

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 04.05.2022 21:55:17

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

## МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



## РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия» «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Курс 2017

Составитель: Н. А. Борщ

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент кафедры  
«Фундаментальная химия и химическая технология»  
С.Д. Пожидаева

**Равновесия в растворах малорастворимых соединений. Расчеты в гравиметрическом анализе:**  
методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Н. А. Борщ, Курск, 2017. 25 с.

Методические указания соответствуют требованиям программы по дисциплине «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА».

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать  
Усл. печ. л. 1.09 Уч.-изд. л. 0.96  
Бесплатно.  
Формат 60x84 1/16  
Тираж 30 экз. Заказ  
Юго-Западный государственный университет.  
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## 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 практической самостоятельной работы, в которой студент становится активным субъектом обучения, что означает:

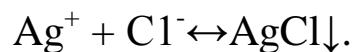
- способность занимать в обучении активную позицию;
- готовность мобилизовать интеллектуальные и волевые усилия для достижения учебных целей;
- умение проектировать, планировать и прогнозировать учебную деятельность;
- привычку инициировать свою познавательную деятельность на основе внутренней положительной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

Данные методические указания по выполнению практической и самостоятельной работы студентов предназначены для углубленного изучения дисциплины «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» в аудиторное и внеаудиторное время.

# 1 РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## 1.1 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  $\text{AgCl}$  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  $a_{\text{Ag}^+}$  и  $a_{\text{Cl}^-}$  — активности соответствующих ионов,  $[\text{Ag}^+]$  и  $[\text{Cl}^-]$  — равновесные концентрации этих же ионов, моль/дм<sup>3</sup>;  $f_{\text{Ag}^+}$  и  $f_{\text{Cl}^-}$  — 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  $\text{AgCl}$  можно записать в виде следующего выражения:

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

Для некоторой труднорастворимой соли  $M_pA_q$  можно записать:

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

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/дм<sup>3</sup>. 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.

## **1.2. 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.

## **1.3 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.

#### **1.4 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 производлениями растворимости. Первым выпадает в осадок то вещество, ПР которого достигается раньше.

Для однотипных соединений, таких как  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgCNS}$ , очередьность может быть определена простым сопоставлением значений ПР этих соединений.

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

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

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

Следовательно, в одинаковых условиях первым должен осаждаться иодид, далее бромид, затем роданид и, наконец, хлорид серебра. Если концентрации однотипных ионов не равны, то задачи такого рода могут решаться на основании расчетов.

#### **1.5 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].

## 2 РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

### 2.1 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 соосаждению 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  $\pm 0.0002$  г), характер получаемого осадка — аморфный, мелкокристаллический, крупнокристаллический.

Необходимо исходить из того, чтобы относительная ошибка гравиметрического анализа не превышала  $\pm 0.2\%$ . 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  $\delta$  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  $\pm 0.2\%$ , 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 исходной навески анализируемого вещества (в граммах) рассчитывают по формуле (2.3):

$$m = m_{\Gamma\Phi} \cdot F/C$$

где  $m_{\Gamma\Phi}$  — 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  $M_{\Gamma\Phi}$ , умноженное на число  $n$  молей определяемого компонента, из которого получается один моль гравиметрической формы:

$$F = nM_X/M_{\Gamma\Phi}.$$

Так, если из двух молей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получается один моль гравиметрической формы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то  $n = 2$ . Если изодного моля  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  получают один моль гравиметрической формы  $\text{BaCrO}_4$ , то  $n = 1$ .

Величины гравиметрического фактора для ряда гравиметрических форм можно найти в справочнике [1].

## 2.2 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  $\text{HCl}$ ), то берут двух-трехкратный его избыток по сравнению со стехиометрическим (т. е. соответствующим уравнению реакции образования осадка). Если осадитель нелетуч (например, раствор хлорида бария  $\text{BaCl}_2$ ), 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  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и др.

В качестве органических осадителей применяют растворы диметилглиоксимиа, 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 осаждающего 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.

### 3 РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

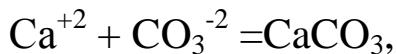
*Пример 1.* Вычислить произведение растворимости  $\text{BaSO}_4$ , если по табличным данным растворимость его равна 2.33 мг/дм<sup>3</sup>.

