

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 16.12.2024 10:35

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d59e5f1c11eabbf73e945df4a4851fda56d089

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»

(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



## ПРАКТИЧЕСКИЕ И САМОСТОЯТЕЛЬНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов 2 курса по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология направленности «Современные композиционные материалы».

Курск 2024

УДК 543.21

Составители: Л.С. Агеева

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *С.Д. Пожидаева*

**Практические и самостоятельные работы по химическому анализу** : методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов 2 курса по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология направленности «Современные композиционные материалы» / Минобрнауки России, Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л. С. Агеева. – Курск, 2024. – 57 с.

Методические указания включают учебные материалы для практической и самостоятельной работы по разделу химического анализа и соответствуют требованиям программы по дисциплине «Аналитическая химия».

Предназначены для студентов 2 курса, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология направленности «Современные композиционные материалы».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *6.12.24* Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 3.31. Уч.-изд. л. 3.0.

Тираж 100 экз. Заказ *1849* Бесплатно.

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» в аудиторное и внеаудиторное время.

# 1 РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

## 1.1 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 нею основание, так же как основание и сопряженная с ним кислота, составляют кислотно-основную (протолитическую) пару. Примеры протолитических пар:

Кислота		Основание
HCl	$\leftrightarrow$	$H^+ + Cl^-$
CH <sub>3</sub> COOH	$\leftrightarrow$	$H^+ + CH_3COO^-$
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\leftrightarrow$	$H^+ + HCO_3^-$
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	$\leftrightarrow$	$H^+ + H_2O$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\leftrightarrow$	$H^+ + NH_3$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\leftrightarrow$	$H^+ + CO_3^{2-}$

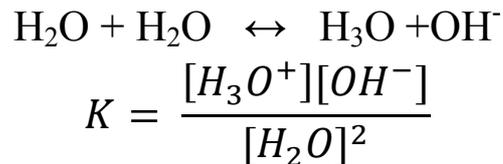
Из этих примеров следует, что кислоты могут быть подразделены на молекулярные (HCl, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), катионные (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) и анионные (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Аналогично основания делятся на молекулярные, анионные, катионные.

Протолиты, обладающие как протонодонорными, так и протоноакцепторными свойствами, называют амфипротонными (H<sub>2</sub>O, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Вещества, которые классическая теория относит к классу солей, при растворении образуют два протолита — катионную кислоту и анионное основание:



### 1.1.1 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:



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  $25^\circ \text{C}$  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/дм<sup>3</sup>.

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

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

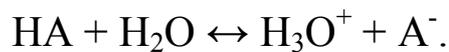
Отсюда следует, что для воды и водных растворов выполняется следующее равенство:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

### 1.1.2 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) кон-

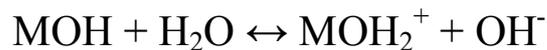
центрация ионов меньше начальной концентрации электролита. Эффективная концентрация ионов называется активностью. Зависимость между концентрацией ( $C$ ) и активностью ( $a$ ) ионов выражается уравнением:  $A = f \cdot C$ , где  $f$  — коэффициент активности. В очень разбавленных растворах сильных электролитов  $f = 1$  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:

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] = C_{HA} + K_W/[H_3O^+]$$

В упрощенной форме

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

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

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

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

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

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

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

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

### 1.1.3 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 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  $K_{\text{HA}}$ :

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

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:

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

Для водных растворов сопряженных кислот и оснований справедливо следующее соотношение:

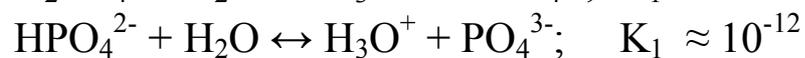
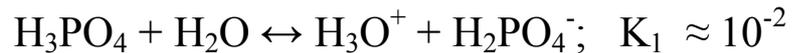
$$K_{\text{HA}} \cdot K_{\text{A}^-} = K_{\text{W}}$$

Значения констант диссоциации кислот и оснований имеются в

справочной литературе. Пользуясь этим выражением, можно оценить силу сопряженных с ними оснований и кислот.

### ***1.1.4 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.

### ***1.1.5 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) и аммиачный буфер (водный раствор аммиака и хлорида аммония, т.е. пара  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$ ).

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

Для смеси слабой кислоты  $\text{HA}$  и сопряженного основания  $\text{A}^-$  рН рассчитывают по формуле:

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

где  $\text{p}K_{\text{HA}} = -\lg K_{\text{HA}}$ .

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

### 1.1.6 Решения типовых задач

*Пример 1.* Вычислить рН 0.01 М раствора азотной кислоты.

*Решение.*  $\text{HNO}_3$  — сильная кислота, т.е.

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HNO}_3} = 0.01 \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{рН} = -\lg 0.01 = 2.$$

*Пример 2.* Вычислить рН 0.05 М раствора КОН.

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

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

$$\text{рОН} = -\lg 0.05 = 1.3; \text{рН} = 14 - 1.3 = 12.7.$$

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

*Решение:*

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

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

*Пример 4.* Вычислить активность ионов  $\text{H}^+$  в 0.3 М растворе азотной кислоты.

*Решение.* Так как концентрация раствора азотной кислоты достаточно велика, коэффициенты активности ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  вычисляем с учетом ионной силы раствора:

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

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

$$f_{\text{H}^+} = f_{\text{NO}_3^-} = 0.66; a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} C_{\text{HNO}_3} = 0.66 \cdot 0.33 = 0.2 \text{ моль/дм}^3.$$

*Пример 5.* Вычислить концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и рН 0.5 М раствора пропионовой кислоты  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ;  $K_{\text{HA}} = 1.4 \cdot 10^{-5}$ .

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

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

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

*Пример 6.* Вычислить рН 0.01 М раствора аммиака.  $K_{\text{NH}_3} = 1.76 \cdot 10^{-5}$ .

*Решение:* В водном растворе аммиака имеет место равновесие:



Поскольку  $K_{\text{NH}_3} < 1 \cdot 10^{-4}$  полагаем, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна его общей концентрации:

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

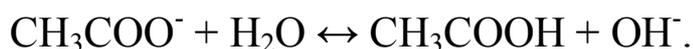
$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 2.4 \cdot 10^{-11};$$

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

*Пример 7.* Вычислить pH 0.01 М раствора ацетата натрия.

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

*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:

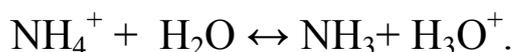
$$K_{\text{A}} = 1 \cdot 10^{-14} / 1.75 \cdot 10^{-5} = 5.7 \cdot 10^{-10}.$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5.7 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2}}} = 4.2 \cdot 10^{-9};$$

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

*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:

$$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_W}{K_{\text{NH}_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{(1.76 \cdot 10^{-5})} = 5.68 \cdot 10^{-10};$$

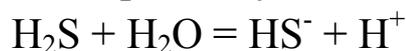
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4^+} C_{\text{NH}_4^+}} = \sqrt{5.68 \cdot 10^{-10} \cdot 0.01} = 2.38 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$$

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

*Пример 9.* Вычислить pH раствора  $\text{H}_2\text{S}$  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 рН раствора по упрощенной формуле:

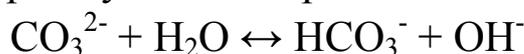
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-7} \cdot 0.1} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{pH} = 4.$$

*Пример 10.* Вычислить рН 0.1 М водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;

Для угольной кислоты  $K_1 = 4.5 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2 = 4.8 \cdot 10^{-11}$ .

*Решение:* рН раствора обусловлен протолизом карбонат-иона:



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

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

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

$$\text{pH} = 11 - \lg 4.5 = 11 - 0.65 = 10.35.$$

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

*Решение.* рН ацетатной буферной смеси вычисляем, пользуясь уравнением:

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

### 1.1.7 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 М раствор азотистой кислоты,  $K = 6.9 \cdot 10^{-4}$ .
12. 0.2 М раствор синильной кислоты,  $K = 5 \cdot 10^{-10}$ .
13. 0.01 М раствор муравьиной кислоты,  $K = 1.8 \cdot 10^{-4}$ .
14. 0.02 М раствор уксусной кислоты,  $K = 1.74 \cdot 10^{-5}$ .
15. 0.5 М раствор гидроксида аммония,  $K = 1.76 \cdot 10^{-5}$ .
16. 0.2 М раствор иодноватистой кислоты,  $K = 2.3 \cdot 10^{-11}$ .

