

**И.Г. Карпенко**

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ  
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ**  
**ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**И.Г. Карпенко**

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ**  
**ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

Челябинск  
2025

**УДК 543(076)(021)**

**ББК 24.4Я73**

**К 26**

Карпенко, И.Г. Решение задач по аналитической химии: учебное пособие / И.Г. Карпенко; Министерство просвещения Российской Федерации, Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2025. – 149 с. – ISBN 978-5-907869-93-6. – Текст: непосредственный.

В пособии рассматриваются примеры заданий для самостоятельной работы студентов по аналитической химии и физико-химическим методам анализа, приведены типовые задания и варианты их выполнения с подробным пояснением, задачи разного уровня сложности. Для теоретической подготовки к аудиторным занятиям в пособие включены вопросы и задания к занятиям, задачи для самостоятельного решения и вопросы для самоконтроля.

Пособие предназначено для методического обеспечения лабораторных занятий по аналитической химии, инструментальным (физико-химическим) методам анализа основной профессиональной образовательной программы по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки)» (уровень образования «бакалавр»), направленность «Биология. Химия».

Учебное пособие может использоваться учителями химии при проведении уроков, факультативных занятий, в том числе учителями, работающими в классах с углубленным изучением химии.

Рецензенты: Н.С. Гаранина, канд. хим. наук

А.А. Сутягин, канд. хим. наук, доцент

ISBN 978-5-907869-93-6

© Карпенко И.Г., 2025

© Издательство Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета, 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>Раздел 1. МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	8
Расчетные формулы раздела .....	9
Примеры выполнения типовых заданий .....	9
Задачи для самостоятельного решения .....	14
Вопросы для самоконтроля .....	15
<b>Раздел 2. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	16
Расчетные формулы раздела .....	18
Примеры выполнения типовых заданий .....	19
Задачи для самостоятельного решения .....	21
Вопросы для самоконтроля .....	24
<b>Раздел 3. ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРОВ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	25
Расчетные формулы раздела .....	25
Примеры выполнения типовых заданий .....	27
Задачи для самостоятельного решения .....	30
Вопросы для самоконтроля .....	31
<b>Раздел 4. ГИДРОЛИЗ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	32
Расчетные формулы раздела .....	32
Примеры выполнения типовых заданий .....	33
Задачи для самостоятельного решения .....	35
Вопросы для самоконтроля .....	36
<b>Раздел 5. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	37
Расчетные формулы раздела .....	37
Примеры выполнения типовых заданий .....	37
Задачи для самостоятельного решения .....	42
Вопросы для самоконтроля .....	43
<b>Раздел 6. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	44
Примеры выполнения типовых заданий .....	44
Задачи для самостоятельного решения .....	48
Вопросы для самоконтроля .....	49

<b>Раздел 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	51
Расчетные формулы раздела .....	51
Примеры выполнения типовых заданий .....	52
Задачи для самостоятельного решения .....	53
Вопросы для самоконтроля .....	54
<b>Раздел 8. РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	57
Расчетные формулы раздела .....	57
Примеры выполнения типовых заданий .....	58
Задачи для самостоятельного решения .....	67
Вопросы для самоконтроля .....	68
<b>Раздел 9. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	70
Расчетные формулы раздела .....	71
Примеры выполнения типовых заданий .....	71
Задачи для самостоятельного решения .....	78
Вопросы для самоконтроля .....	79
<b>Раздел 10. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	80
Расчетные формулы раздела .....	81
Примеры выполнения типовых заданий .....	82
Задачи для самостоятельного решения .....	92
Вопросы для самоконтроля .....	93
<b>Раздел 11. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	94
Примеры выполнения типовых заданий .....	94
Задачи для самостоятельного решения .....	100
Вопросы для самоконтроля .....	102
<b>Раздел 12. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. РЕДОКСИМЕТРИЯ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	103
Расчетные формулы раздела .....	104
Примеры выполнения типовых заданий .....	104
Задачи для самостоятельного решения .....	109
Вопросы для самоконтроля .....	112
<b>Раздел 13. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. СЕДИМЕТРИЯ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	114
Примеры выполнения типовых заданий .....	115
Задачи для самостоятельного решения .....	118
Вопросы для самоконтроля .....	119

<b>Раздел 14. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	120
Расчетные формулы раздела .....	120
Примеры выполнения типовых заданий .....	121
Задачи для самостоятельного решения .....	124
Вопросы для самоконтроля .....	126
<b>Раздел 15. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА</b>	
Вопросы для теоретической подготовки .....	128
Расчетные формулы раздела .....	130
Примеры выполнения типовых заданий .....	131
Задачи для самостоятельного решения .....	140
Вопросы для самоконтроля .....	143
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	146
<b>РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА</b> .....	147
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b> .....	148

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Самостоятельная работа студентов на кафедре химии, экологии и методики обучения химии при изучении курса аналитической химии направлена:

1) на формирование у студентов понимания единства теории и практики аналитических исследований, системных знаний о химических и физико-химических процессах;

2) на освоение алгоритма поиска информации и алгоритма работы по заданному образцу (первый уровень сложности), умение абстрагироваться от второстепенного материала, тренировать умение выделять существенные признаки.

