sum_i^m x_i y_i}{\sum_i^m x_i^2}$$

Можно рассчитать доверительные интервалы для параметров a и b градуировочного графика $Y=a+bx$, полученного с применением

МНК. Дисперсия, характеризующая рассеяние экспериментальных значений y_i относительно рассчитанной прямой $Y=a+bx$, определяется выражением:

$$V_0 = \frac{\sum_i^m (y_i - Y)_i^2}{m - 2}$$

где m – число образцов сравнения, использованных для построения градуировочного графика.

Величину $\sum_i^m (y_i - Y)_i^2$ можно рассчитать по формуле:

$$\sum_i^m (y_i - Y)_i^2 = \sum_i^m y_i^2 - a \sum_i^m y_i - b \sum_i^m x_i y_i$$

Дисперсии параметров a и b равны:

$$V_a = V_0 \frac{\sum_i^m x_i^2}{m \sum_i^m x_i^2 - (\sum_i^m x_i)^2}$$

$$V_b = V_0 \frac{m}{m \sum_i^m x_i^2 - (\sum_i^m x_i)^2}$$

Из дисперсий можно рассчитать стандартные отклонения и доверительные интервалы для a и b : $a \pm s_a t_{P,f}$ и $b \pm s_b t_{P,f}$, где P – обычно принимают равным 0.95, а $f = m - 2$.

1.4 Решение типовых задач

Пример 1. При титровании аликвоты соляной кислоты раствором гидроксида натрия получена серия значений объемов титранта (мл): 5.15; 5.28; 5.12; 5.16; 5.17. Является ли величина 5.28 мл промахом?

Решение. Применим Q -критерий и найдем отношение:
 $Q_{\text{эксп}} = (5.28 - 5.17) / (5.28 - 5.12) = 0.69$. $Q_{\text{крит}} (n=5) = 0.64$.
 Поскольку $Q_{\text{крит}} > Q_{\text{эксп}}$, значение 5.28 мл является промахом.

При обнаружении промаха в любой серии данных его следует исключить, а оставшуюся серию проверить на промахи еще раз

(промах может быть не один). Проверку и исключение промахов следует выполнять всегда перед вычислением среднего.

Пример 2. Из данных, приведенных в примере 1, рассчитайте среднее значение объема титранта и его доверительный интервал. Оцените воспроизводимость значений объемов титранта.

Решение. После исключения промаха 5.28 найдем среднее, дисперсию, стандартное отклонение:

$$x_{cp} = (5.15 + 5.12 + 5.16 + 5.17) / 4 = 5.15 \text{ мл};$$

$$V = [(5.15 - 5.15)^2 + (5.16 - 5.15)^2 + (5.17 - 5.15)^2 + (5.17 - 5.15)^2] / (4 - 1) = 4.67 \cdot 10^{-4};$$

$$S = \sqrt{V} = 2.16 \cdot 10^{-2} \text{ мл.}$$

Для расчета доверительного интервала выберем доверительную вероятность $P = 0.95$. Дисперсия V имеет $f = (n - 1 = 3)$ степени свободы, коэффициент Стьюдента $t(P = 0.95; f = 3) = 4.30$. Полуширину доверительного интервала находим как $t_{P,f} s \sqrt{n} = 4.30 \cdot 2.16 \cdot 10^{-2} / 2 = 0.05 \text{ мл}$ (в этой величине оставляем значащие цифры!).

Таким образом, $x_{cp} = 5.15 \pm 0.05 \text{ мл}$ (результат округляем, оставляя в нем только значащие цифры!).

Для характеристики воспроизводимости используем относительное стандартное отклонение: $s_r = s / x_{cp} = 2.16 \cdot 10^{-2} / 5.15 = 0.004$.

Пример 3. При приготовлении раствора соли Мора были слиты 10.1 мл насыщенного раствора соли Мора, 2.55 мл концентрированной серной кислоты и 40 мл воды. Каков объем полученного раствора?

Решение. Складываем объемы всех растворов

$$40 + 10.1 + 2.55 = 52.65 \text{ мл.}$$

Наименьшее число значащих цифр после запятой имеет число 40, поэтому округляем полученную сумму до целого числа: $V = 53 \text{ мл}$.

Пример 4. Представьте в нормальном виде объем колбы вместимостью 2000 мл, если точность определения объема 10 мл.

Решение. Погрешность измерения содержится в третьей цифре числа, поэтому последний нуль незначим. Число значащих цифр равно трем, следовательно, в нормальном виде объем колбы следует записать следующим образом: $2.00 \cdot 10^3 \text{ мл}$ или 2.00 л .

Пример 5. Какова концентрация хлорид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-5}$ М хлорида натрия, $0,33 \cdot 10^{-4}$ М хлорида калия и $5,0 \cdot 10^{-6}$ М соляной кислоты?

Решение. Сначала преобразуем числа так, чтобы уравнивать показатели степеней, приведя их к наибольшему:

$$2 \cdot 10^{-5} = 0,2 \cdot 10^{-4}; 0,33 \cdot 10^{-4} = 0,33 \cdot 10^{-4}; 5,0 \cdot 10^{-6} = 0,05 \cdot 10^{-4}$$

Складываем числа: $0,2 \cdot 10^{-4} + 0,33 \cdot 10^{-4} + 0,05 \cdot 10^{-4} = 0,580 \cdot 10^{-4}$.

Число значащих цифр суммы должно определяться количеством их в числе $0,2 \cdot 10^{-4}$, имеющем наименьшее число значащих десятичных знаков. Поэтому округляем полученную сумму до первой цифры после запятой, т. е. до

$0,6 \cdot 10^{-4}$. В конечном объеме концентрация хлорид-ионов составляет:

$$0,6 \cdot 10^{-4} / 3 = 0,2 \cdot 10^{-4}.$$

Пример 6. При определении меди в сплаве йодометрическим методом на титрование аликвотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 0,2000 г в объеме 100,0 мл, израсходовано 8,53 мл 0,0100 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите содержание меди в сплаве. Мол. масса (Cu) 63,54.

Решение. Содержание меди рассчитывают по формуле:

$$(8,53 \cdot 0,0100 \cdot 63,54 \cdot 100 / 10,00 \cdot 1000 \cdot 0,2000) \cdot 100 = 27,095 \%$$

Наименьшее число значащих цифр содержится в числе 8,53, поэтому округляем результат до сотых долей процента: 27,10 %.

Пример 7. Вычислите результат и округлите его:

$$1,76 \cdot 10^{-5} (0,125 / 1,25).$$

Решение. Вычисления производим на калькуляторе или вручную: получаем $1,76 \cdot 10^{-6}$.

Вычисляем относительные недостоверности, считая абсолютные недостоверности равными ± 1 в последней значащей цифре:

$$0,01 \cdot 10^{-5} / 1,76 \cdot 10^{-5} = 0,006; 0,001 / 0,125 = 0,008; 0,01 / 1,25 = 0,008.$$

Находим сумму относительных недостоверностей: $0,006 + 0,008 + 0,008 = 0,022$. Абсолютная недостоверность результата равна: $0,022 \cdot 1,76 \cdot 10^{-6} = 0,04 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом, недостоверность в последней цифре превышает 1 и правильнее округлить результат до $1,8 \cdot 10^{-6}$.

Пример 8. Вычислите рН $6.3 \cdot 10^{-5}$ М раствора азотной кислоты.

Решение. При вычислении пользуемся таблицами четырехзначных логарифмов:

$$\text{pH} = -\lg 6.3 \cdot 10^{-5} = 5 - 0.7993 = 4.2007.$$

В нестепенном члене логарифмируемого числа содержатся две значащие цифры, поэтому округляем мантиссу до двух цифр: рН = 4.20.

Пример 9. Рассчитайте концентрацию хлорид-иона в растворе, если $\text{pCl} = 5.12$.

Решение. $C_{\text{Cl}^-} = \text{antlg } 5.12 = 7.6 \cdot 10^{-6}$ М.

Пример 10. При анализе стандартного образца стали, содержащего согласно паспорту 2.57 % хрома, получены следующие результаты (Cr, %): 2.51; 2.42; 2.57; 2.49. Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность?

Решение. Убедившись, что данная серия не содержит промахов (см. пример 1), рассчитаем величины $x_{\text{ср}}, \% = 2.498 \%$, $s = 0.0618 \%$ и доверительный интервал для найденного содержания хрома (см. пример 2): $x_{\text{ср}}, \% = 2.50 \pm 0.11$.

Паспортное содержание хрома $a = 2.57 \%$, которое можно считать истинным значением, попадает в доверительный интервал для найденного содержания. Таким образом, нет оснований говорить о наличии систематической погрешности результатов.

Пример 11. При определении цинка получены следующие результаты:

Введено Zn, мкг	Найдено, мкг
10.0	9.8; 10.3; 10.2; 9.9; 10.2
30.0	29.9; 30.6; 29.8; 30.2

Зависит ли воспроизводимость результатов определения цинка от его содержания (в указанном диапазоне)?

Решение. Для характеристики воспроизводимости используем дисперсии результатов. Имеем:

$$10 \text{ мкг Zn: } s_{r1} = 0.0216; f_1 = 4; \quad 30 \text{ мкг Zn: } s_{r2} = 0.0180; f_2 = 3.$$

Рассчитаем $F_{\text{эксп}} = 0.129/0.047 = 2.74$. Критическое значение $F_{\text{крит}}$ равно коэффициенту Фишера для заданной доверительной вероятности (выбираем $P = 0.95$) и соответствующих чисел степе-

ней свободы: 3 и 4 (первым следует число степеней свободы большей дисперсии, т. е. находящейся в числителе) $F_{крит} = F(P = 0.95; 3; 4) = 6.6$.