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

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

*Пример 2.* Вычислить растворимость  $\text{CaCO}_3$  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  $1.3 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CaCO}_3$ . Растворимость  $a$  (в граммах) получим, умножив концентрацию в моль/дм<sup>3</sup> на молярную массу  $\text{CaCO}_3$ , т.е. на 100 г/моль:

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

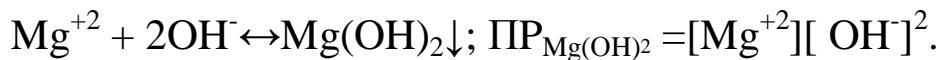
Приняв плотность такого разбавленного раствора равной 1, получим: растворимость  $\text{CaCO}_3$  равной  $1.3 \cdot 10^{-3}$  г/100 г.

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

*Пример 3.* Может ли образоваться осадок  $\text{Mg(OH)}_2$ , если смешать равные объемы 0.5 М  $\text{MgCl}_2$  и 0.1 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ ?

*Решение.* Учитывают уменьшение начальных концентраций растворов за счет увеличения объема при слиянии. Так, при слиянии двух равных объемов суммарный объем увеличивается вдвое, а концентрации уменьшаются вдвое, т.е. концентрация раствора  $\text{MgCl}_2$  станет равной  $0.5 : 2 = 0.25$  моль/дм<sup>3</sup>, а концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  – равной  $0.1 : 2 = 0.05$  моль/дм<sup>3</sup>.

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  $\text{Mg(OH)}_2$  нужно знать концентрацию ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$ . Концентрацию  $\text{Mg}^{2+}$  принимаем

равной 0.25 моль/дм<sup>3</sup>, учитывая, что MgCl<sub>2</sub> является сильным электролитом.

Для вычисления концентраций ионов OH<sup>-</sup> используют выражение для константы диссоциации NH<sub>4</sub>OH, т.е.

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

Приняв равновесные концентрации [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] = x и [NH<sub>4</sub>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:

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

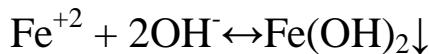
Используя значения [Mg<sup>2+</sup>] = 0.25 и [OH<sup>-</sup>] = 9.5 · 10<sup>-4</sup> для вычисления произведения начальных концентраций по выражению для ПР, получают:

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

Полученную величину сопоставляют с табличным значением ПР = 5 · 10<sup>-12</sup>. Видно, что рассчитанное произведение концентраций превышает табличное значение ПР<sub>Mg(OH)<sub>2</sub></sub>, т.е. раствор пересыщен и осадок должен выпадать.

*Пример 4.* При каком значении pH начнется выпадение осадка Fe(OH)<sub>2</sub> из 0.1 М раствора FeSO<sub>4</sub> при добавлении NaOH?

*Решение.* Образование осадка описывается ионным уравнением



и для него выполняется условие

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

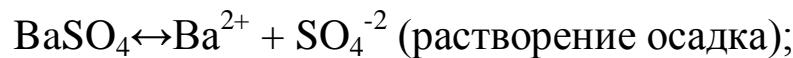
Равновесную концентрацию [Fe<sup>+2</sup>] считают равной 0.1 моль/дм<sup>3</sup>, так как FeSO<sub>4</sub> — сильный электролит, и тогда, исходя из выражения для ПР, получают:

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

Находят  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 7$ ; следовательно  $\text{pH} = 14 - 7 = 7$ . Значит, при  $\text{pH} = 7$  начинается выпадение осадка  $\text{Fe(OH)}_2$  из 0.1 М раствора  $\text{FeSO}_4$  при добавлении  $\text{NaOH}$ .

*Пример 5.* Вычислить растворимость  $\text{BaSO}_4$  в растворе 0.1 М серной кислоты.  $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1.1 \cdot 10^{-10}$ .

*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  $\text{Ba}^{2+}$  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/дм<sup>3</sup>.

Концентрация растворенных молекул  $\text{BaSO}_4$  равна равновесной концентрации ионов бария в растворе (это следует из уравнения диссоциации сульфата бария). Тогда растворимость этого осадка (в мг/дм<sup>3</sup>) можно определить из уравнения:

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

или  $2.57 \cdot 10^{-4}$  мг/дм<sup>3</sup>

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  $\text{NaOH}$  к раствору, содержащему 0.1 М  $\text{MnCl}_2$  и 0.001 М  $\text{FeCl}_3$ ?