В задачах 17 — 35 вычислить рН 0.1 М 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.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;  $K_{\text{HA}} = 1.74 \cdot 10^{-5}$ .
22.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1.76 \cdot 10^{-5}$ .
23.  $\text{KCN}$ ;  $K_{\text{HCN}} = 6.2 \cdot 10^{-10}$ .
24.  $\text{NH}_4\text{CN}$ ;  $K_{\text{HCN}} = 6.2 \cdot 10^{-10}$ .
25.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $K_{\text{HSO}_3^-} = 6.2 \cdot 10^{-10}$ .
26.  $\text{NaHSO}_3$ ;  $K_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ .
27.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $K_{\text{HCO}_3^-} = 4.8 \cdot 10^{-11}$ .
28.  $\text{NaHCO}_3$ ;  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4.5 \cdot 10^{-7}$ .
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.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;  $K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ .
32.  $\text{NaClO}$ ;  $K_{\text{HClO}} = 5 \cdot 10^{-8}$ .
33.  $\text{NaHS}$ ;  $K_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \cdot 10^{-7}$ .
34.  $\text{K}_2\text{S}$ ;  $K_{\text{HS}^-} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ .
35.  $\text{HCOONa}$ ;  $K_{\text{HCOOH}} = 4.0 \cdot 10^{-13}$ .

36. Какую навеску хлорида аммония следует растворить в  $100 \text{ см}^3$  раствора, чтобы рН раствора был равен 6?
37. В каком объеме следует растворить навеску ацетата натрия  $0.03 \text{ г}$ , чтобы получить раствор с  $\text{pH} = 8$ ?
38. Навеску  $\text{NaHCO}_3$   $0.05 \text{ г}$  растворили в  $100 \text{ см}^3$  раствора. Вычислить рН.
39. Навеску  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0.1 \text{ г}$  растворили в  $500 \text{ см}^3$  раствора. Вычислить рН.
40. Какую навеску нитрата аммония следует растворить в  $150 \text{ см}^3$  раствора, чтобы рН раствора стал равен 5?
41. В каком объеме следует растворить навеску соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0.005 \text{ г}$ , чтобы рН раствора был равен 9?

#### Расчет рН буферных растворов

В задачах 42 - 51 вычислить рН буферных смесей:

42. Смесь, содержащая равные объемы  $1.0 \%$  растворов муравьиной кислоты и ее натриевой соли.
43.  $0.01 \text{ М}$  раствор уксусной кислоты, к которому прибавили  $0.1 \text{ М}$  раствор ацетата калия.
44. Буферная смесь, содержащая равные объемы  $5.0 \%$  растворов гидроксида аммония и хлорида аммония.
45. Смесь  $0.02 \text{ М}$  раствора хлорноватистой кислоты и  $0.2 \text{ М}$  раствора ее калиевой соли.
46. Смесь, содержащая равные объемы  $10.0 \%$  растворов йодноватистой кислоты и ее натриевой соли.
47.  $0.01 \text{ М}$  раствор синильной кислоты в присутствии  $1.0 \text{ М}$  раствора калиевой соли.
48.  $0.02 \text{ М}$  раствор гидроксида аммония в присутствии  $0.2 \text{ М}$  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.

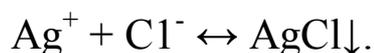
### ***1.1.8 Вопросы для самопроверки***

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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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?

## 2 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  $a_{\text{Ag}^+}$  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 AgCl можно записать в виде следующего выражения:

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

Для некоторой труднорастворимой соли  $\text{M}_p\text{A}_q$  можно записать:

$$PP_{MrAq} = [M]^p[A]^q.$$

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  $K_{дисс}$  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,  $PP$  которого достигается раньше.

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

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

$$PP_{AgI} = 1.5 \cdot 10^{-16}.$$

$$PP_{AgCl} > PP_{AgSCN} > PP_{AgBr} > PP_{AgI}.$$

Следовательно, в одинаковых условиях первым должен оседать иодид, далее бромид, затем роданид и, наконец, хлорид серебра. Если концентрации однотипных 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 учесть коэффициенты 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].

## 2.6 Расчеты в гравиметрическом анализе

### 2.6.1 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  $m$  исходной навески анализируемого вещества (в граммах) рассчитывают по формуле (2.3):

$$m = m_{\text{ГФ}} \cdot F / C$$

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

$$F = nM_X / M_{\text{ГФ}}.$$

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 из одного 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].

### **2.6.2 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 полуторакратный.

*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 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.

## 2.7 Решения типовых задач

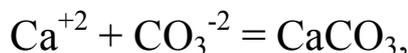
*Пример 1.* Вычислить произведение растворимости  $\text{BaSO}_4$ , если по табличным данным растворимость его равна 2.33 мг/дм<sup>3</sup>.

*Решение.* Для вычисления  $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{-2}]$  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 г/моль.  $0.00233/233.4 = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

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  $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{-2}] = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-10}$ .

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

*Решение.* Записываем уравнение образования осадка



согласно которому  $\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] = 1.7 \cdot 10^{-8}$ . 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

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

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:

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

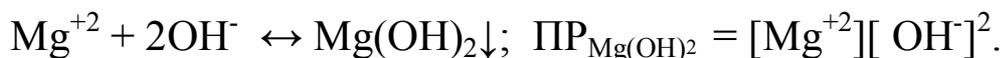
Приняв плотность такого разбавленного раствора равной 1, получим: растворимость  $\text{CaCO}_3$  равной  $1.3 \cdot 10^{-3}$  г/100 г.

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

равной  $0.25 \text{ моль/дм}^3$ , учитывая, что  $\text{MgCl}_2$  является сильным электролитом.

Для вычисления концентраций ионов  $\text{OH}^-$  используют выражение для константы диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 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:

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

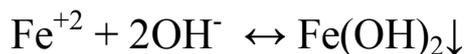
Используя значения  $[\text{Mg}^{2+}] = 0.25$  и  $[\text{OH}^-] = 9.5 \cdot 10^{-4}$  для вычисления произведения начальных концентраций по выражению для ПР, получают:

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

Полученную величину сопоставляют с табличным значением  $\text{ПР} = 5 \cdot 10^{-12}$ . Видно, что рассчитанное произведение концентраций превышает табличное значение  $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ , т.е. раствор пересыщен и осадок должен выпадать.

*Пример 4.* При каком значении pH начнется выпадение осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  из  $0.1 \text{ М}$  раствора  $\text{FeSO}_4$  при добавлении  $\text{NaOH}$ ?

*Решение.* Образование осадка описывается ионным уравнением



и для него выполняется условие

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

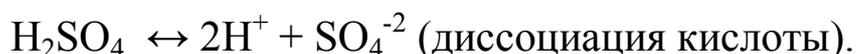
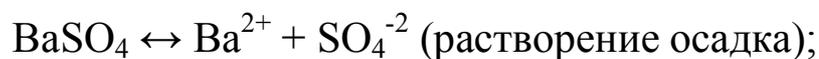
Равновесную концентрацию  $[\text{Fe}^{+2}]$  считают равной  $0.1 \text{ моль/дм}^3$ , так как  $\text{FeSO}_4$  — сильный электролит, и тогда, исходя из выражения для ПР, получают:

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

Находят  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 7$ ; следовательно  $\text{pH} = 14 - 7 = 7$ . Значит, при  $\text{pH} = 7$  начинается выпадение осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  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.  $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 1.1 \cdot 10^{-10}$ .

*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:

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

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

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

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

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 ПР:

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

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:

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

$C_{\text{Cl}^-} = 0.01 + 0.04 = 0.05 \text{ моль/дм}^3$ . 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  $0.1 \text{ моль/дм}^3 \text{ KNO}_3$ .

*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  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые при ионной силе  $0.1$  равны  $0.33$ .

Вычисляем растворимость  $\text{PbSO}_4$  ( $\alpha^{(1)}_{\text{PbSO}_4}$ ), 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  $\text{PbSO}_4$  ( $\alpha^{(2)}_{\text{PbSO}_4}$ ) 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

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

$\text{моль/дм}^3$ .

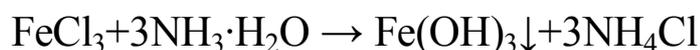
Отношение растворимостей  $\alpha^{(2)}_{\text{PbSO}_4}$  и  $\alpha^{(1)}_{\text{PbSO}_4}$  характеризует влияние «солевого эффекта», т.е. повышение растворимости малорастворимого соединения в присутствии сильных электролитов:

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

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

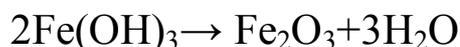
*Пример 9.* Расчет массы исходной навески при гравиметрическом определении железа (III) в хлориде  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  осаждением раствором аммиака в виде гидроксида железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (осаждаемая форма) с последующим прокаливанием осаждаемой формы до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (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  $m_{\text{BaCrO}_4} = 0.3$  г (поскольку осадок — мелкокристаллическое вещество).

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

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

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

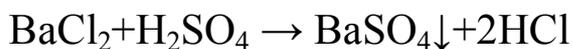
Тогда

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

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:  $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.2$  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, 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  $\text{BaCl}_2$  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 полтора 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.