При самостоятельной подготовке к занятиям значительная часть времени отводится на выполнение индивидуального задания – изучение теоретического материала по заданной теме с использованием лекций, учебников, рекомендованной литературы; решение расчетных задач по соответствующей теме.

Организация самостоятельной работы студентов включает два направления работы: аудиторную и внеаудиторную.

К аудиторной работе относятся:

- выполнение лабораторных работ;
- решение расчетных задач;
- контрольные вопросы к лабораторным работам;
- контроль результатов обучения (тестирование);
- работа с таблицами.

К внеаудиторной работе относятся:

- подготовка к аудиторным занятиям;
- решение расчетных задач;
- подготовка к лабораторным работам;
- выполнение индивидуальных внеаудиторных заданий;
- выполнение творческих заданий;
- подготовка докладов, рефератов.

Данное пособие поможет организовать самостоятельную работу студента в ходе аудиторной и внеаудиторной работы; предназначено для развития навыков самостоятельной работы. Его целью является повышение эффективности подготовки студентов к занятиям и, как следствие, повышение качества усвоения химии.

Содержание пособия охватывает основные разделы аналитической химии, соответствует программе курса аналитической химии и учебной практики «Физико-химические методы анализа», изучаемых в педагогических вузах по профилю «Биология. Химия».

В пособие включены список источников, которые необходимо использовать при изучении курса (учебники, учебные пособия, справочники, сборники задач и упражнений); вопросы для теоретической подготовки, расчетные формулы, используемые при решении задач и проведении расчетов (приведены в таблицах); примеры решения задач с подробным объяснением логики расчетов, а также задачи и вопросы для самостоятельного решения и самоконтроля усвоения темы.

При работе над каждой темой студент начинает самостоятельно готовиться к занятию с изучения материала по вопросам для теоретической подготовки. Задачи для самостоятельного решения выполняются либо при подготовке к занятию по данной теме, либо после проведения занятия (по усмотрению преподавателя).

В случае затруднений при решении задач необходимо изучить примеры выполнения заданий, в которых приведены способы решения типичных и наиболее трудных задач с подробными пояснениями. В дальнейшем можно воспользоваться сборниками задач, перечисленными в списке рекомендуемой литературы, или обратиться за консультацией к преподавателю.

Данное пособие поможет организовать самостоятельную работу студента в ходе аудиторной и внеаудиторной работы; предназначено для развития навыков самостоятельной работы. Его целью является повышение эффективности подготовки студентов к занятиям и, как следствие, повышение качества усвоения химии.

Пособие поможет успешно выполнить задания внеаудиторной работы и реализовать расчетную часть лабораторного исследования по аналитической химии, больше времени уделить химическому эксперименту, приобрести исследовательские, практические умения и навыки обработки данных и результатов эксперимента, что позволит сократить время для написания отчета по лабораторной работе.

Помните, что только систематическая, целенаправленная, каждодневная самостоятельная работа является залогом успешного усвоения любой дисциплины. Желаем успеха!



**Раздел 1**  
**МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.**  
**ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**Вопросы для теоретической подготовки**

1. Предмет аналитической химии.
2. Химический анализ.
3. Задачи, решаемые аналитической химией.
4. Связь аналитической химии с другими отраслями науки.
5. Значение аналитической химии.
6. Основные этапы развития аналитической химии.
7. Классификация методов аналитической химии.
8. Методы пробоотбора.
9. Типы аналитических реакций.
10. Характеристика аналитических реакций.
11. Чувствительность аналитических реакций. Методы ее повышения.
12. Понятия, характеризующие чувствительность аналитических реакций:
  - а) открываемый минимум;
  - б) предельная концентрация;
  - в) предельное разбавление;
  - г) минимальный объем предельно разбавленного раствора;
  - д) предел обнаружения, методы его снижения.
13. Маскирование. Специфичность, избирательность (селективность), специфические условия проведения реакций.
14. Анализ мокрым и сухим путем.
15. Термический анализ.
16. Метод растирания порошков.
17. Микрорентгенофлуоресцентный анализ.
18. Капельный анализ.
19. Макро-, полумикро-, микро- и ультрамикроанализ.
20. Разделение посредством осаждения.
21. Разделение посредством фазовых переходов: сублимация, зонная плавка, кристаллизация.
22. Классификация катионов и анионов на аналитические группы по кислотно-основной классификации.
23. Групповые реагенты и отношение ионов одной группы к ним.
24. Систематический и дробный анализ.