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

Учитывая, что  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  - сильные электролиты, считают концентрацию  $[\text{Mn}^{2+}] = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup> и  $[\text{Fe}^{+3}] = 0.001$  моль/дм<sup>3</sup>. Записывают выражения для PR:

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

Подставляют значения  $[\text{Mn}^{2+}] = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[\text{Fe}^{+3}] = 0.001$  моль/дм<sup>3</sup> 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  $\text{OH}^-$ , и он будет выпадать в осадок первым.

Для начала осаждения  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  нужна концентрация  $[\text{OH}^-] = 6.3 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, 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  $[\text{OH}^-] = 3.4 \cdot 10^{-12}$  моль/дм<sup>3</sup>, 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/дм<sup>3</sup>  $\text{KCl}$  и 0.02 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CaCl}_2$ .

*Решение.* Диссоциация сильных электролитов  $\text{KCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  описывается уравнениями



Концентрации ионов в растворе будут равны:

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

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

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

*Пример 8.* Вычислить влияние «солевого эффекта» на растворимость сульфата свинца за счет присутствия в растворе 0.1 моль/дм<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>.

*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<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, которые при ионной силе 0.1 равны 0.33.

Вычисляем растворимость PbSO<sub>4</sub>(α<sup>(1)</sup><sub>PbSO4</sub>), принимая коэффициенты активности ионов, равными 1, аналогично решению в примере 2:

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

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

Вычисляем растворимость PbSO<sub>4</sub> (α<sup>(2)</sup><sub>PbSO4</sub>) в присутствии 0.1 М моль/дм<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>, т.е. с учетом истинных коэффициентов активности ионов:

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

Откуда

$$\begin{aligned} \alpha^{(2)}_{\text{PbSO}_4} &= [\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}}{f_{\text{Pb}^{2+}} f_{\text{SO}_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{1.6 \cdot 10^{-8}}{0.33 \cdot 0.33}} = \\ &= \frac{1.27 \cdot 10^{-4}}{0.33} \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

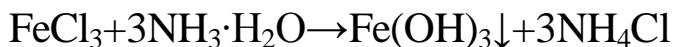
Отношение растворимостей α<sup>(2)</sup><sub>PbSO4</sub> и α<sup>(1)</sup><sub>PbSO4</sub> характеризует влияние «солевого эффекта», т.е. повышение растворимости малорастворимого соединения в присутствии сильных электролитов:

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

Таким образом, растворимость  $\text{PbSO}_4$  повышается в 3 раза.

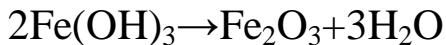
*Пример 9.* Расчет массы исходной навески при гравиметрическом определении железа(III) в хлориде  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  осаждением раствором аммиака в виде гидроксида железа(III)  $\text{Fe(OH)}_3$  (осаждаемая форма) с последующим прокаливанием осаждаемой формы до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (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(III) в одном моле гравиметрической формы равно двум, а в одном моле исходного хлорида железа(III) — единице. Следовательно, число молей хлорида железа(III) в исходной навеске должно быть в два раза больше числа молей оксида железа(III) в навеске гравиметрической формы. Тогда масса исходной навески хлорида железа(III) 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(III) 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  $\text{BaCrO}_4$  (гравиметрическая форма).

Осаждаемая форма — также хромат бария — представляет собой мелкокристаллический осадок.

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

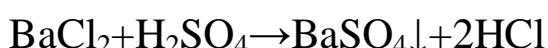
Тогда

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

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

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  $V_{\text{BaCl}_2}$  0.2 моль/л раствора хлорида бария, необходимый для стехиометрического превращения всей серной кислоты всульфат 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  $\text{BaCl}_2$  содержится 0.2 моля  $\text{BaCl}_2$ .

В  $V_{\text{BaCl}_2}$  мл 0.2 моль/л того же раствора содержится 0.002 моля  $\text{BaCl}_2$ .

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 полуторакратный 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.