Поскольку $F_{эксп} < F_{крит}$ воспроизводимость результатов в указанном диапазоне содержаний следует считать одинаковой.

Пример 12. Для проверки правильности вольтамперометрической (ВА) методики определения кадмия использовали атомно-абсорбционную (АА) методику, не содержащую систематической погрешности. При анализе одного и того же объекта получены следующие результаты (нг/мл Cd):

ВА: 20.5; 22.4; 23.4; 20.8 АА: 23.5; 20.1; 19.9; 19.2; 19.0; 22.8

Содержит ли вольтамперометрическая методика систематическую погрешность?

Решение. В отличие от случая, приведенного в примере 3, содержание вещества, используемое для сравнения (в данном случае – среднее из результатов атомно-абсорбционного анализа), уже нельзя считать истинным значением, поскольку оно содержит случайную погрешность (хотя и не содержит систематической). Следует использовать критерий Стьюдента для сравнения двух средних.

Предпосылкой применения этого критерия является отсутствие значимого различия в дисперсиях обеих серий. Поэтому предварительно проверим, что значимое различие в дисперсиях обеих серий данных отсутствует. Имеем:

ВА: $x_{ср1} = 21.78$; $V_1 = 1.87$; $f = 3$; АА: $x_{ср2} = 20.75$; $V_2 = 3.68$; $f = 5$.

Для решения вопроса о наличии или отсутствии значимого различия дисперсий применяем критерий Фишера (см. пример 4):

$$F_{эксп} = 3.68/1.87 = 1.97; F_{крит} = F(P = 0.95; 5; 3) = 9.0.$$

$F_{эксп} < F_{крит}$ значимое различие в дисперсиях отсутствует, воспроизводимость обеих серий данных можно считать одинаковой. Для ее характеристики вычислим средневзвешенную дисперсию обеих серий данных:

$$s_{cp}^2 = \frac{f_1 V_x + f_2 V_z}{f_1 + f_2} = (3 \cdot 1.87 + 5 \cdot 3.68) / (3 + 5) = 3.00$$

Среднее стандартное отклонение равно: $s_{cp} = \sqrt{s_{cp}^2} = 1.73$.

Теперь находим

$$t_{эксп} = \left| \frac{x_{cp}^1 - x_{cp}^2}{s_{cp}} \right| \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{(21.78 - 21.75)}{1.73} \sqrt{\frac{24}{10}} = 0.92$$

и сравниваем ее с критическим значением $t_{крит}$, равному коэффициенту Стьюдента t ($P = 0.95$; $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2 = 8$) = 2.31. Поскольку $t_{эксп} < t_{крит}$ значимое различие в результатах двух серий анализов отсутствует, а так как известно, что вторая серия данных (результаты атомно-абсорбционного анализа) не содержит систематической погрешности, то и результаты вольтамперометрического анализа ее не содержат.

1.5 Задачи для самостоятельной работы

1. Сколько значащих цифр содержится в числах 125.4; 0.012; 904; $2 \cdot 10^{-2}$; $3.51 \cdot 10^3$; $3.00 \cdot 10^{-4}$? *Ответ:* 4; 2; 3; 1; 3; 3.
2. Сколько значащих цифр содержится в числах 325.45; 0.00015; $1.2 \cdot 10^{-11}$; $1.20 \cdot 10^{-11}$; $0.01500 \cdot 10^{-4}$; 300.0? *Ответ:* 5; 2; 2; 3; 4; 4.
3. Представьте в нормальном виде числа 10000 и 1200, если недостоверность заключена в четвертой значащей цифре. *Ответ:* $1.000 \cdot 10^4$; $1.200 \cdot 10^3$.
4. Сколько цифр нужно оставить в результате измерения силы тока 0.00576 А, если погрешность миллиамперметра $1 \cdot 10^{-6}$ А? *Ответ:* все.
5. Округлите следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 10.13; 1.145; 0.3450; 0.3455. *Ответ:* 10.1; 1.14; 0.345; 0.345.
6. Представьте в нормальном виде объем мерной колбы вместимостью 200 мл, если погрешность измерения объема 1 мл. *Ответ:* $2.00 \cdot 10^2$.
7. Сложите следующие числа и округлите результат: а) $6.75 + 0.443 + 15.28$;
б) $0.10 + 0.1 + 10$;
в) $1.153 + 2.127 + 3.150$. *Ответ:* а) 22.47; б) 10; в) 6.430.
8. Найдите разность следующих чисел и округлите результат:

- а) $9.4514 - 9.0012$;
 б) $1.1315 - 0.8355$;
 в) $10.1412 - 10.0$. *Ответ:* а) 0.4502 ; б) 0.2960 ; в) 0.1 .
9. Сложите следующие числа и округлите результат:
 а) $2.0 \cdot 10^{-5} + 1.15 \cdot 10^{-5} + 0.2 \cdot 10^{-3}$;
 б) $4.183 \cdot 10^{-2} + 3.1 \cdot 10^{-3} + 5.13 \cdot 10^{-5}$. *Ответ:* а) 0.210^{-3} ; б) $4.54 \cdot 10^{-2}$.
10. Какова концентрация бромид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов 0.105 М раствора бромида калия, $1.1 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромида кадмия и $2.03 \cdot 10^{-2}$ М НВг? *Ответ:* $0,147$ М.
11. Сколько граммов меди содержится в растворе, полученном при сливании по 0.5 л $3 \cdot 10^{-5}$ и $4.05 \cdot 10^{-4}$ М растворов сульфата меди? *Ответ:* $1.38 \cdot 10^{-2}$ г.
12. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном смешиванием трех объемов 0.1 М раствора соляной кислоты и одного объема $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора азотной кислоты? *Ответ:* 0.08 М.
13. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном при смешивании равных объемов $1.0 \cdot 10^{-2}$ М раствора гидроксида натрия и $1.03 \cdot 10^{-3}$ М раствора гидроксида калия? *Ответ:* $1.8 \cdot 10^{-12}$ М.
14. Найдите произведение следующих чисел и округлите результат: а) $5.1 \cdot 12.00$; б) $1.1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1.25$; в) $0.975 \cdot 1.0$. *Ответ:* а) 61.2 ; б) $7 \cdot 10^{-7}$; в) 0.98 .
15. Вычислите результат: а) $144:1250$; б) $1.05:97.8$; в) $1.0 \cdot 10^{-6} : 0.25 \cdot 10^{-4}$. *Ответ:* а) 0.115 ; б) 0.01 ; в) $4 \cdot 10^{-2}$.
16. Вычислите результат:
 а) $(1.12 + 0.035) - 15.2 + (0.035 - 0.01) \cdot 1.4$;
 б) $((1.145 - 1.140) \cdot 14.81) / 18.2$ *Ответ:* а) 17.6 ; б) $4 \cdot 10^{-3}$.
17. Каково содержание железа в руде, если на титрование аликвотной части 10.00 мл раствора, полученного растворением навески 1.0000 г в 200 мл, израсходовано 8.16 мл 0.05010 М раствора дихромата калия? *Ответ:* 9.13 %.
18. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, если $K_s^\circ = 1.78 \cdot 10^{-10}$? *Ответ:* $1.33 \cdot 10^{-5}$ М.
19. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра в присутствии $3.1 \cdot 10^{-3}$ М хлорида натрия (элект-

ростатическими взаимодействиями и побочными реакциями пренебречь). *Ответ:* $5.74 \cdot 10^{-8}$ М.

20. Найдите рН 0.01 М раствора азотной кислоты, $1.02 \cdot 10^{-4}$ М раствора соляной кислоты, 0.0010 М раствора гидроксида натрия.

Ответ: 2.0; 3.99; 11.00.

21. Найдите рВг в растворе, полученном при сливании равных объемов $1.01 \cdot 10^{-3}$ М раствора бромиды калия и $2.0 \cdot 10^{-2}$ М раствора НВг. *Ответ:* 1.98.

22. Найдите рН смеси равных объемов $2.01 \cdot 10^{-5}$ М раствора соляной и $1.1 \cdot 10^{-3}$ М раствора азотной кислот. *Ответ:* 3.25.

23. Найдите рН воды, если $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$. *Ответ:* 7.0.

24. Какова концентрация ионов водорода в растворе с рН 5.4?

Ответ: $4 \cdot 10^{-6}$ М.

1.6 Вопросы для самопроверки

1. Смысл понятия «точность химического анализа»? Что характеризует правильность химического анализа?

3. О чем свидетельствует близость результатов параллельных определений компонента?

4. Чем отличаются понятия «сходимость» и «воспроизводимость»?

5. Как проверить правильность результатов химического анализа?

6. Как повысить точность метода или методики?

7. Что такое «промах»?

8. Как выявить наличие «промаха»?

9. Что называют погрешностью химического анализа?

10. Перечислите основные признаки систематических погрешностей.

11. Приведите примеры источника систематических погрешностей.

12. Имеет ли знак абсолютная и относительная погрешность химического анализа?

13. Что такое «контрольный опыт»?
14. Приведите примеры систематических погрешностей, которые можно вычислить *a priori*?
15. Что должен сделать экспериментатор перед применением математической статистики для обработки данных химического анализа?
16. Что обозначают приемы «релятивизации» и «рандомизации» данных химического анализа?
17. Дайте определение генеральной и выборочной совокупности данных.
18. Когда химик-аналитик может считать, что имеет генеральную совокупность результатов?
19. Какому виду распределения подчиняются обычно данные химического анализа?
20. Назовите постоянные параметры нормального распределения случайной величины.
21. Что характеризует дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение выборочной совокупности результатов химического анализа? Приведите формулы для расчета этих величин.
22. Как сравнить по воспроизводимости две выборочные совокупности результатов химического анализа?
23. Как доказать, что результаты двух выборочных совокупностей принадлежат одной и той же генеральной совокупности данных химического анализа?
24. Изложите суть метода наименьших квадратов (МНК).
25. Дайте определение понятия «аналитический сигнал».
26. Чем определяется интервал определяемых концентраций или количеств?
27. Дайте определение «предела обнаружения».