## 2.8 Задачи для самостоятельной работы

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

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

7. Насыщенный раствор содержит 3.84 мг  $\text{PbSO}_4$  в  $100 \text{ см}^3$ .
8. В  $2 \text{ дм}^3$  насыщенного раствора содержится 0.124 г  $\text{CaCO}_3$ .
9. Для насыщения  $200 \text{ см}^3$  воды требуется 0.57 мг  $\text{BaCO}_3$ .
10. Растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  равна  $4.8 \cdot 10^{-5}$  моль/ $\text{дм}^3$ .
11. Растворимость  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  равна  $1.96 \cdot 10^{-3}$  г/ $\text{дм}^3$ .
12. На основании произведения растворимости рассчитать, сколько граммов  $\text{BaCrO}_4$  содержится в  $500 \text{ см}^3$  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  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в г/ $\text{дм}^3$ , 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/ $\text{дм}^3$ .
16. Вычислить молярную концентрацию и растворимость насыщенного раствора  $\text{PbSO}_4$  (в г/ $\text{дм}^3$ ).
17. По произведению растворимости  $\text{PbI}_2$ , равному  $1.1 \cdot 10^{-9}$ , вычислить растворимость в моль/ $\text{дм}^3$ , г/ $\text{дм}^3$ .
18. Во сколько раз растворимость  $\text{AgCl}$  в растворе  $0.1 \text{ M}$   $\text{NaCl}$  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  $0.01 \text{ M}$ .
20. Как повлияет на растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  присутствие в растворе  $\text{KCl}$  с концентрацией  $0.1$  моль/ $\text{дм}^3$ ?
21. Вычислить растворимость  $\text{CaCO}_3$  в  $0.01 \text{ M}$  растворе  $\text{KNO}_3$ , если  $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 2.8 \cdot 10^{-9}$  (протонизацией карбонат-иона пренебречь). Во сколько раз растворимость  $\text{CaCO}_3$  в этом растворе больше, чем в воде?

22. Вычислить растворимость  $PbI_2$  в  $0.02\text{ M}$  растворе  $Al(NO_3)_3$ . Во сколько раз растворимость  $PbI_2$  в этом растворе больше, чем в воде?
23. Во сколько раз повысится растворимость  $PbSO_4$  в растворе, содержащем  $3.4\text{ г/дм}^3$   $Mg(NO_3)_2$  по сравнению с его растворимостью в воде?
24. Во сколько раз увеличится растворимость  $AgBr$  за счет «солевого эффекта» в  $0.05\text{ M}$  растворе  $NaNO_3$ ?
25. Произведение активностей  $Ag_2C_2O_4 = 3.5 \cdot 10^{-11}$ . Вычислить с учетом коэффициентов активности растворимость  $Ag_2C_2O_4$  и концентрацию ионов  $Ag^+$  в насыщенном растворе.
26. Во сколько раз растворимость  $BaCO_3$  в  $0.01\text{ M}$  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/дм<sup>3</sup>. Сколько граммов  $Ba^{2+}$  останется в растворе, если осаждение проводили в объеме  $200\text{ см}^3$ ?
29. Сколько молей ионов  $Sr^{2+}$  останется в  $500\text{ см}^3$  насыщенного раствора при осаждении  $SrSO_4$ , если концентрация сульфат-ионов при этом  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.
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  $Fe(OH)_3$  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  $\text{I}^-$ , создана концентрация ионов серебра, равная  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Какова концентрация этих ионов после выпадения осадков  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgI}$ ?
34. Чему равна концентрация ионов  $\text{Ba}^{+2}$  в растворе, если к  $100 \text{ cm}^3$   $0.05 \text{ M}$  раствора  $\text{BaCl}_2$  прибавлено  $100 \text{ cm}^3$  раствора  $0.06 \text{ M}$  сульфата натрия?
35. К  $50 \text{ cm}^3$  раствора, содержащего  $1.7 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{dm}^3$  нитрата серебра, прибавлено  $150 \text{ cm}^3$   $0.01 \text{ M}$  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?  $\text{PP}$  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 рН 8.7?
44. При каком значении рН 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  $As \rightarrow As_2S_3 \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$ . Ответ: 0.2140.
48. Рассчитать фактор пересчета (гравиметрический фактор) для вычисления массы HF, определяемого по схеме  $HF \rightarrow CaF_2 \rightarrow CaSO_4$ . 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 %  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  и примеси, которую надо взять, чтобы получить не более 0.10 г прокаленного осадка  $Al_2O_3$ .
52. Рассчитать минимальную навеску технического хлорида бария, содержащего около 20 % бария, при определении бария гравиметрическим методом в виде  $BaSO_4$ .
53. Рассчитать массу вещества, содержащего около 20 % NaCl и 30 % KCl, которую следует взять для получения 0.5 г AgCl? Ответ: 0.47 г.
54. Рассчитать объем соляной кислоты ( $\rho = 1.17 \text{ г/см}^3$ ), который потребуется для осаждения серебра в виде AgCl из 2.0 г сплава, содержащего 22 % Ag, при использовании полуторного количества осадителя? Ответ: 0.56 мл.

55. 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 %.
56. 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.
57. 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.
58. 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 %.
59. 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.
60. 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.
61. 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.
62. 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 %.
63. 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 %.
64. Рассчитать массовую долю (%)  $\text{MgO}$  в исследуемом образце после прокаливания, если до прокаливания навеска состояла из 36.00 %  $\text{MgCO}_3$ , 51.00 %  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 10.00 %  $\text{H}_2\text{O}$  и 3.00 %  $\text{SiO}_2$ . Ответ: 94.59 %.
65. Рассчитать массовую долю (%)  $\text{P}$  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 %.

66. 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 %.

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

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

69. 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 %.

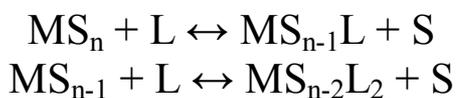
70. Рассчитать массовые доли  $\text{Ca}$  и  $\text{Ba}$  в исходной смеси. Из навески смеси  $\text{CaO}$  и  $\text{BaO}$  массой 0.5000 г получили 0.9151 г смеси  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{BaSO}_4$ . Ответ: 24.31 %; 59.09 %.

71. 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 прокаливании получили 0.5123 г смеси  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . Ответ: 19.81 %, 14.56 %.

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

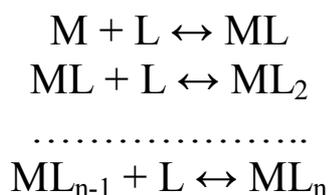
### 3 РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ионы металлов в растворе всегда сольватированы, поэтому образование комплексов следует представлять как последовательное замещение молекул растворителя (воды) (S) во внутренней координационной сфере сольватного (гидратного) комплекса и молекулы или иона лиганда (L):





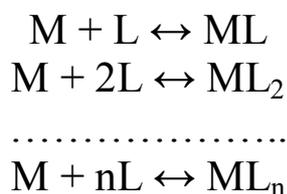
В разбавленных растворах активность растворителя практически постоянна, не всегда известно число молекул растворителя, сольватирующего ион, поэтому реакции комплексообразования обычно записывают в следующем виде:



Такие равновесия образования комплексов называют ступенчатыми и характеризуют термодинамическими ступенчатыми константами устойчивости комплексных соединений:

$$\begin{aligned} K_1^0 &= a_{ML} / a_M a_L \\ K_2^0 &= a_{ML_2} / a_M a_L \\ &\dots\dots\dots \\ K_n^0 &= a_{ML_{n-1}} / a_{ML_{n-1}} a_L \end{aligned}$$

Реакции комплексообразования можно описать также суммарными равновесиями:



и охарактеризовать соответствующими суммарными (общими) константами устойчивости комплексных соединений:

$$\beta_1^0 = K_1^0 = a_{ML} / a_M a_L$$

$$\beta_2^0 = K_1^0 K_2^0 = \frac{a_{ML_2}}{a_M a_L^2}$$

.....

$$\beta_n^0 = K_1^0 K_2^0 \dots K_n^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n}$$

Если ионная сила раствора отлична от нуля, используют соответствующие реальные константы устойчивости комплексных соединений:

$$K_i = [ML_i] / [ML_{i-1}][L] = K_i^0 f_{ML_{i-1}} f_L / f_{ML_i}$$

$$\beta_i = [ML_i] / [M][L]^i = \beta_i^0 f_M f_L^i / f_{ML_i}$$

Зная константы устойчивости комплексных соединений и равновесные концентрации свободного лиганда, можно в общем виде рассчитать молярную долю (*степень образования*) иона металла и любого комплексного соединения в растворе:

$$\alpha = \frac{[ML_i]}{C_M} = \frac{\beta_i [L]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i [L]^i}$$

Используя уравнение материального баланса, а также степень образования, можно рассчитать равновесные концентрации любых частиц в растворах комплексных соединений. Для упрощения расчетов принимают ряд допущений.