#### 4 ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

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

1. В 500 см<sup>3</sup> насыщенного раствора содержится  $9.5 \cdot 10^{-4}$  г  $\text{AgCl}$ .
2. Из 2 дм<sup>3</sup> насыщенного раствора после выпаривания получено 2.688 г  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- 3 Растворимость  $\text{CaCO}_3$  равна 0.0062 г/дм<sup>3</sup>.
4. Растворимость  $\text{Fe(OH)}_3$  равна  $2 \cdot 10^{-8}$  г/дм<sup>3</sup>.
5. В 2.5 дм<sup>3</sup> насыщенного раствора содержится 21.5 мг  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .
6. Растворимость  $\text{AgCl}$  равна 2.57 мг/дм<sup>3</sup>.

7. Насыщенный раствор содержит 3.84 мг  $\text{PbSO}_4$  в 100 см<sup>3</sup>.
8. В 2 дм<sup>3</sup> насыщенного раствора содержится 0.124 г  $\text{CaCO}_3$ .
9. Для насыщения 200 см<sup>3</sup> воды требуется 0.57 мг  $\text{BaCO}_3$ .
10. Растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  при 20 °C равна  $4.8 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.
11. Растворимость  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  равна  $1.96 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>.
12. На основании произведения растворимости рассчитать, сколько граммов  $\text{BaCrO}_4$  содержится в 500 см<sup>3</sup> насыщенного раствора этой соли.
13. Определить массовую долю ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в насыщенных растворах следующих солей: а)  $\text{BaSO}_4$ ; б)  $\text{BaCO}_3$ ; в)  $\text{BaF}_2$ .
14. Вычислить растворимость  $\text{Mg(OH)}_2$  в г/дм<sup>3</sup>, если  $\text{PR}_{\text{Mg(OH)}_2} = 6 \cdot 10^{-10}$ .
15. Зная  $\text{PR}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ , равное  $1.1 \cdot 10^{-12}$ , вычислить растворимость этой соли в моль/дм<sup>3</sup>.
16. Вычислить молярную концентрацию и растворимость насыщенного раствора  $\text{PbSO}_4$  (в г/дм<sup>3</sup>).
17. По произведению растворимости  $\text{PbI}_2$ , равному  $1.1 \cdot 10^{-9}$ , вычислить растворимость в моль/дм<sup>3</sup>, г/дм<sup>3</sup>.
18. Во сколько раз растворимость  $\text{AgCl}$  в растворе 0.1 M  $\text{NaCl}$  меньше по сравнению с его растворимостью в воде без учета и с учетом коэффициентов активности?
19. Вычислить растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  с молярной концентрацией 0.01 М.
20. Как повлияет на растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  присутствие в растворе KCl с концентрацией 0.1 моль/дм<sup>3</sup>?
21. Вычислить растворимость  $\text{CaCO}_3$  в 0.01 M растворе  $\text{KNO}_3$ , если  $\text{PR}_{\text{CaCO}_3} = 2.8 \cdot 10^{-9}$  (протонизацией карбонат-иона пренебречь). Во сколько раз растворимость  $\text{CaCO}_3$  в этом растворе больше, чем в воде?

22. Вычислить растворимость  $\text{PbI}_2$  в  $0.02\text{ M}$  растворе  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Во сколько раз растворимость  $\text{PbI}_2$  в этом растворе больше, чем в воде?
23. Во сколько раз повысится растворимость  $\text{PbSO}_4$  в растворе, содержащем  $3.4\text{ г/дм}^3 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  по сравнению с его растворимостью в воде?
24. Во сколько раз увеличится растворимость  $\text{AgBr}$  из-за «солевого эффекта» в  $0.05\text{ M}$  растворе  $\text{NaNO}_3$ ?
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  $\text{Ag}^+$  в насыщенном растворе.
26. Во сколько раз растворимость  $\text{BaCO}_3$  в  $0.01\text{ M}$  растворе  $\text{KNO}_3$  выше по сравнению с его растворимостью в воде?
27. Какая концентрация ионов  $\text{Pb}^{2+}$  останется в растворе при осаждении его в виде  $\text{PbSO}_4$  действием серной кислоты в эквивалентном соотношении?
28. При осаждении ионов  $\text{Ba}^{2+}$  создан избыток карбонат-ионов, равный  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм $^3$ . Сколько граммов  $\text{Ba}^{2+}$  останется в растворе, если осаждение проводили в объеме  $200\text{ см}^3$ ?
29. Сколько молей ионов  $\text{Sr}^{2+}$  останется в  $500\text{ см}^3$  насыщенного раствора при осаждении  $\text{SrSO}_4$ , если концентрация сульфат-ионов при этом  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм $^3$ .
30. Вычислить массу хрома (в граммах), оставшегося в  $200\text{ см}^3$  раствора после осаждения хромата свинца, если концентрация ионов свинца при этом  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ .
31. Вычислить концентрацию ионов магния в растворе, если после осаждения его в виде гидроксида pH раствора был равен 10.
32. Железо осадили в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  из  $200\text{ см}^3$  раствора при pH = 3. Вычислить массу железа, оставшегося в насыщенном растворе над осадком.