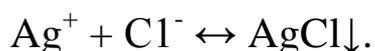
28. Что характеризует понятие «предел обнаружения»?
29. Как рассчитать предел обнаружения?
30. Что такое нижняя граница определяемых количеств или концентраций?
31. Чем определяются нижняя и верхняя границы определяемых количеств или концентраций?

2 Гравиметрический метод анализа

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1 Растворимость и произведение растворимости

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются константой равновесия - так называемым произведением растворимости (ПР). Произведение растворимости – постоянная величина, равная произведению активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита. Например, при образовании осадка AgCl имеет место равновесие, которое описывается следующим ионным уравнением:



При этом произведение растворимости записываем следующим образом

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

где a_{Ag^+} и a_{Cl^-} – активности соответствующих ионов, $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ – равновесные концентрации этих же ионов, моль/дм³; f_{Ag^+} и f_{Cl^-} – коэффициенты активности ионов.

В растворах малорастворимых соединений концентрации ионов, как правило, очень низки. Если в растворе отсутствуют другие ионы, то концентрации мало отличаются от активностей ионов, например

$$a_{\text{Ag}^+} \approx [\text{Ag}^+] \text{ и } a_{\text{Cl}^-} \approx [\text{Cl}^-],$$

так как в отсутствие посторонних электролитов ионная сила раствора очень мала и коэффициенты активности близки к единице.

На этом основании для приближенных расчетов вместо активностей ионов можно использовать их молярные концентрации, так что произведение растворимости AgCl можно записать в виде следующего выражения:

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Для некоторой труднорастворимой соли M_pA_q можно записать:

$$\text{ПР}_{\text{M}_p\text{A}_q} = [\text{M}]^p [\text{A}]^q.$$

По опытным данным о растворимости малорастворимых электролитов рассчитывают их произведение растворимости, а также решают обратную задачу на основании табличных данных о произведении растворимости. При этом необходимо помнить, что растворимость веществ может быть выражена в любых единицах, а в ПР входит *концентрация* веществ в моль/дм³. Значения ПР приведены в справочниках [1].

Все вычисления, связанные с образованием и растворением осадков, выполняют по следующей схеме:

- а) составляют уравнения диссоциации электролитов, которые образуют ионы, участвующие в реакции осаждения;
- б) составляют ионные уравнения образования осадков;
- в) записывают выражение произведения растворимости в соответствии с ионным уравнением, описывающим образование осадка, и находят значения ПР по таблицам;
- г) вычисляют значения равновесных концентраций ионов или по заданным концентрациям сильных электролитов, или с учетом $K_{\text{дисс}}$ для слабых электролитов;
- д) сопоставляя заданные концентрации и условия задачи, составляют алгебраическое уравнение, по которому определяют искомую величину.

2.2 Условия образования и растворения осадков

Следствием из определения произведения растворимости является вывод, что осадок выпадает из пересыщенного раствора, т.е. если произведение концентраций ионов, способных образовать малорастворимое вещество, больше табличного значения ПР данного вещества. Если же произведение наличных концентраций ионов меньше произведения растворимости, то осадок не выпадает, а при внесении в такой раствор твердой фазы этого вещества будет наблюдаться ее растворение.

2.3 Растворимость осадков в присутствии одноименных ионов

Пользуясь табличными значениями ПР, можно рассчитать растворимость осадков труднорастворимых соединений в присутствии одноименных ионов. Высокая концентрация этих ионов в растворе может быть обусловлена добавлением избытка осадителя. Как правило, действие одноименного иона выражается в резком понижении растворимости.

2.4 Последовательность образования осадков малорастворимых соединений

Очередность выпадения осадков из раствора, в котором содержится ряд ионов, способных к образованию малорастворимых веществ с одним и тем же ионом-осадителем, также связана с их произведениями растворимости. Первым выпадает в осадок то вещество, ПР которого достигается раньше.

Для однотипных соединений, таких как AgCl , AgBr , AgI , AgSCN , очередность может быть определена простым сопоставлением значений ПР этих соединений.

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1.6 \cdot 10^{-10}; \text{ПР}_{\text{AgSCN}} = 1.16 \cdot 10^{-12}; \text{ПР}_{\text{AgBr}} = 7.7 \cdot 10^{-13};$$

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = 1.5 \cdot 10^{-16}.$$

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} > \text{ПР}_{\text{AgSCN}} > \text{ПР}_{\text{AgBr}} > \text{ПР}_{\text{AgI}}.$$

Следовательно, в одинаковых условиях первым должен оседать иодид, далее бромид, затем роданид и, наконец, хлорид

серебра. Если концентрации одготипных ионов не равны, то задачи такого рода могут решаться на основании расчетов.

2.5 Растворимость осадков с учетом влияния ионной силы растворов

Для более точных расчетов необходимо учет коэффициентов активностей. Повышение растворимости труднорастворимых соединений в присутствии солей, не содержащих общих с осадком ионов, называется «солевым эффектом». Солевой эффект вызван уменьшением коэффициентов активности ионов с повышением ионной силы раствора, определяемой по формуле:

$$\mu = 0.5 \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2,$$

где C – молярная концентрация иона; Z – заряд иона.

Коэффициенты активности можно рассчитать по уравнениям: для растворов с ионной силой $\mu \leq 0.01$

$$-lgf_i \approx 0.51Z_i^2\sqrt{\mu},$$

а для растворов с ионной силой $\mu > 0.01$

$$-lgf_i = 0.51Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

или воспользоваться справочными данными [1].

РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

2.6 Расчет массы навески анализируемой пробы

Масса навески, предназначенной для анализа и, следовательно, для взвешивания на аналитических весах, берется не произвольно. Если масса навески взята слишком малой, то *относительные* потери при последующих операциях могут привести к заметной относительной ошибке анализа. Если, напротив, навеска взята слишком большой, то при получении осаждаемой формы образуется значительная масса осадка, что затрудняет его фильтрование и промывание, способствует сосаждению из раствора значительного количества примесей, увеличивает продолжительность анализа и расход реактивов. Поэтому требуется оценить оптимальную массу навески.

При расчете оптимальной массы навески анализируемого вещества учитывают возможную массовую долю определяемого компонента в анализируемой пробе и в гравиметрической форме, массу гравиметрической формы, систематическую ошибку взвешивания на аналитических весах (обычно ± 0.0002 г), характер получаемого осадка – аморфный, мелкокристаллический, крупнокристаллический.

Необходимо исходить из того, чтобы относительная ошибка гравиметрического анализа не превышала ± 0.2 %. Используют такие методики анализа, при которых основной вклад в ошибку анализа вносит погрешность взвешивания на аналитических весах, тогда как ошибки, связанные с растворимостью осадка в маточном растворе, с потерями при его промывании, были бы меньше погрешности взвешивания на аналитических весах.

Относительная ошибка δ взвешивания на аналитических весах определяется соотношением:

$$\delta = 100 \cdot A/m, \%$$

где $A = 0.0002$ г, m – навеска анализируемого вещества в граммах. Поскольку относительная ошибка гравиметрического анализа не должна превышать по абсолютной величине 0.02 %, а она определяется относительной погрешностью взвешивания, то $\delta = 0.2\%$ (не больше). Тогда,

$$0.02 \% = m\delta.$$

Следовательно, оптимальная масса m навески, при которой допустима относительная ошибка гравиметрического анализа не более ± 0.2 %, должна быть не меньше чем

$$m = 0.02/\delta = 0.02/0.2 = 0.1 \text{ г.}$$

Конечно, чем больше масса m , тем меньше относительная ошибка анализа. Однако брать слишком большую навеску не рекомендуется по причинам, упоминавшимся выше.

В методе осаждения взвешивают не только исходную навеску определяемого вещества, но и конечную навеску гравиметрической формы, масса которой в соответствии с изложенным выше также должна быть не меньше 0.1 г. Это

условие необходимо иметь в виду при расчете массы исходной навески анализируемого вещества.

На практике при расчете оптимальной массы исходной навески исходят из того, чтобы оптимальная масса конечной гравиметрической формы была бы не меньше 0.1 г.

В результате обобщения многочисленных исследований было рекомендовано задавать оптимальную массу гравиметрической формы следующей:

для объемистых аморфных осадков – около 0.1 г,
 для кристаллических осадков – от 0.1 до 0.5 г (для легких осадков – от 0.1 до 0.2 г, для тяжелых осадков – от 0.4 до 0.5 г).

Зная требуемую массу гравиметрической формы, ее состав, а также примерное содержание определяемого компонента в исходной анализируемой пробе, можно рассчитать массу исходной навески в каждом конкретном случае.

Обычно масса исходной навески указывается в методике, анализа.

В общем случае нижний предел оптимальной массы m исходной навески анализируемого вещества (в граммах) рассчитывают по формуле (2.3):

$$m = m_{ГФ} \cdot F / C$$

где $m_{ГФ}$ – масса гравиметрической формы, г; F – гравиметрический фактор (фактор пересчета, аналитический множитель);

C – массовая доля (в %) определяемого компонента в анализируемом веществе.

Гравиметрический фактор F численно равен массе определяемого компонента в граммах, соответствующей одному грамму гравиметрической формы.