1. Равновесная концентрация свободного лиганда равна его исходной концентрации, если лиганд находится в большом избытке по отношению к иону металла.
2. При избыточной концентрации иона металла можно считать, что доминирующим является монолигандный комплекс.
3. В разбавленных растворах малоустойчивых комплексных соединений при отсутствии больших концентраций лиганда маловероятно присоединение более чем одного или двух лигандов.

При протекании конкурирующих реакций с участием иона металла или лиганда устойчивость комплекса характеризуют

условными константами устойчивости (в этих случаях обычно используют общие константы):

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{c_M(c_L)^i} = \beta_i a_M (a_L)^i = \beta_i^o a_M a_L^i \frac{\gamma_{ML_i}}{\gamma_{ML_i^i}},$$

где  $c_M$  и  $c_L$  — общие концентрации всех форм металла и лиганда, несвязанных в комплексе  $ML_i$ .

Наиболее распространенные конкурирующие реакции, в которых может участвовать лиганд, — кислотно-основные (протонизация); ион металла может участвовать в реакциях образования комплексов с другими лигандами (X), присутствующими в системе. Следовательно, условные константы устойчивости комплексов зависят от pH и состава раствора. В тех случаях, когда в условиях задач не приведены данные для расчета ионной силы раствора, принимают, что  $\beta^o \approx \beta$  и рассчитывают только молярные доли. Молярные доли ( $\alpha$ -коэффициенты) вычисляют как:

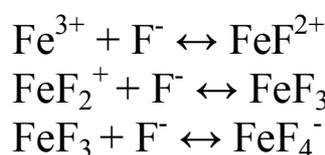
$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{\sum_0^q \beta_q [X]^q},$$

$$\alpha_L = \frac{[L]}{c_L} =$$

$$= \frac{K_{\alpha,1} K_{\alpha,2} \dots K_{\alpha,n}}{[H^+]^n + [H^+]^{n-1} K_{\alpha,1} + \dots + [H^+] K_{\alpha,1} K_{\alpha,2} \dots K_{\alpha,n-1} + K_{\alpha,1} K_{\alpha,2} \dots K_{\alpha,n}}$$

### 3.1 Решения типовых задач

*Пример 1.* Рассчитайте степень образования комплекса  $FeF_3$ , если известно, что равновесная концентрация фторид-иона в растворе равна 0.0100 М. В результате взаимодействия  $Fe^{3+}$  и  $F^-$  в растворе образуются следующие комплексные соединения:





В справочнике [1] приведены значения констант устойчивости фторидных комплексов железа:  $\beta_1 = 1.10 \cdot 10^6$ ;  $\beta_2 = 5.50 \cdot 10^{10}$ ;  $\beta_3 = 5.50 \cdot 10^{13}$ ;  $\beta_4 = 5.50 \cdot 10^{15}$ ;  $\beta_5 = 1.26 \cdot 10^{16}$ .

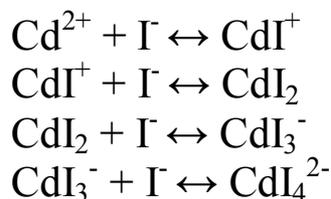
*Решение.* Степень образования комплекса  $\text{FeF}_3$  равна:

$$\alpha_3 = \frac{[\text{FeF}_3]}{C_{\text{Fe}}} = \frac{\beta_3 [\text{F}^-]^3}{\sum_{i=0}^5 \beta_i [\text{F}^-]^i} =$$

$$\begin{aligned} & \beta_3 [\text{F}^-]^3 / (1 + \beta_1 [\text{F}^-] + \beta_2 [\text{F}^-]^2 + \beta_3 [\text{F}^-]^3 + \beta_4 [\text{F}^-]^4 + \beta_5 [\text{F}^-]^5) = \\ & 5.50 \cdot 10^{13} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^3 / (1 + 1.10 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-2} + 5.50 \cdot 10^{10} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^2 + \\ & 5.50 \cdot 10^{13} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^3 + 5.50 \cdot 10^{15} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^4 + 1.26 \cdot 10^{16} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^5) = 0.47 \end{aligned}$$

*Пример 2.* Какой комплекс преобладает в растворе, содержащем 0.0500 М кадмия (II) и 2.0 М йодида калия? Константы устойчивости йодидных комплексов кадмия равны:  $\beta_1 = 1.91 \cdot 10^2$ ;  $\beta_2 = 2.69 \cdot 10^3$ ;  $\beta_3 = 3.09 \cdot 10^4$ ;  $\beta_4 = 2.57 \cdot 10^5$ .

*Решение.* В растворе, содержащем нон кадмия и иодид-ион, устанавливаются следующие равновесия:



Рассчитаем молярные доли всех частиц, присутствующих в растворе, принимая, что  $[\text{I}] = C_{\text{I}} = 2 \text{ М}$ , так как  $C_{\text{I}} \gg C_{\text{Cd}}$ :

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= [\text{Cd}] / C_{\text{Cd}} = 1 / (1 + \beta_1 [\text{I}] + \beta_2 [\text{I}]^2 + \beta_3 [\text{I}]^3 + \beta_4 [\text{I}]^4) = \\ &= 1 / (1 + 1.91 \cdot 10^2 \cdot 2 + 2.69 \cdot 10^3 \cdot 2^2 + 3.09 \cdot 10^4 \cdot 2^3 + 2.57 \cdot 10^5 \cdot 2^4) = 2.3 \cdot 10^{-7} \\ \alpha_1 &= [\text{CdI}^+] / C_{\text{Cd}} = \beta_1 [\text{I}] \alpha_0 = 1.91 \cdot 10^2 \cdot 2 \cdot 2.3 \cdot 10^{-7} = 8.8 \cdot 10^{-5} \\ \alpha_2 &= [\text{CdI}_2] / C_{\text{Cd}} = \beta_2 [\text{I}]^2 \alpha_0 = 2.69 \cdot 10^3 \cdot 2^2 \cdot 2.3 \cdot 10^{-7} = 2.5 \cdot 10^{-3} \\ \alpha_3 &= [\text{CdI}_3^-] / C_{\text{Cd}} = \beta_3 [\text{I}]^3 \alpha_0 = 3.09 \cdot 10^4 \cdot 2^3 \cdot 2.3 \cdot 10^{-7} = 5.7 \cdot 10^{-2} \\ \alpha_4 &= [\text{CdI}_4^{2-}] / C_{\text{Cd}} = \beta_4 [\text{I}]^4 \alpha_0 = 2.57 \cdot 10^5 \cdot 2^4 \cdot 2.3 \cdot 10^{-7} = 94.6 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Таким образом, в растворе преобладает комплекс  $[\text{CdI}_4^{2-}]$ .

*Пример 3.* Рассчитайте равновесную концентрацию комплекса  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$  в 0.0200 М растворе нитрата свинца в присутствии 1.00 М NaOH  $\beta_1 = 7.94 \cdot 10^6$ ;  $\beta_2 = 6.31 \cdot 10^{10}$ ;  $\beta_3 = 2.00 \cdot 10^{11}$ .

*Решение.* Уравнение материального баланса для раствора, содержащего ионы  $Pb^{2+}$  и  $OH^-$  имеет вид:

$$C_{Pb} = [Pb^{2+}] + [PbOH^+] + [Pb(OH)_2] + [Pb(OH)_3^-].$$

Преобразуем это уравнение таким образом, чтобы уравнение таким образом, чтобы в нем неизвестной осталась величина  $[Pb(OH)_2]$ . Для этого выразим концентрации всех других частиц, используя константы устойчивости  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ :

$$\begin{aligned} C_{Pb} &= \frac{[Pb(OH)_2]}{\beta_2[OH^-]^2} + \frac{[Pb(OH)_2]\beta_1}{\beta_2[OH^-]} + [Pb(OH)_2] \\ &+ \frac{[Pb(OH)_2][OH^-]\beta_3}{\beta_2} \\ &= [Pb(OH)_2] \left( \frac{1}{\beta_2[OH^-]^2} + \frac{\beta_1}{\beta_2[OH^-]} + 1 + \frac{[OH^-]\beta_3}{\beta_2} \right); \end{aligned}$$

$$[Pb(OH)_2] = \frac{0.0200}{\frac{1}{6.31 \cdot 10^{10}} + \frac{7.94 \cdot 10^6}{6.31 \cdot 10^{10}} + 1 + \frac{2.0 \cdot 10^{11}}{6.31 \cdot 10^{10}}} = 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

*Пример 4.* Рассчитайте равновесную концентрацию ионов  $Cu(II)$  в растворе, 1 л которого содержит 0.1000 моль  $Cu(NO_3)_2$  и 2.0 моль аммиака.