33. В растворе, содержащем ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\Gamma$ , создана концентрация ионов серебра, равная  $1 \cdot 10^{-4} M$ . Какова концентрация этих ионов после выпадения осадков  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgI}$ ?
34. Чему равна концентрация ионов  $\text{Ba}^{+2}$  в растворе, если к  $100 \text{ см}^3$   $0.05 \text{ M}$  раствора  $\text{BaCl}_2$  прибавлено  $100 \text{ см}^3$  раствора  $0.06 \text{ M}$  сульфата натрия?
35. К  $50 \text{ см}^3$  раствора, содержащего  $1.7 \cdot 10^{-4}$  моль/дм $^3$  нитрата серебра, прибавлено  $150 \text{ см}^3$   $0.01 \text{ M}$  раствора  $\text{NaCl}$ . Чему равны концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  после осаждения  $\text{AgCl}$ ?
36. К  $0.02 \text{ M}$  раствору  $\text{MnCl}_2$  прибавили равный объем  $0.03 \text{ M}$  раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Чему равны концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  после выпадения осадка  $\text{MnCO}_3$ ?
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  $0.001 \text{ N}$  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  $0.2 \text{ M}$  раствор сульфата магния равным объемом  $0.2 \text{ M}$  раствора гидроксида аммония?
42. Насыщенный раствор сульфата кальция смешали с равным объемом раствора, содержащего  $0.0248 \text{ г}$  оксалата аммония в  $1 \text{ л}$ . Произойдет ли образование осадка?

43. При какой концентрации ионов магния начнется выпадение осадка гидроксида магния из раствора, имеющего pH 8.7?
44. При каком значении pH начнется выпадение осадка гидроксида кобальта из 0.1 М 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 —  $\text{As}_2\text{S}_3$  —  $\text{SO}_4^{2-}$  —  $\text{BaSO}_4$ . Ответ: 0.2140.
48. Рассчитать фактор пересчета (гравиметрический фактор) для вычисления массы HF, определяемого по схеме HF —  $\text{CaF}_2$  —  $\text{CaSO}_4$ . Ответ: 0.2939.
49. Рассчитать массу  $\text{KClO}_4$ . При анализе раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  получили осадок  $\text{PbCrO}_4$  массой 0.1524 г. В этом же растворе определяли калий в виде  $\text{KClO}_4$ .
50. Рассчитать массу  $\text{FeCl}_3$  которую следует взять для получения 0.2 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
1. Рассчитать навеску сплава с массовой долей Mg 0.5%, чтобы при гравиметрическом определении получилось 0.1 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .
  2. Рассчитать минимальную навеску технического хлорида бария, содержащего около 20% бария, при определении бария гравиметрическим методом в виде  $\text{BaSO}_4$ .
  3. Рассчитать массу вещества, содержащего около 20 %  $\text{NaCl}$  и 30 %  $\text{KC1}$ , которую следует взять для получения 0.5 г  $\text{AgCl}$ ? Ответ: 0.47 г.
  4. Рассчитать объем соляной кислоты ( $\rho = 1.17 \text{ г/см}^3$ ), который потребуется для осаждения серебра в виде  $\text{AgCl}$  из 2.0 г

сплава, содержащего 22 % Ag, при использовании полуторного количества осадителя? Ответ: 0.56 мл.

5. Рассчитать объем раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  с массовой долей 2.5% для осаждения кальция из 200 мл раствора с молярной концентрацией  $\text{CaCl}_2 = 0.05$ , чтобы при осаждении был создан избыток осадителя в 20%.

6. Рассчитать объем  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1.24 \text{ г/см}^3$ ), который потребуется для превращения 0.35 г  $\text{CaO}$  в  $\text{CaSO}_4$ ? Ответ: 1.5 мл.