Гравиметрический фактор рассчитывается как отношение молярной массы M_X определяемого компонента X к молярной массе гравиметрической формы $M_{ГФ}$, умноженное на число n молей

определяемого компонента, из которого получается один моль гравиметрической формы:

$$F = nM_x/M_{ГФ}.$$

Так, если из двух молей $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ Получается один моль гравиметрической формы Fe_2O_3 , то $n = 2$. Если из одного моля $Ba(NO_3)_2$ получают один моль гравиметрической формы $BaCrO_4$, то $n = 1$.

2.7 Расчет объема (массы) осадителя

Расчет количества (объема или массы)осадителя ведут с учетом возможного содержания определяемого компонента в анализируемой пробе. Для увеличения полноты выделения осадка применяют умеренный избыток осадителя. Большой избыток осадителя брать не рекомендуется во избежание загрязнения осадка избыточным осадителем. Если осадитель летуч – удаляется при нагревании осадка (например, осадитель – раствор HCl), то берут двух-трехкратный его избыток по сравнению со стехиометрическим (т. е. соответствующим уравнению реакции образования осадка). Если осадитель нелетуч (например, раствор хлорида бария $BaCl_2$), берут меньший его избыток – примерно полторакратный.

Основные требования, предъявляемые к осадителю.

- 1) Осадитель должен быть специфичным, селективным по отношению к осаждаемому иону.
- 2) Осадитель должен быть по возможности летучим, т. е. должен легко удаляться при нагревании или прокаливании осаждаемой формы.

Так, например, катионы бария осаждаются из водного раствора в форме сульфата бария при прибавлении раствора серной кислоты, растворов сульфатов натрия, калия и других растворимых сульфатов. Примеси сорбированной осадком серной кислоты удаляются при последующем нагревании и прокаливании осадка сульфата бария, тогда как сорбированные примеси сульфатов натрия или калия не удаляются. Поэтому для осаждения бария в виде сульфата бария следует применять раствор серной кислоты, а не растворы сульфатов металлов.

К важнейшим неорганическим осадителям относятся растворы HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH , NH_3 , AgNO_3 , BaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и др.

В качестве органических осадителей применяют растворы диметилглиоксима, 1-нитрозо-2-нафтола, 8-оксихинолина, щавелевой кислоты и т. д.

Применение органических осадителей, образующих с катионами металлов устойчивые внутрикомплексные соединения, обладает рядом преимуществ по сравнению с использованием типичных неорганических осадителей:

1) Внутрикомплексные соединения металлов, как правило, обладают незначительной растворимостью в воде, что обеспечивает высокую полноту осаждения определяемого катиона металла X .

2) Адсорбционная способность осадков внутрикомплексных соединений, имеющих молекулярную кристаллическую решетку, ниже адсорбционной способности неорганических осадков с ионной структурой. Поэтому осадки внутрикомплексных соединений адсорбируют из раствора меньше примесей и получаются более чистыми.

3) Возможно селективное или даже специфическое осаждение того или иного катиона металла из раствора в присутствии других катионов.

4) Благодаря сравнительно большой молекулярной массе внутрикомплексных соединений относительная ошибка определения понижается (уменьшается значение гравиметрического фактора F) по сравнению с использованием неорганических осадителей с невысокой молекулярной массой.

Расчет объема раствора осадителя проводят, исходя из требуемого количества осадителя и его концентрации. Как отмечено выше, применяют избыток осадителя. При этом масса осаждаемого вещества, остающаяся в растворе вследствие некоторой (пусть и незначительной) его растворимости, не должна, как правило, превышать 0.0002 г, т. е. ошибки взвешивания на аналитических весах. В противном случае необходимо вносить

поправки на потери определяемого компонента вследствие частичного растворения осадка.

2.8 Решение типовых задач

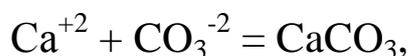
Пример 1. Вычислить произведение растворимости BaSO_4 , если по табличным данным растворимость его равна 2.33 мг/дм^3 .

Решение. Для вычисления $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{-2}]$ необходимо рассчитать концентрацию BaSO_4 в моль/дм³, для чего 2.33 мг/дм^3 , или 0.00233 г/дм^3 , нужно разделить на молярную массу BaSO_4 , т.е. 233.4 г/моль . $0.00233/233.4 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

Так как молекулы BaSO_4 в таком разбавленном растворе полностью диссоциированы, то концентрация Ba^{2+} - и SO_4^{-2} ионов будет равна $1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, а их произведение $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{-2}] = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-10}$.

Пример 2. Вычислить растворимость CaCO_3 в г на 100 г насыщенного раствора, если $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 1.7 \cdot 10^{-8}$.

Решение. Записываем уравнение образования осадка



согласно которому $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] = 1.7 \cdot 10^{-8}$. Поскольку в насыщенном растворе, не содержащем посторонних и избыточных ионов, равновесные концентрации $[\text{Ca}^{+2}]$ и $[\text{CO}_3^{-2}]$ равны, их можно обозначить $[\text{Ca}^{+2}] = [\text{CO}_3^{-2}] = x$, и тогда

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 1.7 \cdot 10^{-8} = x^2; x = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}} = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно, в насыщенном растворе содержится $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ CaCO_3 . Растворимость a (в граммах) получим, умножив концентрацию в моль/дм³ на молярную массу CaCO_3 , т.е. на 100 г/моль :

$$a = 1.3 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ г/дм}^3, \text{ или } 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ г/100 см}^3.$$

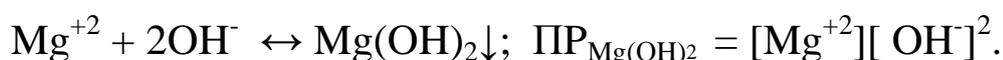
Приняв плотность такого разбавленного раствора равной 1, получим: растворимость CaCO_3 равной $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ г/100 г}$.

Приведенное выше решение носит приближенный характер, так как не учитывает реакций протонизации карбонат-иона и образования гидросокомплексов иона кальция.

Пример 3. Может ли образоваться осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если смешать равные объемы 0.5 М MgCl_2 и 0.1 М раствора NH_4OH ?

Решение. Учитывают уменьшение начальных концентраций растворов за счет увеличения объема при сливании. Так, при сливании двух равных объемов суммарный объем увеличивается вдвое, а концентрации уменьшаются вдвое, т.е. концентрация раствора MgCl_2 станет равной $0.5 : 2 = 0.25$ моль/дм³, а концентрация NH_4OH – равной $0.1 : 2 = 0.05$ моль/дм³.

Уравнения записывают в следующем ионном виде:



Для приближенных расчетов реакциями образования аммиачных комплексов магния можно пренебречь. Отсюда очевидно, что для ответа на вопрос о выпадении осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ нужно знать концентрацию ионов Mg^{2+} и OH^- . Концентрацию Mg^{2+} принимаем равной 0.25 моль/дм³, учитывая, что MgCl_2 является сильным электролитом.

Для вычисления концентраций ионов OH^- используют выражение для константы диссоциации NH_4OH , т.е.

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

Приняв равновесные концентрации $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x$ и $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0.05 - x$, получим:

$$x^2(0.05 - x) = 1.8 \cdot 10^{-5}.$$

Решая это уравнение в приближенном виде, т.е. пренебрегая величиной x по сравнению с 0.05 в знаменателе, находят:

$$x = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.05} = 9.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Используя значения $[\text{Mg}^{2+}] = 0.25$ и $[\text{OH}^-] = 9.5 \cdot 10^{-4}$ для вычисления произведения начальных концентраций по выражению для ПР, получают:

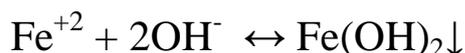
$$[\text{Mg}^{+2}][\text{OH}^-]^2 = 0.25 \cdot (9.5 \cdot 10^{-4})^2 \approx 2.25 \cdot 10^{-7}.$$

Полученную величину сопоставляют с табличным значением

$PP = 5 \cdot 10^{-12}$. Видно, что рассчитанное произведение концентраций превышает табличное значение $PP_{Mg(OH)_2}$, т.е. раствор пересыщен и осадок должен выпасть.

Пример 4. При каком значении pH начнется выпадение осадка $Fe(OH)_2$ из 0.1 М раствора $FeSO_4$ при добавлении $NaOH$?

Решение. Образование осадка описывается ионным уравнением



и для него выполняется условие

$$PP_{Fe(OH)_2} = [Fe^{+2}][OH^-]^2 = 1.10 \cdot 10^{-15}.$$

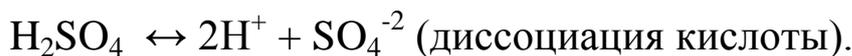
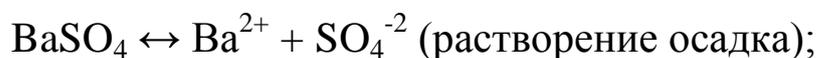
Равновесную концентрацию $[Fe^{+2}]$ считают равной 0.1 моль/дм³, так как $FeSO_4$ – сильный электролит, и тогда, исходя из выражения для PP , получают:

$$[OH^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-15} / 0.1} = 1 \cdot 10^{-7}$$

Находят $pOH = -\lg[OH^-] = 7$; следовательно $pH = 14 - 7 = 7$. Значит, при $pH = 7$ начинается выпадение осадка $Fe(OH)_2$ из 0.1 М раствора $FeSO_4$ при добавлении $NaOH$.

Пример 5. Вычислить растворимость $BaSO_4$ в растворе 0.1 М серной кислоты. $PP_{BaSO_4} = 1.10 \cdot 10^{-10}$.