*Решение.* При столь значительном избытке лиганда – аммиака – все ионы меди связываются в комплекс  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ . Равновесие образования этого комплекса, которое можно описать суммарным уравнением:



характеризуется константой устойчивости

$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 1.1 \cdot 10^{12}$$

В указанных условиях можно принять, что  $[Cu(NH_3)_4]^{2+} = C_{Cu} = 0.1000 \text{ M}$ .  $[NH_3] = C_{NH_3} - 4C_{Cu} = 2.0 - 4 \cdot 0.1000 = 1.60 \text{ M}$ . Равновесную концентрацию ионов меди рассчитывают по формуле:

$$[Cu^{2+}] = \frac{C_{Cu}}{\beta_4(C_{NH_3} - 4C_{Cu})^4} = 1.4 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

*Пример 5.* Сколько молей  $\text{NH}_4\text{SCN}$  необходимо ввести в 1 л  $5.0 \cdot 10^{-5}$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , чтобы снизить концентрацию ионов ртути (II) до  $1.0 \cdot 10^{-11}$  М счет образования комплексных ионов  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  ( $\beta_4 = 5.90 \cdot 10^{19}$ ).

*Решение.* Реакция образования комплекса  $\text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^- \leftrightarrow [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  характеризуется константой его устойчивости:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}}{[\text{Hg}^{2+}][\text{SCN}^-]^4} = 5.9 \cdot 10^{19}$$

$$\begin{aligned} [\text{SCN}^-] &= \sqrt[4]{\frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}}{[\text{Hg}^{2+}]\beta_4}} = \sqrt[4]{\frac{5 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-11} \cdot 5.9 \cdot 10^{19}}} \\ &= 5.4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{SCN}} &= [\text{SCN}^-] + 4[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} = 5.4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \\ &= 7.4 \cdot 10^{-4} = \text{моль.} \end{aligned}$$

*Пример 6.* Рассчитайте максимальное значение pH, при котором в 0.0200 М растворе  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  99.0% кадмия находится в составе аквакомплекса, а 1 % – в составе гидроксокомплекса  $[\text{Cd}(\text{OH})]^+$  ( $\lg\beta_1 = 4.3$ ).

*Решение.* Составим уравнение материального баланса:

$$C_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{OH})]^+$$

Из условия задачи известно, что  $[\text{Cd}^{2+}] = 2.0 \cdot 10^{-2} \cdot 0.99 = 1.98 \cdot 10^{-2}$  М, а  $[\text{Cd}(\text{OH})]^+ = 2.0 \cdot 10^{-4}$  М.

Константа устойчивости присутствующего в растворе гидроксокомплекса кадмия:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})]^+}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]} = 1.99 \cdot 10^4.$$

Отсюда

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})]^+}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot \beta_1} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{1.99 \cdot 10^4 \cdot 1.98 \cdot 10^{-2}} = 5.1 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

$$\lg[\text{OH}^-] = -6.3; \text{pH} = 7.7.$$

*Пример 7.* Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса магния с ЭДТА ( $\text{MgY}^{2-}$ ) при pH 5.00, если константа устойчивости его равна  $4.90 \cdot 10^8$ , а  $K_{\alpha,1}K_{\alpha,2}K_{\alpha,3}K_{\alpha,4}$  — константы кислотности ЭДТА, равны  $1.0 \cdot 10^{-2}$ ;  $2.1 \cdot 10^{-3}$ ;  $6.9 \cdot 10^{-7}$ ;  $5.5 \cdot 10^{-11}$ , соответственно.

*Решение.* Для расчета УСЛОВНОЙ константы устойчивости комплексоната магнии при pH 5.0 необходимо учесть протекание конкурирующей реакции протонизации лиганда. Для этого вычислим молярную долю  $\alpha_Y$  при pH 5 по формуле:

$$\alpha_Y = \frac{K_{\alpha,1}K_{\alpha,2}\dots K_{\alpha,n}}{[H^+]^n + [H^+]^{n-1}K_{\alpha,1} + \dots + [H^+]K_{\alpha,1}K_{\alpha,2}\dots K_{\alpha,n-1} + K_{\alpha,1}K_{\alpha,2}\dots K_{\alpha,n}}$$

$$= 3.5 \cdot 10^{-7}$$

Условная константа устойчивости  $\text{MgY}^{2-}$  связана с табличной константой устойчивости следующим образом:

$$\beta' = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}]c_Y} = 4.9 \cdot 10^8 \alpha_Y^{4-}$$

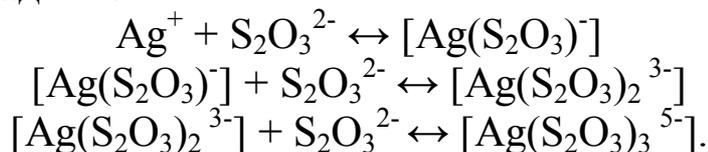
Следовательно, условная константа устойчивости  $\text{MgY}^{2-}$  при pH 5.0 равна:

$$\beta' = 4.9 \cdot 10^8 \cdot 3.5 \cdot 10^{-7} = 1.7 \cdot 10^2$$

*Пример 8.* Рассчитайте условную константу устойчивости  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$  в присутствии 0.0030 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $\beta_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 7.08 \cdot 10^{19}$ ;

$$\beta_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-} = 6.61 \cdot 10^8; \beta_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}} = 2.88 \cdot 10^{13}; \beta_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}} = 1.41 \cdot 10^{14}.$$

*Решение.* Для расчета условной константы устойчивости  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$  в данном случае следует учитывать протекание конкурирующей реакции образования комплекса  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]$  по следующим стадиям:



Составим уравнение материального баланса:

$$c_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}].$$

Рассчитаем молярную долю иона серебра ( $\alpha_{\text{Ag}^+}$ ) в растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , принимая, что  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ :

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ag}^+} &= \frac{[\text{Ag}^+]}{c_{\text{Ag}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + \beta_2[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 + \beta_3[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3} = \\ &= \frac{1}{1 + 6.61 \cdot 10^8 \cdot 3 \cdot 10^{-3} + 2.88 \cdot 10^{13} \cdot 9 \cdot 10^{-6} + 1.41 \cdot 10^{14} \cdot 27 \cdot 10^{-9}} = \\ &= 3.8 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

Поскольку  $\beta_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = \beta_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} \alpha_{\text{Ag}^+}$ , получим:

$$\beta_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 7.08 \cdot 10^{19} \cdot 3.8 \cdot 10^{-9} = 2.7 \cdot 10^{11}.$$

### Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитайте условную константу устойчивости  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)$  при рН 6.00. *Ответ:* 1.2.
2. Рассчитайте условную константу устойчивости  $[\text{HgBr}_4^{2-}]$  в присутствии 0.0010 М КСl. *Ответ:*  $2.5 \cdot 10^{14}$ .
3. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоната кадмия в 0.0100 М растворе KCN. *Ответ:*  $2.8 \cdot 10^4$ .
4. Рассчитайте равновесную концентрацию Hg(II) в 0.0100 М растворе  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии 0.0800 М KI. *Ответ:*  $5.8 \cdot 10^{-27} \text{ М}$ .
5. Рассчитайте равновесную концентрацию Ag(I) в растворе, содержащем 0.10 М  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и 0.50 М  $\text{NH}_3$ . *Ответ:*  $2.4 \cdot 10^{-8} \text{ М}$ .
6. Рассчитайте равновесную концентрацию Cu(I) в 0.6000 М растворе  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ , к которому добавили 0.0050 М раствор цианида калия. *Ответ:*  $2.4 \cdot 10^{-24} \text{ М}$ .
7. Рассчитайте равновесную концентрацию Co(II) в растворе, содержащем 25.96 г/л хлорида кобальта и 2.8 М аммиака, если считать, что в растворе образуются комплексные ионы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{2+}$ . *Ответ:*  $8.5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ .

8. Рассчитайте равновесную концентрацию  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)$  в 0.0100 М растворе нитрата кадмия в присутствии 0.50 М оксалата натрия. *Ответ:*  $2.1 \cdot 10^{-4}$  М.
9. Рассчитайте равновесные концентрации  $\text{Ag}(\text{I})$ ,  $[\text{AgNH}_3]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $\text{NH}_3$  в растворе, содержащем 0.0500 М  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ . *Ответ:*  $3.1 \cdot 10^{-4}$ ;  $1.9 \cdot 10^{-3}$ ;  $4.8 \cdot 10^{-2}$ ;  $3.0 \cdot 10^{-3}$  М.
10. Рассчитайте равновесные концентрации  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ , получившиеся после растворения в 10 мл 2.0 М соляной кислоты 0.1270 г хлорида железа. *Ответ:*  $6.2 \cdot 10^{-3}$ ;  $2.9 \cdot 10^{-3}$ ;  $6.5 \cdot 10^{-2}$ ; 2.0 М.
11. Рассчитайте концентрацию несвязанного в комплекс никеля в растворе, полученном при смешении 25.0 мл 0.05 М хлорида никеля и 25.0 мл 0.50 М раствора  $\text{NaOH}$ . *Ответ:*  $2.2 \cdot 10^{-11}$ .
12. Рассчитайте степени образования  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  в растворе с равновесной концентрацией аммиака 0.10 М. *Ответ:* 9.8 %, 90.0 %.
13. Рассчитайте степень образования  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  в растворе, образовавшемся при прибавлении к 0.0010 М раствору кадмия (II) 0.2 М цианида калия. *Ответ:* 98.9 %.
14. Сколько молей  $\text{NaF}$  нужно ввести в 100 мл  $1.0 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $\text{LaCl}_3$  при pH 3.00, чтобы понизить концентрацию  $\text{La}(\text{III})$  до  $1.0 \cdot 10^{-6}$  М за счет образования комплекса  $\text{LaF}^{2+}$ ? *Ответ:* 0.068 моль.
15. Сколько граммов  $\text{NaOH}$  необходимо для образования  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  из 50.0 мл 0.8 М  $\text{ZnCl}_2$ , если концентрация  $\text{Zn}^{2+}$  в конечном растворе не превышает  $1.0 \cdot 10^{-13}$  М. (Мол. масса  $\text{NaOH} = 39.98$ .) *Ответ:* 7.14 г.
16. Сколько миллилитров 2.0 М раствора  $\text{NH}_3$ , необходимо добавить к 200 мл 0.0500 М раствора  $\text{AgNO}_3$ , чтобы концентрация иона серебра понизилась до  $1.0 \cdot 10^{-5}$  М? *Ответ:* 11.76 мл.
17. Сколько молей  $\text{KOH}$  необходимо добавить к 1 л 0.0560 М раствору  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , чтобы равновесная концентрация ионов  $\text{Pb}(\text{II})$  понизилась до  $3.5 \cdot 10^{-6}$  М за счет образования  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ ? *Ответ:* 0.17 моль.

18. В 1.0 М растворе KSCN содержится 0.0100 М  $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ . Сколько миллилитров 2 М раствора KCN надо добавить к 100 мл этого раствора, чтобы концентрация  $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$  понизилась до  $1.0 \cdot 10^{-4}$  М за счет образования комплекса  $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$ ?  
*Ответ:* 3.54 мл.

19. Рассчитайте pH, при котором в растворе, содержащем 0.0100 М  $\text{FeCl}_3$ , и 0.1000 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 99 % железа (III) находится в виде комплекса  $[\text{FeHPO}_4]$ . *Ответ:* pH 1.58.

### Вопросы для самоконтроля

1. Назовите основные признаки комплексного соединения.
2. Что такое координационное число? Чем определяются максимальное и характеристическое координационные числа? Приведите примеры.
3. Чем определяется дентатность лиганда? Ответ поясните примерами.
4. На каких принципах может быть основана классификация комплексных соединений?
5. Назовите основные типы комплексных соединений. Приведите примеры.
6. Что такое ионный ассоциат? Приведите примеры.
7. Приведите примеры внутри- и внешнесферных комплексных соединений.
8. Приведите примеры однородно- и смешанолигандных комплексных соединений.
9. Что такое полиядерные комплексные соединения? Приведите примеры гомо- и гетерополиядерных комплексов.
10. Чем отличаются ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных соединений? Ответ поясните примерами.
11. Назовите факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений. Ответ поясните примерами.

12. Какие комплексы относятся к лабильным, а какие к инертным? Приведите примеры.
13. Что такое хелат? В чем проявляется хелатный эффект? Ответ поясните примерами.
14. Какие соединения называются внутрикомплексными? Приведите примеры.
15. Назовите основные факторы, определяющие реакционную способность органического реагента. Ответ поясните примерами.
16. Чем объясняется окраска комплексов переходных металлов с неокрашенными лигандами?
17. Как можно повысить растворимость органических реагентов?
18. Какие группы металлов преимущественно взаимодействуют с кислород-, азот- и серосодержащими органическими реагентами? Приведите примеры.
19. Какие свойства комплексных соединений имеют наибольшее значение для обнаружения и разделения ионов?
20. Приведите примеры практического использования реакций комплексообразования для разделения катионов.
21. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для маскирования мешающих ионов при определении ионов никеля, кобальта, меди, кадмия.
22. Приведите примеры использования комплексных соединений для определения элементов.

## **4 РАВНОВЕСИЯ**

### **В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ**

#### **4.1 Кривые титрования**

В ходе титрования изменяется окислительно-восстановительный потенциал системы, причем в точке эквивалентности происходит его резкое изменение – скачок потенциала. Поэтому для расчета кривой окислительно-

восстановительного титрования рассчитывают значения окислительно-восстановительного потенциала в заданных точках.

Расчет потенциала проводят по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

где  $E^0$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8.312 Дж/(моль·К);  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электродном процессе;  $a_{ox}$   $a_{red}$  – активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества.

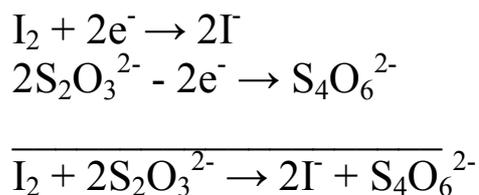
Строго говоря, активности в логарифмическом выражении должны быть возведены в степень, равную стехиометрическому коэффициенту этих веществ в уравнении полуреакции.

До точки эквивалентности потенциал рассчитывают по системе титруемого вещества, а после точки эквивалентности по системе титранта.

Обычно кривые ОВТ строят в координатах  $E = f(V)$  и их анализ позволяет определить изменение потенциала раствора вблизи точки эквивалентности, то есть величину скачка на кривой титрования (скачок титрования), и правильно выбрать оптимальный редокс-индикатор для данного титрования.

*Пример 1.* Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при добавлении 50 мл 0.1 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  к следующим объемам 0.2 Н раствора  $\text{I}_2$ : а) 20 мл; б) 30 мл.

*Решение.* Запишем уравнение реакции, протекающей при взаимодействии тиосульфата натрия и йода:



и определим факторы эквивалентности всех веществ, участвующих в реакции  $f_{\text{ЭКВ}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1$ ;  $f_{\text{ЭКВ}}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 1/2$ ;  $f_{\text{ЭКВ}}(\text{I}_2) = 1/2$ ;  $f_{\text{ЭКВ}}(\text{I}^-) = 1$ .

Рассчитаем эквивалентный объем раствора йода:

$$V_{\text{ЭКВ}}(I_2) = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{C(1/2 I_2)} = \frac{0.1 \cdot 50}{0.2} = 25 \text{ мл}$$

а) данная точка лежит до точки эквивалентности, так как добавлен объем титранта меньше эквивалентного, поэтому значение потенциала рассчитываем по определяемому веществу, т. е. по системе  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$  ( $E_{\text{тио}}$ ):

$$E_{\text{тио}} = E_{\text{тио}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2}$$

Число моль эквивалентов, образовавшегося в результате реакции тетраионат-иона равно числу моль эквивалентов добавленного йода:

$$\begin{aligned} n\left(\frac{1}{2} S_4O_6^{2-}\right) &= n\left(\frac{1}{2} I_2\right) = C\left(\frac{1}{2} I_2\right) \cdot V(I_2) = 0.2 \cdot 20 \\ &= 4 \text{ ммоль.} \end{aligned}$$

Так как в уравнение Нернста входят молярные концентрации ионов, то:

$$n(S_4O_6^{2-}) = \frac{1}{2} n\left(\frac{1}{2} S_4O_6^{2-}\right) = \frac{1}{2} \cdot 4 = 2 \text{ ммоль.}$$

$$[S_4O_6^{2-}] = \frac{n(S_4O_6^{2-})}{V(Na_2S_2O_3) + V(I_2)} = \frac{2}{50 + 20} = 0.028 \text{ моль/л}$$

Число ммоль тиосульфата натрия, вступившего в реакцию, равно числу ммоль эквивалентов добавленного йода, тогда число моль и концентрация оставшегося в растворе  $S_2O_3^{2-}$  равны:

$$n(S_2O_3^{2-}) = C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) - C(1/2 I_2) \cdot V(I_2) = 5 - 4 = 1 \text{ ммоль}$$

$$[S_2O_3^{2-}] = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{V(Na_2S_2O_3) + V(I_2)} = \frac{1}{50 + 20} = 0.014 \text{ моль/л}$$

$$E_{\text{тио}} = E_{\text{тио}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} = 0.09 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.028}{(0.014)^2} = 0.15 \text{ В}$$

б) данная точка лежит после точки эквивалентности, так как добавлен объем титранта больше эквивалентного, поэтому значение потенциала рассчитываем по титранту, то есть по системе  $I_2/I^-$ :

$$E_{\text{йод}} = E_{\text{йод}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