## Расчетные формулы раздела

Таблица 1 – Расчетные формулы, характеризующие чувствительность аналитических реакций

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1.1	Открываемый минимум	$m_{\text{MIN}} = \dots (\text{мкг}) = \dots \cdot 10^{-6} (\text{г})$ $m_{\text{MIN}} = C_{\text{ПРЕД.}} \cdot V_{\text{MIN}}$	$m_{\text{MIN}}$ – открываемый минимум, мкг; $C_{\text{ПРЕД.}}$ – предел обнаружения, г/мл; $V_{\text{MIN}}$ (раствора) – объем 1 капли раствора, мл
1.2	Предельная концентрация	$C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона, мкг}) \cdot 10^{-6}}{V(\text{раствора})}$ $C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона, г})}{V(\text{раствора})}$ $C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона, г})}{V(\text{растворителя})}$	$C_{\text{ПРЕД.}}$ – предельная концентрация, г/мл; $m_{\text{MIN}}$ – открываемый минимум, г; $V$ (раствора) – объем раствора, мл; $V$ (растворителя) – объем растворителя, мл
1.3	Предел обнаружения	$C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона, г})}{V_{\text{MIN}}(\text{раствора})}$	$C_{\text{ПРЕД.}}$ – предел обнаружения, г/мл; $m_{\text{MIN}}$ – открываемый минимум, г; $V_{\text{MIN}}$ (раствора) – объем 1 капли раствора, мл
1.4	Предельное разбавление	$V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{C_{\text{ПРЕД.}}}$	$V_{\text{ПРЕД.}}$ – предельное разбавление, мл/г; $C_{\text{ПРЕД.}}$ – предел обнаружения, г/мл

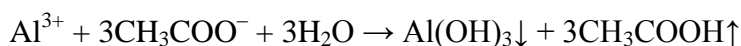
### Примеры выполнения типовых заданий

**1.** Предельное разбавление ионов алюминия при микрокристаллоскопическом открытии равно 150 000 мл/г, минимальный объем исследуемого раствора равен 0,06 мл. Вычислите открываемый минимум.

*Дано:*  $V_{\text{MIN}}(\text{раствора}) = 0,06 \text{ мл}$      $V_{\text{ПРЕД.}} = 150 \text{ 000 мл/г}$

*Найти:*  $m_{\text{MIN}}(\text{Al}^{3+}) = ?$

*Решение:*



Воспользуемся формулой (1.4) и вычислим предел обнаружения ионов алюминия:

$$V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{C_{\text{ПРЕД.}}}; \quad C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{V_{\text{ПРЕД.}}} = \frac{1}{150 \text{ 000}} = 6,67 \cdot 10^{-6} \text{ г/л.}$$

Преобразовав формулу (1.3), рассчитаем открываемый минимум ионов алюминия:

$$C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона}) \cdot 10^{-6}}{V_{\text{MIN}}(\text{раствора})};$$

$$m_{\text{MIN}}(\text{Al}^{3+}) = \frac{V_{\text{MIN}}(\text{раствора}) \cdot C_{\text{ПРЕД.}}(\text{Al}^{3+})}{10^{-6}} = \frac{6,67 \cdot 10^{-6} \cdot 0,06}{10^{-6}} = 0,4 \text{ мкг.}$$

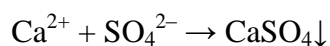
2. Открываемый минимум ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  действием сульфат-ионов равен 0,04 мкг. Предельное разбавление раствора равно 1 : 1 250 000. Вычислите минимальный объем исследуемого раствора.

$$\text{Дано: } m_{\text{MIN}}(\text{Ca}^{2+}) = 0,04 \text{ мкг} = 0,04 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ г}$$

$$V_{\text{ПРЕД.}} = 1\,250\,000 \text{ мл/г} = 1,25 \cdot 10^6 \text{ мл/г}$$

Найти:  $V_{\text{MIN}}(\text{раствора}) = ?$

Решение:



Воспользуемся формулами (1.3) и (1.4):

$$C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона, г})}{V_{\text{MIN}}(\text{раствора})} \quad \text{и} \quad V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{C_{\text{ПРЕД.}}}$$

$$V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{C_{\text{ПРЕД.}}} = \frac{V_{\text{MIN}}(\text{раствора})}{m_{\text{MIN}}(\text{Ca}^{2+})}; \quad V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{V_{\text{MIN}}(\text{раствора})}{m_{\text{MIN}}(\text{Ca}^{2+}, \text{ г})};$$

$$V_{\text{MIN}}(\text{раствора}) = m_{\text{MIN}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{ПРЕД.}} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot 1,25 \cdot 10^6 \text{ мл/г} = 0,05 \text{ мл.}$$