Решение. В растворе происходят процессы, которые можно описать уравнениями:



Обозначим молярные концентрации барий- и сульфат-ионов, образующихся при растворении осадков, через x . Кроме того, в растворе находятся сульфат-ионы, образующиеся вследствие диссоциации серной кислоты. Поскольку серная кислота в данных условиях диссоциирует практически полностью, то концентрация этих ионов равна начальной концентрации кислоты. Таким

образом, общая концентрация сульфат-ионов и концентрация ионов Ba^{2+} будут равны:

$$[\text{Ba}^{2+}] = x; [\text{SO}_4^{-2}] = x + 0.1.$$

$$\text{Тогда } \text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = x(x+0.1) = 1.1 \cdot 10^{-10}.$$

Так как $x \ll 0.1$, то $x \approx 1.1 \cdot 10^{-10} / 0.1 \approx 1.1 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³.

Концентрация растворенных молекул BaSO_4 равна равновесной концентрации ионов бария в растворе (это следует из уравнения диссоциации сульфата бария). Тогда растворимость этого осадка (в мг/дм³) можно определить из уравнения:

$$\alpha_{\text{BaSO}_4} = 1.1 \cdot 10^{-9} \cdot 233.4 \text{ г/моль} = 2.57 \cdot 10^{-7} \text{ г/ дм}^3$$

$$\text{или } 2.57 \cdot 10^{-4} \text{ мг/ дм}^3$$

Сравнивая это значение с растворимостью сульфата бария в воде (см. пример 1), находим, что растворимость снизилась почти в 10^4 раз.

Пример 6. При каких значениях pH и какой из осадков - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Mn}(\text{OH})_2$ - будет выпадать первым при постепенном прибавлении раствора NaOH к раствору, содержащему 0.1 М MnCl_2 и 0.001 М FeCl_3 ?

$$\text{Решение. } \text{ПР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = 4 \cdot 10^{-14}; \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3.8 \cdot 10^{-38}.$$

Учитывая, что MnCl_2 и FeCl_3 - сильные электролиты, считают концентрацию $[\text{Mn}^{2+}] = 0.1$ моль/дм³ и $[\text{Fe}^{+3}] = 0.001$ моль/дм³. Записывают выражения для ПР:

$$\text{ПР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \text{ и } \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]^3.$$

Подставляют значения $[\text{Mn}^{2+}] = 0.1$ моль/дм³, $[\text{Fe}^{+3}] = 0.001$ моль/дм³ и находят $[\text{OH}^-]$:

- 1) $0.1[\text{OH}^-]^2 = 4 \cdot 10^{-14}$ для $\text{Mn}(\text{OH})_2$
- 2) $0.001[\text{OH}^-]^3 = 3.8 \cdot 10^{-38}$ для $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Делают соответствующие вычисления:

$$1) [\text{OH}^-] = \sqrt{4 \cdot 10^{-14} / 0.1} = 6.3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3;$$

$$2) [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{3.8 \cdot 10^{-38} / 0.001} = 3.4 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, для начала выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нужна меньшая концентрация ионов OH^- , и он будет выпадать в осадок первым.

Для начала осаждения $\text{Mn}(\text{OH})_2$ нужна концентрация $[\text{OH}^-] = 6.3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$, т.е. при этом $\text{pOH} = -\lg(6.3 \cdot 10^{-7}) = 7 - 0.8 = 6.2$; $\text{pH} = 14 - 6.2 = 7.8$.

Аналогично, для начала выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нужно $[\text{OH}^-] = 3.4 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3$, т.е. $\text{pOH} = -\lg 3.4 \cdot 10^{-12} = 12 - 0.53 = 11.47$ и $\text{pH} = 14 - 11.47 = 2.53$.

Пример 7. Вычислить ионную силу раствора, содержащего 0.01 моль/дм³ KCl и 0.02 моль/дм³ CaCl_2 .

Решение. Диссоциация сильных электролитов KCl и CaCl_2 описывается уравнениями



Концентрации ионов в растворе будут равны:

$$C_{\text{K}^+} = 0.01 \text{ моль/дм}^3; \quad C_{\text{Ca}^{2+}} = 0.02 \text{ моль/дм}^3;$$

$C_{\text{Cl}^-} = 0.01 + 0.04 = 0.05 \text{ моль/дм}^3$. Ионная сила раствора равна:

$$\mu = 0.5(0.01 \cdot 1^2 + 0.02 \cdot 2^2 + 0.05 \cdot 1^2) = 0.07.$$

Пример 8. Вычислить влияние «солевого эффекта» на растворимость сульфата свинца за счет присутствия в растворе 0.1 моль/дм³ KNO_3 .

Решение. Вычисляем ионную силу раствора:

$$\mu = 0.5(0.1 \cdot 1^2 + 0.1 \cdot 1^2) = 0.1.$$

По справочнику [1] находим коэффициенты активности ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} , которые при ионной силе 0.1 равны 0.33.

Вычисляем растворимость PbSO_4 ($\alpha^{(1)}_{\text{PbSO}_4}$), принимая коэффициенты активности ионов, равными 1, аналогично решению в примере 2:

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{PP}_{\text{PbSO}_4} = 1.6 \cdot 10^{-8},$$

$$\alpha^{(1)}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\text{PP}_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{1.6 \cdot 10^{-8}} = 1.27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Вычисляем растворимость PbSO_4 ($\alpha^{(2)}_{\text{PbSO}_4}$) в присутствии $0.1 \text{ М моль/дм}^3 \text{ KNO}_3$, т.е. с учетом истинных коэффициентов активности ионов:

$$\text{PP}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]f_{\text{Pb}^{2+}}f_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Откуда

$$\alpha^{(2)}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\frac{\text{PP}_{\text{PbSO}_4}}{f_{\text{Pb}^{2+}}f_{\text{SO}_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{1.6 \cdot 10^{-8}}{0.33 \cdot 0.33}} = \frac{1.27 \cdot 10^{-4}}{0.33}$$

моль/дм³.

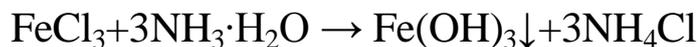
Отношение растворимостей $\alpha^{(2)}_{\text{PbSO}_4}$ и $\alpha^{(1)}_{\text{PbSO}_4}$ характеризует влияние «солевого эффекта», т.е. повышение растворимости малорастворимого соединения в присутствии сильных электролитов:

$$\alpha^{(2)}_{\text{PbSO}_4} / \alpha^{(1)}_{\text{PbSO}_4} = \frac{1.27 \cdot 10^{-4}}{0.33 \cdot 1.27 \cdot 10^{-4}} = 3$$

Таким образом, растворимость PbSO_4 повышается в 3 раза.

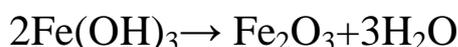
Пример 9. Расчет массы исходной навески при гравиметрическом определении железа (III) в хлориде $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ осаждением раствором аммиака в виде гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (осаждаемая форма) с последующим прокаливанием осаждаемой формы до Fe_2O_3 (гравиметрическая форма).

Получение осаждаемой формы:



Осаждаемая форма представляет собой аморфный сильно гидратированный осадок гидроксида железа (III), практически нерастворимый в воде.

Получение гравиметрической формы:



В соответствии с изложенным выше (осадок аморфный) задаваемую массу гравиметрической формы примем равной:

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.1 \text{ г.}$$

Число атомов железа (Ш) в одном моле гравиметрической формы равно двум, а в одном моле исходного хлорида железа (Ш) — единице. Следовательно, число молей хлорида железа (Ш) в исходной навеске должно быть в два раза больше числа молей оксида железа (Ш) в навеске гравиметрической формы. Тогда масса исходной навески хлорида железа (Ш) будет равна:

$$m_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 2m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2 \cdot 0.1 \cdot 270.3 / 159.7 = 0.340 \text{ г.}$$

Таким образом, масса исходной навески хлорида железа (Ш) не должна быть меньше 0.340 г.

Пример 10. Расчет массы исходной навески при гравиметрическом определении бария в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в виде хромата бария BaCrO_4 (гравиметрическая форма). Осаждаемая форма — также хромат бария — представляет собой мелкокристаллический осадок.

В соответствии с изложенным ранее задаваемую массу гравиметрической формы примем равной $m_{\text{BaCrO}_4} = 0.3$ г (поскольку осадок — мелкокристаллическое вещество).

Масса исходной навески нитрата бария $m_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$ равна произведению числа молей n нитрата бария, содержащихся в этой навеске, на молярную массу нитрата бария $M_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$:

$$m_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = n \cdot M_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$$

Число молей нитрата бария в исходной навеске равно числу молей хромата бария в гравиметрической форме, т. е.

Тогда

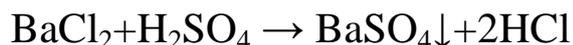
$$m_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = m_{\text{BaCrO}_4} \cdot M_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} / M_{\text{BaCrO}_4} = 0.3 \cdot 261.3 / 253.3 = 0.31 \text{ г.}$$

Таким образом, масса исходной навески нитрата бария не должна быть меньше 0.31 г.

Пример 11. Рассчитаем количество осадителя и оптимальный объем раствора осадителя для гравиметрического определения

серной кислоты в виде сульфата бария BaSO_4 (осаждаемая и гравиметрическая форма). Ориентировочная масса серной кислоты в растворе объемом 100 мл около 0.2 г: $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.2$ г. Осадитель – водный 0.2 моль/л раствор хлорида бария BaCl_2 .

При прибавлении раствора осадителя к анализируемому раствору серной кислоты выделяется белый мелкокристаллический осадок сульфата бария (осаждаемая форма):



Осадок (после его созревания под маточным раствором) отделяют, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают.