Число ммоль образовавшегося йодид-иона равно исходному числу ммоль тиосульфата натрия:

$$n(I^-) = n(Na_2S_2O_3) = C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) = 0.1 \cdot 50 = 5 \text{ ммоль}$$

$$[I^-] = \frac{n(I^-)}{V(Na_2S_2O_3) + V(I_2)} = \frac{5}{50 + 30} = 0.0625 \text{ моль/л}$$

Число ммоль эквивалентов йода, вступившего в реакцию, равно исходному числу ммоль тиосульфата натрия, тогда число ммоль избыточного йода равно:

$$n(1/2 I_2) = C(1/2 I_2) \cdot V(I_2) - C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) = 6 - 5 = 1 \text{ ммоль}$$

Так как в уравнение Нернста входят молярные концентрации ионов, то:

$$n(I_2) = 1/2 n\left(1/2 I_2\right) = 1/2 \cdot 1 = 0.5 \text{ ммоль.}$$

$$[I_2] = \frac{n(I_2)}{V(Na_2S_2O_3) + V(I_2)} = \frac{0.5}{50 + 30} = 0.00625 \text{ моль/л}$$

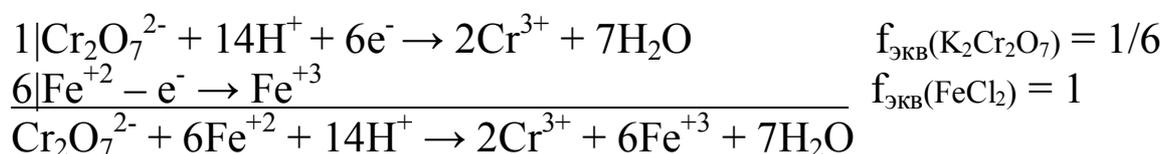
$$E_{\text{йод}} = E_{\text{йод}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2} = 0.54 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.00625}{(0.0625)^2} = 0.546 \text{ В}$$

## 4.2 Количественные расчеты в окислительно-восстановительном титровании

При проведении количественных расчетов следует обратить особое внимание на окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в ходе титрования. Решая конкретную задачу, необходимо написать уравнение реакции и полуреакций, исходя из чего определяют факторы эквивалентности реагирующих веществ. В данном методе помимо прямого и обратного титрования часто используют метод заместительного титрования.

*Пример 2.* Рассчитать массу железа в 200.0 мл хлорида железа (II), если на титрование 20.00 мл этого раствора израсходовано 25.00 мл раствора бихромата калия, имеющего титр по железу 0.005585 г/мл.

*Решение.* Напишем соответствующие реакцию и полуреакции, чтобы определить факторы эквивалентности реагирующих веществ:



В данном случае имеет место прямое титрование и по закону эквивалентов можно записать:

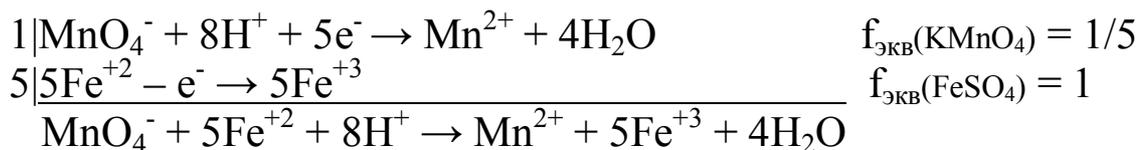
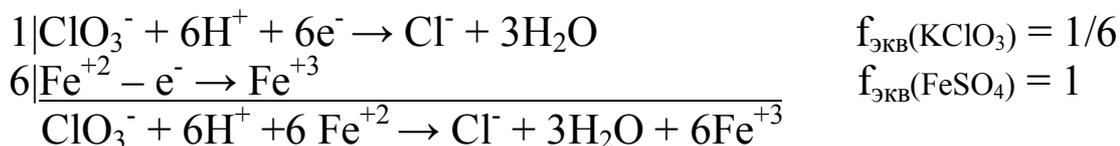
$$n(\text{Fe}) = n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

Тогда с учетом аликвотной части получим:

$$\begin{aligned}
 \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} &= \frac{T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\text{Fe})} \cdot \frac{V_{\text{FeCl}_2}}{V_{\text{аликв}}} = \\
 &= 0.005585 \cdot 25.00 \cdot \frac{200}{20} = 1.396 \text{ г}
 \end{aligned}$$

*Пример 3.* К 2.5 мл раствора  $\text{KClO}_3$  прибавили 25.00 мл 0.1200 М раствора  $\text{FeSO}_4$ , избыток которого затем оттитровали 5.00 мл 0.11 Н раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитать массовую долю (%)  $\text{KClO}_3$  в растворе, если плотность этого раствора  $\rho = 1.0200$  г/мл.

*Решение.* Напишем соответствующие реакцию и полуреакции, чтобы определить факторы эквивалентности реагирующих веществ:



В данном случае имеет место обратное титрование и закон эквивалентов можно записать следующим образом:

$$n(\text{FeSO}_4) = n(1/6\text{KClO}_3) + n(1/5\text{KMnO}_4)$$

$$n(1/6\text{KClO}_3) = n(\text{FeSO}_4) - n(1/5\text{KMnO}_4)$$

$$\frac{m(\text{KClO}_3)}{M(1/6\text{KClO}_3)} = \frac{C(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4)}{1000} - \frac{C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

$$\begin{aligned} m(\text{KClO}_3) &= \left[ \frac{C(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4)}{1000} - \frac{C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} \right] M(1/6\text{KClO}_3) \\ &= \left[ \frac{0.1200 \cdot 25.00}{1000} - \frac{0.1100 \cdot 5.00}{1000} \right] \cdot 1/6 \cdot 122.55 = 0.05818 \text{ г} \end{aligned}$$

Массу раствора хлората калия рассчитываем с учетом его плотности:

$$m_p = V\rho = 2.50 \cdot 1.020 = 2.55 \text{ г.}$$

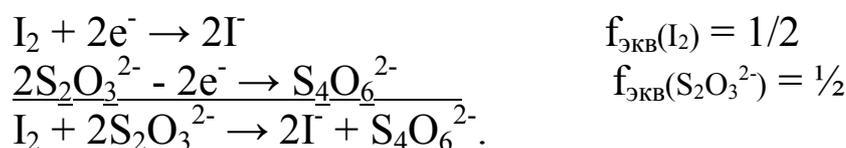
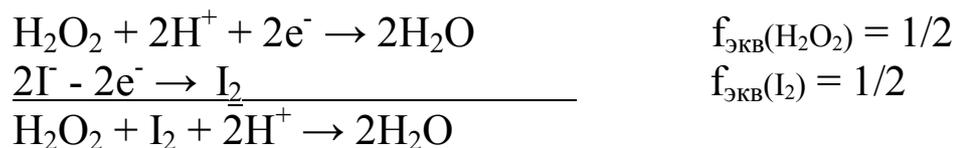
Тогда

$$\omega(\text{KClO}_3) = \frac{m(\text{KClO}_3)}{m_p} \cdot 100 = \frac{0.05818}{2.55} \cdot 100 = 1.96 \%$$

*Пример 4.* 10 мл пероксида водорода разбавили водой до 200 мл в мерной колбе. К 20.00 мл полученного раствора прибавили избыток раствора йодида калия и подкислили серной кислотой. На титрование выделившегося йода израсходовали 15.65 мл 0.1 М

раствора тиосульфата натрия ( $K = 0.9800$ ). Определить массу пероксида водорода в исходном растворе.

*Решение.* Напишем соответствующие реакцию и полуреакции, чтобы определить факторы эквивалентности реагирующих веществ:



В данном случае имеет место заместительное титрование (по замещению) и по закону эквивалентов можно записать:

$$n(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$n(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Тогда с учетом аликвотной части получаем:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{M(1/2\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_{\text{аликв}}}$$

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}_2) &= \left[ \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_{\text{аликв}}} \right] \cdot M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \\ &= \left[ \frac{0.1 \cdot 0.98 \cdot 15.65 \cdot 1/2 \cdot 34.015}{1000} \cdot \frac{200.0}{20.0} \right] = 0.2609 \text{ г} \end{aligned}$$

### 4.3 Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитайте навеску  $\text{NaNO}_2$  для приготовления 3 литра раствора его с  $T = 0.024321$  г/мл.
2. Рассчитайте навеску  $\text{KMnO}_4$  для приготовления 1.5 л раствора его с  $T = 0.001616$  г/мл.
3. Рассчитайте навеску  $\text{KMnO}_4$  для приготовления 3 л 0.02 н раствора?