7. Рассчитать массу диметилсульфата  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_4$  которая необходима для осаждения бария из раствора, содержащего 0.2 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , при трехкратном количестве осадителя? Ответ: 0.31 г.

8. Рассчитать потери  $\text{CaCO}_3$  при промывании 0.3 г осадка 250 мл воды. Рассчитать потери (%) вследствие растворимости  $\text{CaCO}_3$ . Ответ:  $1.54 \cdot 10^{-3}$  г; 0.51%.

9. Рассчитать потери кальция за счет растворимости осадка оксалата кальция при промывании его 300 мл 1.5 % раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ? Ответ:  $2.62 \cdot 10^{-7}$  г.

10. Рассчитать объем воды, который потребуется для промывания осадка  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  массой 0.5 г, чтобы потери за счет растворимости не превышали 0.05%. Ответ: 16.2 мл.

11. Рассчитать объем 25 % раствора  $\text{NH}_3$  который нужно добавить к 150 мл промывной жидкости, чтобы при промывании осадка  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  потери за счет растворимости составили не более 0.0001 г  $\text{MgO}$ . Ответ: 0.53 мл.

12. Рассчитать массовую долю (%)  $\text{FeO}$  в образце технического железного купороса, если из навески 0.9200 г в результате анализа получили 0.2545 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Рассчитать массовую долю (%)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в исследуемом образце. Ответ: 24.89%; 96.32%.

13. Рассчитать массовую долю  $\text{P}_2\text{O}_5$  во влажном и сухом суперфосфате. Из исходной навески 0.3427 г влажного суперфосфата получено 0.1028 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Влажность суперфосфата составляет 12.36%.

14. Рассчитать массовую долю (%)  $\text{MgO}$  в исследуемом образце после прокаливания, если до прокаливания навеска состояла из 36.00%  $\text{MgCO}_3$ , 51.00%  $\text{Mg(OH)}_2$ , 10.00%  $\text{H}_2\text{O}$  и 3.00%  $\text{SiO}_2$ . Ответ: 94.59%.

15. Рассчитать массовую долю (%) Р в анализируемом веществе. Навеску органического соединения массой 0.4004 г озолили и золу растворили в колбе вместимостью 200.0 мл. Из 20.00 мл раствора получили 0.1982 г  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ . Ответ: 8.17%.

16. Рассчитать массовую долю (%) салициловой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$  в препарате. Для определения салициловой кислоты навеску фармацевтического препарата массой 0.2101 г перевели в раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , добавили иод и получили 0.5175 г тетраиодфениленхинона ( $\text{C}_6\text{I}_4\text{O}_2$ ). Ответ: 98.93%.

17. Рассчитать массовые доли (%)  $\text{NaCl}$  и  $\text{KC1}$  в смеси. Из навески смеси  $\text{NaCl}$  и  $\text{KC1}$  массой 0.1225 г получили 0.2850 г  $\text{AgCl}$ . Ответ: 76.26%; 23.74%.

18. Рассчитать массовые доли (%)  $\text{Vg}$  и  $\text{AgBr}$  в смеси. Смесь  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  содержит 65.85 % Ag. Ответ: 22,48%; 52,83%.

19. Рассчитать массовые доли (%)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KHCO}_3$  в исследуемой пробе. При прокаливании пробы, содержащей смесь  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KHCO}_3$  массой 1.712 г, получили 0.5512 г  $\text{CO}_2$ . Ответ: 97.15%; 2.85%.

20. Рассчитать массовые доли  $\text{Ca}$  и  $\text{Ba}$  в исходной смеси. Из навески смеси  $\text{CaO}$  и  $\text{BaO}$  массой 0.5000 г получили 0.9151 г смеси  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{BaSO}_4$ . Ответ: 24.31 %; 59.09%.

21. Рассчитать массовые доли (%)  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  в исходной смеси. Из смеси  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  массой 0.9876 г после прокаливания получили 0.5123 г смеси  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . Ответ: 19.81 %, 14.56%.

22. Рассчитать эмпирическую формулу оксида меди. Из навески оксида меди массой 0.1200 г получили осадок оксихинолината Cu массой 0.5901 г. Ответ:  $\text{Cu}_2\text{O}$ .