Решение:

1) Рассчитаем приблизительное количество ($n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) серной кислоты в анализируемом растворе:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} / M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.2 / 98.08 = 0.002 \text{ моль.}$$

2) Рассчитаем объем V_{BaCl_2} 0.2 моль/л раствора хлорида бария, не обходимый для стехиометрического превращения всей серной кислоты в сульфат бария. Количество хлорида бария, требуемое для связывания 0.002 моля серной кислоты, также равно 0.002 моля, что следует из стехиометрии реакции.

В 1000 мл 0.2 моль/л раствора BaCl_2 содержится 0.2 моля BaCl_2 .

В V_{BaCl_2} мл 0.2 моль/л того же раствора содержится 0.002 моля BaCl_2 .

Следовательно,

$$V_{\text{BaCl}_2} = 0.002 \cdot 1000 / 0.2 = 10 \text{ мл.}$$

3) Поскольку осадитель – хлорид бария – нелетучее вещество, то в соответствии с изложенным выше следует брать примерно полутора кратный его избыток, т. е. оптимальный объем раствора осадителя равен $1.5 \cdot 10 \text{ мл} = 15 \text{ мл}$.

В приведенном примере была известна молярная концентрация раствора осадителя. Если же задается не молярная концентрация, а массовая доля осадителя в растворе, то для расчета

количества осадителя и объема раствора осадителя необходимо знать плотность раствора осадителя.

2.9 Задачи для самостоятельной работы

В задачах 1-11 рассчитать ПР по данным о растворимости малорастворимых веществ:

1. В 500 см^3 насыщенного раствора содержится $9.5 \cdot 10^{-4} \text{ г AgCl}$.
2. Из 2 дм^3 насыщенного раствора после выпаривания получено $2.688 \text{ г CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
3. Растворимость CaCO_3 равна 0.0062 г/дм^3 .
4. Растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равна $2 \cdot 10^{-8} \text{ г/дм}^3$.
5. В 2.5 дм^3 насыщенного раствора содержится $21.5 \text{ мг Mg NH}_4\text{PO}_4$.
6. Растворимость AgCl равна 2.57 мг/дм^3 .
7. Насыщенный раствор содержит 3.84 мг PbSO_4 в 100 см^3 .
8. В 2 дм^3 насыщенного раствора содержится 0.124 г CaCO_3 .
9. Для насыщения 200 см^3 воды требуется 0.57 мг BaCO_3 .
10. Растворимость CaC_2O_4 при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.
11. Растворимость Ag_3PO_4 равна $1.96 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$.
12. На основании произведения растворимости рассчитать, сколько граммов BaCrO_4 содержится в 500 см^3 насыщенного раствора этой соли.
13. Определить массовую долю ионов Ba^{2+} в насыщенных растворах следующих солей: а) BaSO_4 ; б) BaCO_3 ; в) BaF_2 .
14. Вычислить растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в г/дм^3 , если $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6 \cdot 10^{-10}$.
15. Зная $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ равное $1.1 \cdot 10^{-12}$, вычислить растворимость этой соли в моль/дм^3 .

16. Вычислить молярную концентрацию и растворимость насыщенного раствора PbSO_4 (в г/дм^3).
17. По произведению растворимости PbI_2 , равному $1.1 \cdot 10^{-9}$, вычислить растворимость в моль/дм^3 , г/дм^3 .
18. Во сколько раз растворимость AgCl в растворе 0.1 M NaCl меньше по сравнению с его растворимостью в воде без учета и с учетом коэффициентов активности?
19. Вычислить растворимость CaC_2O_4 в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с молярной концентрацией 0.01 M .
20. Как повлияет на растворимость CaC_2O_4 присутствие в растворе KCl с концентрацией 0.1 моль/дм^3 ?
21. Вычислить растворимость CaCO_3 в 0.01 M растворе KNO_3 , если $\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = 2.8 \cdot 10^{-9}$ (протонизацией карбонат-иона пренебречь). Во сколько раз растворимость CaCO_3 в этом растворе больше, чем в воде?
22. Вычислить растворимость PbI_2 в 0.02 M растворе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Во сколько раз растворимость PbI_2 в этом растворе больше, чем в воде?
23. Во сколько раз повысится растворимость PbSO_4 в растворе, содержащем 3.4 г/дм^3 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ по сравнению с его растворимостью в воде?
24. Во сколько раз увеличится растворимость AgBr за счет «солевого эффекта» в 0.05 M растворе NaNO_3 ?
25. Произведение активностей $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 3.5 \cdot 10^{-11}$. Вычислить с учетом коэффициентов активности растворимость $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и концентрацию ионов Ag^+ в насыщенном растворе.
26. Во сколько раз растворимость BaCO_3 в 0.01 M растворе KNO_3 выше по сравнению с его растворимостью в воде?
27. Какая концентрация ионов Pb^{2+} останется в растворе при осаждении его в виде PbSO_4 действием серной кислоты в эквивалентном соотношении?

28. При осаждении ионов Ba^{2+} создан избыток карбонат-ионов, равный $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Сколько граммов Ba^{2+} останется в растворе, если осаждение проводили в объеме 200 см³?
29. Сколько молей ионов Sr^{2+} останется в 500 см³ насыщенного раствора при осаждении SrSO_4 , если концентрация сульфат-ионов при этом $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.
30. Вычислить массу хрома (в граммах), оставшегося в 200 см³ раствора после осаждения хромата свинца, если концентрация ионов свинца при этом $1 \cdot 10^{-3}$ М.
31. Вычислить концентрацию ионов магния в растворе, если после осаждения его в виде гидроксида рН раствора был равен 10.
32. Железо осадил в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из 200 см³ раствора при рН = 3. Вычислить массу железа, оставшегося в насыщенном растворе над осадком.
33. В растворе, содержащем ионы Cl^- и I^- , создана концентрация ионов серебра, равная $1 \cdot 10^{-4}$ М. Какова концентрация этих ионов после выпадения осадков AgCl и AgI ?
34. Чему равна концентрация ионов Ba^{+2} в растворе, если к 100 см³ 0.05 М раствора BaCl_2 прибавлено 100 см³ раствора 0.06 М сульфата натрия?
35. К 50 см³ раствора, содержащего $1.7 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитрата серебра, прибавлено 150 см³ 0.01 М раствора NaCl . Чему равны концентрации ионов Ag^+ и Cl^- после осаждения AgCl ?
36. К 0.02 М раствору MnCl_2 прибавили равный объем 0.03 М раствора Na_2CO_3 . Чему равны концентрации ионов Mn^{2+} и CO_3^{2-} после выпадения осадка MnCO_3 ?
37. Как изменится растворимость оксалата кальция в одном литре раствора в присутствии 0.10 моль/л раствора хлорида калия по сравнению с его растворимостью в чистой воде? ПР оксалата кальция = $2.3 \cdot 10^{-9}$.

38. Образуется ли осадок хлорида серебра при смешивании равных объемов раствора хлорида калия и нитрата серебра, если их исходные молярные концентрации составляют $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
39. Рассчитайте, во сколько раз растворимость хлорида серебра в 0.001N растворе хлорида натрия меньше по сравнению с растворимостью его в чистой воде?
40. К раствору, содержащему 0.1 моль/л нитрата свинца и 0.1 моль/л нитрата ртути (I) постепенно добавляли раствор хлорида калия. Какой из катионов осаждался первым и какой процент его остался в растворе к началу осаждения второго?
41. Выпадет ли осадок гидроксида магния при действии на 0.2 M раствор сульфата магния равным объемом 0.2 M. раствора гидроксида аммония?
42. Насыщенный раствор сульфата кальция смешали с равным объемом раствора, содержащего 0.0248 г оксалата аммония в 1 л. Произойдет ли образование осадка?
43. При какой концентрации ионов магния начнется выпадение осадка гидроксида магния из раствора, имеющего рН 8.7?
44. При каком значении рН начнется выпадение осадка гидроксида кобальта из 0.1 M раствора хлорида кобальта?
45. Будет ли осаждаться сульфат стронция при добавлении к нему 5 мл насыщенного раствора сульфата кальция к 20 мл раствора, содержащего 0.5 мг-ион стронция?
46. Какое вещество начнет осаждаться первым при постепенном приливании нитрата серебра к раствору, содержащему 0.01 моля хлорида калия и 0.1 моля хромата калия?
47. Рассчитать фактор пересчета (гравиметрический фактор) для вычисления массы As, определяемого по схеме $As - As_2S_3 - SO_4^{2-} - BaSO_4$. Ответ: 0.2140.
48. Рассчитать фактор пересчета (гравиметрический фактор) для вычисления массы HF, определяемого по схеме $HF - CaF_2 - CaSO_4$. Ответ: 0.2939.

49. Рассчитать массу KClO_4 . При анализе раствора K_2CrO_4 получили осадок PbCrO_4 массой 0.1524 г. В этом же растворе определяли калий в виде KClO_4 .

50. Рассчитать массу FeCl_3 которую следует взять для получения 0.2 г Fe_2O_3 .

51. Рассчитать массу навеску смеси, содержащей по массе 80 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и примеси, которую надо взять, чтобы получить не более 0.10 г прокаленного осадка Al_2O_3 .