4. Рассчитайте навеску кристаллогидрата оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  для приготовления 500 мл 0.1 н раствора?
5. Рассчитайте навеску  $\text{KMnO}_4$ , необходимую для приготовления 2.5 л раствора его с  $T_{\text{MnO}_4/\text{Fe}} = 0.005585$  г/мл.
6. Рассчитайте навеску бромата калия (M.167) для приготовления 500 мл 0.02 Н раствора.
7. Рассчитайте навеску дихромата калия (M.294) для приготовления 100 мл 0.1Н раствора.
8. Рассчитайте навеску сульфаниловой кислоты (M.173) для приготовления 100 мл 0.1Н раствора.
9. Рассчитайте навеску тиосульфата натрия (M.158) для приготовления 200 мл 0.1Н раствора.
10. Рассчитайте навеску х.ч. дихромата калия для приготовления раствора с молярной концентрацией эквивалента 0.05 моль/л в объеме 100 мл (для метода окислительно-восстановительного титрования).
11. Рассчитайте титр 0.1.н раствора бромата калия по мышьяку ( $M_3 = 37.4$ )
12. Рассчитайте титр 0.1Н раствора йода по аскорбиновой кислоте ( $M_3 = 88$ )
13. Рассчитайте титр 0.1Н раствора нитрита натрия по новокаину ( $M = 272.78$ )
14. Рассчитайте титр и титр нитрита натрия по определяемому веществу, если на титрование 25 мл раствора уросульфана ( $M = 233.25$ ) израсходовано 15 мл 0.1 Н раствора  $\text{NaNO}_2$ .
15. Рассчитайте титр и эквивалентную концентрацию тиосульфата, если навеску 0.1275 г дихромата калия растворили в воде, добавили избыток йодида калия и выделившийся йод оттитровали 22.85 мл раствора тиосульфата натрия.
16. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента  $\text{NaNO}_2$ , если его титр 0.0320 г/мл.
17. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{KMnO}_4$  если на титрование 20 мл раствора щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , приготовленного из точной навески (1.2608 г) в мерной колбе на 200 мл было израсходовано 20.3 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ .

18. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{NaNO}_2$  по сульфаниловой кислоте ( $T_{\text{NaNO}_2/\text{сульф.к-те}} = 1.01732$ ). Для определения титра  $\text{NaNO}_2$  взяли навеску сульфаниловой кислоты массой 0.2 г и растворили её в 10 мл разведенной  $\text{HCl}$ . Прибавили бромид калия и дистиллированную воду. Общий объем титруемой смеси 80 мл. На титрование этого раствора затратили в среднем 10 мл  $\text{NaNO}_2$ .
19. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора дихромата калия, если навеска дихромата калия массой 1.2230 г была растворена в мерной колбе емкостью 500 мл (для метода окислительно-восстановительного титрования)
20. Рассчитайте: молярную концентрацию эквивалента, титр и титр перманганата калия по определяемому веществу. Для определения титра раствора  $\text{KMnO}_4$  взяли навеску оксалата натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  массой 1.3444 г и поместили в мерную колбу на 200 мл. На титрование 20 мл этого раствора в среднем затратили 20 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ .
21. Рассчитайте нормальную концентрацию и титр по железу раствора перманганата калия. На титрование 0.1085 г химически чистого оксалата натрия в кислой среде затрачено 21.25 мл  $\text{KMnO}_4$ .
22. Рассчитайте нормальную концентрацию и титр раствора тиосульфата натрия. Навеску дихромата калия в 0.12 г растворили в воде, добавили серной кислоты и йодид калия. Выделившийся свободный йод оттитровали раствором кристаллогидрата тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , затратив при этом 24 мл.
23. Рассчитайте нормальную концентрацию и титр раствора  $\text{KMnO}_4$ . Навеску кристаллогидрата оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 0.32 г растворили в произвольном объеме воды, оттитровали раствором  $\text{KMnO}_4$ , затратив при этом 10.26 мл.
24. Рассчитайте массовую долю перекиси водорода ( $M = 34$ ). К 25 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  добавили йодид калия и хлороводородную кислоту, выделившийся йод оттитровали 25 мл 0.1 Н раствора тиосульфата натрия.

25. Рассчитайте массовую долю перекиси водорода ( $M = 34$ ) в 10 мл раствора если на титрование методом броматометрии потребовалось 10 мл 0.1 Н раствора.
26. Рассчитайте массовую долю перекиси водорода ( $M = 34$ ) в 10 мл раствора если на титрование методом пермангантометрии потребовалось 20 мл 0.1 Н раствора.
27. Рассчитайте массу  $H_2S$  в 1 л исследуемого раствора. Для определения  $H_2S$  к 25 мл раствора его прибавили 50 мл 0.0196 Н раствора йода, после чего избыток не вошедшего в реакцию йода оттитровали 0.0204 Н раствором тиосульфата натрия, которого затрачено 11 мл.
28. Рассчитайте массу бихромата калия в растворе, если после добавления раствора  $KI$  выделившийся йод оттитровали 48.8 мл 0.1Н раствора тиосульфата натрия.
29. Рассчитайте массовую долю (%) активного кислорода во взятом количестве раствора  $H_2O_2$ . Навеску раствора пероксида водорода в 1.16 г перенесли в мерную колбу на 200 мл, довели объем до метки водой и перемешали. На 20 мл этого раствора при титровании израсходовали 30.05 мл раствора  $KMnO_4$ .  $T_{KMnO_4/H_2O_2} = 0.00045$  г/мл.
30. Рассчитайте содержание сульфалена в таблетке (метод пипетирования) На титрование 10 мл раствора сульфалена, полученного растворением 0.4000 г порошка в мерной колбе на 100 мл, израсходовано 10 мл раствора нитрита натрия с титром по сульфалену  $T = 0.02803$  г/мл.
31. Сколько г  $HCl$  содержится в 200 мл соляной кислоты, если на титрование  $I_2$ , выделенного из 20 мл избытком смеси  $KIO_3$  и  $KI$ , израсходовали 18.25 мл 0.020 Н. раствора  $Na_2S_2O_3$ .
32. Раствор, содержащий смесь  $FeCl_3$  и  $K_2Cr_2O_7$ , довели до объема 100 мл и оттитровали иодометрически в двух отдельных пробах (аликвоты по 20 мл). На титрование первой пробы затратили 21.72 мл 0.020 Н. раствора  $Na_2S_2O_3$ , что соответствует сумме  $Fe$  и  $Cr$ . Ко второй пробе прибавили пирофосфат натрия для связывания  $Fe^{3+}$  в комплекс, и на ее титрование израсходовали 10.35 мл раствора  $Na_2S_2O_3$  той же концентрации. Рассчитать массу  $Fe$  и  $Cr$  в растворе.

33. Сколько мл тиосульфата натрия потребуется на восстановление иода, выделенного из иодида калия действием 0.1525 г  $K_2Cr_2O_7$ , если 2 л тиосульфата натрия приготовлены из фиксаля, содержащего в ампуле 0.5000 моль/эquiv.
34. Рассчитайте массовую долю норсульфазола в навеске 0.5000 г, если на титрование израсходовано 9 мл 0.1 М р-ра  $NaNO_2$ .
35. Рассчитайте количественное содержание новокаина ( $M = 272.78$ ) в р-ре, если на титрование затрачено 12 мл 0.1 Н раствора нитрита натрия с  $T = 0.02728$ .
36. Рассчитайте количественное содержание стрептоцида в порошке весом 0.5 г, если на титрование раствора стрептоцида было затрачено 15 мл 0.1 моль-эquiv/л раствора нитрата натрия.
37. Рассчитайте массовую долю мышьяка ( $M = 37.5$ ) в его соли если на титрование 10 мл ее раствора методом броматометрии было затрачено 20 мл 0.1 Н раствора бромата калия.
38. Рассчитайте массовую долю нитрита натрия ( $M = 69$ ) в 10 мл раствора если на титрование избытка 20 мл 0.1 Н раствора перманганата калия методом йодметрии потребовалось 10 мл 0.1 Н раствора тиосульфата натрия.
39. Рассчитайте массу  $Mn^{2+}$  в растворе, если на его титрование до  $MnO_2$  в слабощелочной среде затрачено 21.0 мл рабочего раствора  $KMnO_4$ , нормальная концентрация которого при использовании в кислой среде составляет 0.1010 моль/л.
40. Навеску 0,150 г известняка растворили в  $HCl$ , затем  $Ca^{2+}$  осадили в виде оксалата, промытый осадок растворили в разбавленной  $H_2SO_4$ , и оттитровали 18.85 мл раствора  $KMnO_4$  с титром по  $CaCO_3$  0.00600 г/мл. Рассчитать массовую долю  $CaCO_3$  в известняке. Рассчитайте объем 0.1Н нитрита натрия, пошедший на титрование 0.2 г навески сульфаниловой кислоты ( $M = 173.2$ ), если титр раствора нитрита натрия по сульфаниловой кислоте 0.01732.
41. Рассчитайте объем 0.1Н раствора перманганата калия, пошедший на титрование 0.2 г навески сульфата железа (II) ( $M = 278$ ), если титр раствора перманганата калия по сульфату железа 0.01390.
42. Какой объем 0.10 Н раствора  $KMnO_4$  пойдет на титрование 0.15 г оксалата натрия.