3 Титриметрические методы анализа

РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

3.1 Основные теоретические положения для расчетов

В соответствии с протолитической теорией кислоты – это частицы, способные в растворе отдавать протоны, а основания – частицы, способные принимать протоны. При этом кислота образует сопряженное с ней основание, а основание образует сопряженную с ним кислоту. Кислота и сопряженное с ней основание, так же как основание и сопряженная с ним кислота, составляют кислотно-основную (протолитическую) пару. Примеры протолитических пар:

Кислота		Основание
HCl	\leftrightarrow	$\text{H}^+ + \text{Cl}^-$
CH_3COOH	\leftrightarrow	$\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
H_2CO_3	\leftrightarrow	$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
H_3O^+	\leftrightarrow	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
NH_4^+	\leftrightarrow	$\text{H}^+ + \text{NH}_3$
HCO_3^-	\leftrightarrow	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

Из этих примеров следует, что кислоты могут быть подразделены на молекулярные (HCl , CH_3COOH , H_2CO_3), катионные (H_3O^+ ,

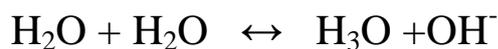
NH_4^+) и анионные (HCO_3^-). Аналогично основания делятся на молекулярные, анионные, катионные.

Протолиты, обладающие как протонодонорными, так и протоноакцепторными свойствами, называют амфипротонными (H_2O , HCO_3^-). Вещества, которые классическая теория относит к классу солей, при растворении образуют два протолита – катионную кислоту и анионное основание:



3.2 Автопротолиз воды

Поведение кислот и оснований в растворах зависит от свойств растворителя. В водных растворах следует учитывать амфотерный характер воды, который можно проиллюстрировать реакцией автопротолиза:



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Так как концентрация воды в разбавленных водных растворах велика и мало изменяется по сравнению с концентрацией растворенных веществ, ее можно считать величиной постоянной и записать:

$$K [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

где K_w – константа автопротолиза воды. Численное значение константы автопротолиза воды при 25°C равно $K \approx 1 \cdot 10^{-14}$. Для упрощения вычислений ионное произведение воды записывают в виде:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

Для характеристики кислотности раствора принято пользоваться десятичными логарифмами концентрации ионов H^+ и OH^- , взятыми с отрицательным знаком; эти величины называют водородным и гидроксильным показателями:

$$\text{PH} = -\lg[\text{H}^+]; \quad \text{РОН} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Отсюда следует, что для воды и водных растворов выполняется следующее равенство:

$$pH + pOH = 14.$$

3.3 Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований

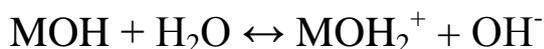
Сильные кислоты и сильные основания в водных растворах практически полностью диссоциированы на ионы, но в результате межйонных взаимодействий действительная (эффективная) концентрация ионов меньше начальной концентрации электролита. Эффективная концентрация ионов называется активностью. Зависимость между концентрацией (C) и активностью (a) ионов выражается уравнением: $A = f \cdot C$, где f – коэффициент активности. В очень разбавленных растворах сильных электролитов $f = 1$ и $a = C$. При вычислении концентраций ионов в разбавленных растворах сильных электролитов исходят из допущения, что электролиты диссоциированы полностью. В растворе сильной кислоты диссоциация идет по уравнению



Для простоты вместо иона H_3O^+ в расчетных формулах записывают H^+ , тогда:

$$a_{H^+} \approx [H^+] = C_{HA}, \quad pH = -\lg C_{HA}$$

соответственно в растворе сильного основания:



$$a_{OH^-} \approx [OH^-] = C_{MOH}; \quad pOH = -\lg C_{MOH}; \quad pH = 14 - pOH.$$

Таким образом можно рассчитывать pH растворов кислот с концентрацией $C \geq 10^{-4}$ М, когда концентрацией протонов, образующихся при диссоциации воды, можно пренебречь. При меньшей концентрации кислоты диссоциацию воды следует учитывать. В последнем случае источником протонов служат два равновесия:



Для расчета pH следует воспользоваться более точным выражением:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = C_{\text{HA}} + K_{\text{W}}/[\text{H}_3\text{O}^+]$$

В упрощенной форме

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HA}} + K_{\text{W}}/[\text{H}^+], \text{ откуда}$$

$$[\text{H}^+]^2 - C_{\text{HA}}[\text{H}^+] - K_{\text{W}} = 0; [\text{H}^+] = (C_{\text{HA}} + \sqrt{(C_{\text{HA}}^2 + 4 K_{\text{W}})})/2$$

Для концентрированных растворов сильных электролитов необходимо учитывать коэффициенты активности, которые зависят от так называемой ионной силы раствора (μ):

$$\mu = 0.5 \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2,$$

где C – молярная концентрация иона; Z – заряд иона. Коэффициенты активности вычисляют по следующим формулам: для растворов с ионной силой $\mu \leq 0.01$

$$-\lg f_i \approx 0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu},$$

а для растворов с ионной силой $\mu > 0.01$

$$-\lg f_i = 0.51 Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

3.4 Растворы слабых кислот и оснований

В водных растворах слабых кислот источниками протонов служат слабая кислота и вода, диссоциация которых происходит в соответствии с уравнениями:



причем ионы H_3O^+ , образующиеся по первой реакции, подавляют диссоциацию воды, и концентрацией ионов $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{OH}^-]$, образующихся по второй реакции, можно пренебречь.

Равновесие в растворе слабой кислоты описывается с помощью константы диссоциации K_{HA} :

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Для слабых электролитов с константой диссоциации $K < 1 \cdot 10^{-4}$ справедливо уравнение:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}} C_{\text{HA}}}.$$

Для электролитов, константа диссоциации которых $K \geq 1 \cdot 10^{-4}$, используют более точное уравнение:

$$[H^+] = (-K_{HA} + \sqrt{K_{HA}^2 + 4K_{HA}C_{HA}}).$$

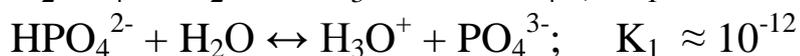
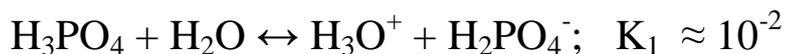
Для водных растворов сопряженных кислот и оснований справедливо следующее соотношение:

$$K_{HA} \cdot K_{A^-} = K_W$$

Значения констант диссоциации кислот и оснований имеются в справочной литературе. Пользуясь этим выражением, можно оценить силу сопряженных с ними оснований и кислот.

3.5 Растворы многопротонных протолитов

Протолиз (диссоциация) многопротонных протолитов происходит ступенчато:



Если численные значения констант протолитических пар отличаются более чем в 10^3 раз, можно принять, что протолиз протекает в основном по первой ступени и для расчета рН использовать ранее приведенные выражения.

3.6 Буферные растворы

В аналитической практике очень часто возникает необходимость поддерживать постоянным рН раствора.

Для этой цели применяются так называемые буферные растворы, представляющие собой смеси компонентов протолитической пары слабых протолитов. Примерами буферных растворов, наиболее часто используемых в анализе, служат ацетатный буфер (водный раствор уксусной кислоты и ацетата натрия, т.е. пара CH_3COOH и CH_3COO^-) и аммиачный буфер (водный раствор аммиака и хлорида аммония, т.е. пара NH_3 и NH_4^+).

При добавлении небольших количеств сильной кислоты (сильного основания) или разбавлении (в несколько раз) рН таких растворов практически не изменяется.

Для смеси слабой кислоты НА и сопряженного основания А⁻ рН рассчитывают по формуле:

$$pH = pK_{HA} + \lg \left(\frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \right),$$

где $pK_{HA} = -\lg K_{HA}$.

Для смеси слабого основания и сопряженной кислоты аналогичным образом вычисляют рОН, а затем рН буферного раствора.

3.7 Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить рН 0.01 М раствора азотной кислоты.

Решение. HNO₃ — сильная кислота, т.е.

$$[H^+] = C_{HNO_3} = 0.01 \text{ моль/дм}^3$$

$$pH = -\lg 0.01 = 2.$$

Пример 2. Вычислить рН 0.05 М раствора КОН.

Решение. КОН — сильное основание (щелочь), т.е.

$$[OH^-] = C_{KOH} = 0.05 \text{ моль/дм}^3$$

$$pOH = -\lg 0.05 = 1.3; \quad pH = 14 - 1.3 = 12.7.$$

Пример 3. Вычислить рН $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора азотной кислоты.

Решение:

$$[H^+] = (1 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 10^{-14})})/2 = 1.01 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pH = -\lg 1.01 \cdot 10^{-5} = 4.99.$$

Пример 4. Вычислить активность ионов H⁺ в 0.3 М растворе азотной кислоты.

Решение. Так как концентрация раствора азотной кислоты достаточно велика, коэффициенты активности ионов H⁺ и NO₃⁻ вычисляем с учетом ионной силы раствора:

$$\mu = 0.5(0.3 \cdot 1^2 + 0.3 \cdot 1^2) = 0.3$$

$$-\lg f_i = 0.51 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{0.3}}{1 + \sqrt{0.3}} = 0.51 \cdot 1^2 \frac{0.55}{1.55} = 0.177;$$

$$f_{H^+} = f_{NO_3^-} = 0.66; \quad a_{H^+} = f_{H^+} C_{HNO_3} = 0.66 \cdot 0.33 = 0.2 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 5. Вычислить концентрацию ионов H^+ и pH 0.5 М раствора пропионовой кислоты C_2H_5COOH ; $K_{HA} = 1.4 \cdot 10^{-5}$.

Решение: Так как $K_{HA} < 1 \cdot 10^{-4}$, для вычисления $[H^+]$ и pH используем упрощенное выражение:

$$[H^+] = \sqrt{1.4 \cdot 10^{-5} \cdot 0.5} = 2.6 \cdot 10^{-3}$$

$$[H^+] = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; \text{ pH} = -\lg(2.6 \cdot 10^{-3}) = 2.58.$$

Пример 6. Вычислить pH 0.01 М раствора аммиака. $K_{NH_3} = 1.76 \cdot 10^{-5}$.

Решение: В водном растворе аммиака имеет место равновесие:



Поскольку $K_{NH_3} < 1 \cdot 10^{-4}$ полагаем, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна его общей концентрации:

$$[NH_3] = C_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

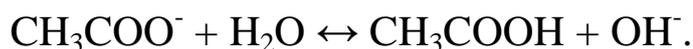
$$[H^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_{NH_3} C_{NH_3}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 2.4 \cdot 10^{-11};$$

$$\text{pH} = -\lg(2.4 \cdot 10^{-11}) = 10.38.$$

Пример 7. Вычислить pH 0.01 М раствора ацетата натрия.

$$K_{HA} = 1.75 \cdot 10^{-5}.$$

Решение. В водном растворе ацетата натрия имеет место равновесие:



Константу основания ацетат-иона вычисляем, пользуясь табличным значением константы диссоциации сопряженной уксусной кислоты и константой автопротолиза воды:

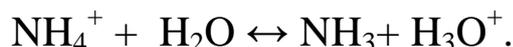
$$K_{A^-} = 1 \cdot 10^{-14} / 1.75 \cdot 10^{-5} = 5.7 \cdot 10^{-10}.$$

$$[H^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_{CH_3COO^-} \cdot C_{CH_3COO^-}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5.7 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2}}} = 4.2 \cdot 10^{-9};$$

$$\text{pH} = 9 - 0.62 = 8.38.$$

Пример 8. Вычислить pH 0.01 М раствора хлорида аммония.

Решение: Запишем уравнение кислотно-основного равновесия иона аммония в воде:



Константу кислоты - иона аммония – вычисляем из выражения:

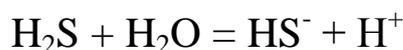
$$K_{NH_4^+} = \frac{K_W}{K_{NH_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{(1.76 \cdot 10^{-5})} = 5.68 \cdot 10^{-10};$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{NH_4^+} C_{NH_4^+}} = \sqrt{5.68 \cdot 10^{-10} \cdot 0.01} = 2.38 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(2.38 \cdot 10^{-6}) = 6 - 0.38 = 5.62.$$

Пример 9. Вычислить pH раствора H_2S с концентрацией 0.1 М; $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 1 \cdot 10^{-13}$.

Решение: Поскольку $K_1 : K_2 = 1 \cdot 10^{-7} : 1 \cdot 10^{-13} = 10^6$, можно считать, что протолиз протекает по первой ступени:



и вычислить pH раствора по упрощенной формуле:

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2S} C_{H_2S}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-7} \cdot 0.1} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$pH = 4.$$

Пример 10. Вычислить pH 0.1 М водного раствора Na_2CO_3 ; Для угольной кислоты $K_1 = 4.5 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4.8 \cdot 10^{-11}$.

Решение: pH раствора обусловлен протолизом карбонат-иона:



Для карбонат ионов $K_1 = 1 \cdot 10^{-14} / 4.8 \cdot 10^{-11} = 2 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 1 \cdot 10^{-14} / 4.5 \cdot 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-8}$;

$K_1 / K_2 = 2 \cdot 10^{-4} / 2 \cdot 10^{-8} = 10^4$. pH раствора вычисляется из выражения:

$$[H^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_1 \cdot C}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-1}}} = 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pH = 11 - \lg 4.5 = 11 - 0.65 = 10.35.$$

Пример 11. Вычислить pH смеси уксусной кислоты и ацетата натрия, содержащей указанные компоненты в соотношении 1:1.6.

Решение: pH ацетатной буферной смеси вычисляем, пользуясь уравнением:

$$pH = pK_{HA} + \lg \left(\frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \right) = 4.8 + \lg 1.6 = 5$$

3.8 Задачи для самостоятельной работы

Вычисление рН растворов

В задачах 1-16 вычислить рН растворов.

1. NaOH, массовая доля 0.2 %
2. KOH, массовая доля 0.19 %.
3. Хлороводородная кислота, массовая доля 0.36 %.
4. Азотная кислота, массовая доля 0.32 %.
5. Серная кислота, массовая доля 0.4 %.
6. Гидроксид натрия, плотность $\rho = 1.002$.
7. Гидроксид калия, плотность $\rho = 1.004$.
8. Хлороводородная кислота, плотность $\rho = 1.000$.
9. Азотная кислота, плотность $\rho = 1.003$.
10. Серная кислота, плотность $\rho = 1.005$.
11. 0.1 M раствор азотистой кислоты, $K = 6.9 \cdot 10^{-4}$.
12. 0.2 M раствор синильной кислоты, $K = 5 \cdot 10^{-10}$.
13. 0.01 M раствор муравьиной кислоты, $K = 1.8 \cdot 10^{-4}$
14. 0.02 M раствор уксусной кислоты, $K = 1.74 \cdot 10^{-5}$.
15. 0.5 M раствор гидроксида аммония, $K = 1.76 \cdot 10^{-5}$.
16. 0.2 M раствор иодноватистой кислоты, $K = 2.3 \cdot 10^{-11}$.

В задачах 17-35 вычислить рН 0.1 M растворов следующих

17. Фенол; $K = 1.0 \cdot 10^{-10}$.
18. Гидроксиламин; $K = 8.9 \cdot 10^{-9}$.
19. Хлорноватистая кислота; $K = 2.95 \cdot 10^{-8}$.
20. Циановая кислота; $K = 2.7 \cdot 10^{-4}$.
21. CH_3COONa ; $K_{\text{HA}} = 1.74 \cdot 10^{-5}$.
22. NH_4Cl ; $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1.76 \cdot 10^{-5}$.
23. KCN; $K_{\text{HCN}} = 6.2 \cdot 10^{-10}$.
24. NH_4CN ; $K_{\text{HCN}} = 6.2 \cdot 10^{-10}$.
25. Na_2SO_3 ; $K_{\text{HSO}_3^-} = 6.2 \cdot 10^{-10}$.
26. NaHSO_3 ; $K_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 1.4 \cdot 10^{-2}$.
27. Na_2CO_3 ; $K_{\text{HCO}_3^-} = 4.8 \cdot 10^{-11}$.

28. NaHCO_3 ; $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4.5 \cdot 10^{-7}$.
29. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; $K_{\text{HCO}_3^-} = 4.8 \cdot 10^{-11}$.
30. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; $K_{\text{HA}} = 1.74 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1.76 \cdot 10^{-5}$.
31. Na_3PO_4 ; $K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 5.0 \cdot 10^{-3}$.
32. NaClO ; $K_{\text{HClO}} = 5 \cdot 10^{-8}$.
33. NaHS ; $K_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \cdot 10^{-7}$.
34. K_2S ; $K_{\text{HS}^-} = 2.5 \cdot 10^{-3}$.
35. HCOONa ; $K_{\text{HCOOH}} = 4.0 \cdot 10^{-13}$.
36. Какую навеску хлорида аммония следует растворить в 100 см^3 раствора, чтобы pH раствора был равен 6?
37. В каком объеме следует растворить навеску ацетата натрия 0.03 г, чтобы получить раствор с $\text{pH} = 8$?
38. Навеску NaHCO_3 0.05 г растворили в 100 см^3 раствора. Вычислить pH.
39. Навеску Na_2CO_3 0.1 г растворили в 500 см^3 раствора. Вычислить pH.
40. Какую навеску нитрата аммония следует растворить в 150 см^3 раствора, чтобы pH раствора стал равен 5?
41. В каком объеме следует растворить навеску соды Na_2CO_3 0.005 г, чтобы pH раствора был равен 9?

Расчет pH буферных растворов

В задачах 42-51 вычислить pH буферных смесей:

42. Смесь, содержащая равные объемы 1.0 % растворов муравьиной кислоты и ее натриевой соли.
43. 0.01 М раствор уксусной кислоты, к которому прибавили 0.1 М раствор ацетата калия.
44. Буферная смесь, содержащая равные объемы 5.0 % растворов гидроксида аммония и хлорида аммония.
45. Смесь 0.02 М раствора хлорноватистой кислоты и 0.2 М раствора ее калиевой соли.

46. Смесь, содержащая равные объемы 10.0 % растворов йодноватистой кислоты и ее натриевой соли.
47. 0.01 М раствор синильной кислоты в присутствии 1.0 М раствора калиевой соли.
48. 0.02 М раствор гидроксида аммония в присутствии 0.2 М раствора хлорида аммония.
49. Смесь, содержащая равные объемы 5.0 % растворов азотистой кислоты и ее натриевой соли.
50. Смесь, содержащая равные объемы 0.5 % растворов бензойной кислоты и ее натриевой соли.
51. Смесь, содержащая равные объемы 1.0 % растворов бромноватистой кислоты и ее калиевой соли.

3.9 Вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте закон действия масс. Укажите границы его применимости.
2. Что такое константа равновесия?
3. Что такое равновесная концентрация?
4. Запишите математическое выражение константы диссоциации водного раствора уксусной кислоты.
5. Какие протолиты называют амфипротонными?
6. Что такое автопротолиз воды?
7. Какие протолиты называют сопряженными?
8. Напишите уравнения протолиза (диссоциации) фосфорной кислоты H_3PO_4 и математические выражения для констант по каждой ступени.
9. Напишите выражение константы автопротолиза воды.
10. Дайте определение понятий рН, рОН.
11. Как вычислить концентрацию ионов водорода и рН в растворе сильной кислоты, сильного основания?
12. Как связаны между собой константы равновесий сопряженных кислот и оснований?
13. Что такое буферный раствор?

14. Почему прибавление буферного раствора стабилизирует рН, а небольшие добавки кислоты и основания не вызывают изменения рН буферного раствора?

15. От чего зависит рН буферного раствора?