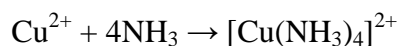
3. Минимальный объем исследуемого раствора, необходимый для открытия иона меди действием раствора аммиака, равен 0,05 мл; открываемый минимум этой реакции – 0,2 мкг. Определите предельную концентрацию ионов меди в растворе и предельное разбавление для указанной аналитической реакции.

$$\text{Дано: } m_{\text{MIN}}(\text{Cu}^{2+}) = 0,2 \text{ мкг} = 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ г}$$

$$V_{\text{MIN}}(\text{раствора}) = 0,05 \text{ мл}$$

Найти:  $V_{\text{ПРЕД.}} = ?$      $C_{\text{ПРЕД.}} = ?$

Решение:



Воспользуемся формулами (1.3) и (1.4):

$$C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона, г})}{V_{\text{MIN}}(\text{раствора})} = \frac{2 \cdot 10^{-7} \text{ г}}{0,05 \text{ мл}} = 4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 0,000004 \text{ г/мл};$$

$$V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{C_{\text{ПРЕД.}}} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-6}} = 250\,000 \text{ мл/г, или } 1:250\,000.$$

4. Определите принадлежность катионов и анионов основного компонента минерала магнезита – карбоната магния к аналитическим группам по кислотно-основной классификации.

Приведите групповой реагент и уравнение реакции определяемого иона с ним.

Предложите качественные реакции, с помощью которых можно определить катионы и анионы, входящие в состав основного компонента минерала. Запишите уравнение реакций, аналитический сигнал, указать условия их протекания, мешающие ионы, способ их удаления.

Составьте план анализа предложенного вещества, доступный для обучающегося в средней школе в рамках проектно-исследовательской деятельности.

*Решение:*

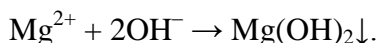
Запишем уравнения электролитической диссоциации основного компонента магнезита – карбоната магния в водном растворе:



Определим принадлежность катиона и аниона к аналитическим группам, укажем групповой реагент и аналитический сигнал при взаимодействии иона с групповым реагентом.

$\text{Mg}^{2+}$  – катион относится к пятой аналитической группе (группа гидроксидов, не растворимых в избытке щелочей). Групповой реагент – щелочь (разбавленная, ~0,1 Н) в избытке.

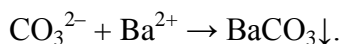
Сокращенное ионное уравнение взаимодействия иона магния с групповым реагентом имеет вид:



Аналитический сигнал – выпадение белого аморфного осадка, растворимого в кислотах и солях аммония.

$\text{CO}_3^{2-}$  – анион относится к первой аналитической группе анионов (группа анионов, образующих с катионом бария соли, мало растворимые в воде). Групповой реагент –  $\text{BaCl}_2$  (нейтральный или слабощелочной раствор, ~0,2–0,5 Н).

Сокращенное ионное уравнение взаимодействия карбонат-аниона с групповым реагентом имеет вид:



Аналитический сигнал – выпадение белого мелкокристаллического осадка, растворимого в кислотах (кроме серной кислоты) [3].

Подберем качественные реакции на ионы, с помощью которых оптимально определяются заданные ионы. Для каждого иона существует достаточный набор качественных реактивов. Выбор реактива обусловлен его селективностью. Более эффективно использовать реагент, имеющий большую избирательность (в идеале, специфический) и меньшее количество мешающих ионов. Кроме того, учитывается доступность реагента, условия проведения самой реакции, токсичность (важно при работе в условиях школьной лаборатории).

#### **Определение катиона магния**

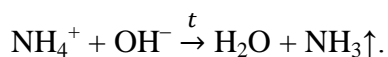
Для доказательства наличия ионов магния можно использовать магнезон и гидроортофосфат натрия. Оба реактива удовлетворяют предъявляемым требованиям.

А. Магнезон, раствор в 1 Н NaOH (магнезон-I – *para*-нитробензолазорезорцин или магнезон-II – *para*-нитробензолазо- $\alpha$ -нафтол). Данный реагент является специфическим для ионов магния [3].

Реакция основана на свойстве образующегося в результате взаимодействия со щелочью гидроксида магния адсорбировать некоторые красители. При адсорбции магнезон изменяет свою окраску с красной или красно-фиолетовой на темно-синюю.

Аналитический сигнал – темно-синяя окраска раствора или заметный темно-синий осадок.

Мешающим ионом является ион аммония, не дающий выпасть осадку гидроксида магния. Удалить ион аммония можно доведением исследуемого раствора до слабощелочной среды гидроксидом натрия с последующим кипячением:



*Условия проведения реакции*

Среда в системе должна быть сильнощелочная:  $\text{pH} > 10$ . На предметное стекло следует нанести 1–2 капли исследуемого раствора, рядом поместить 1–2 капли щелочного раствора реактива. Соединить капли, «перечеркнув» стеклянной палочкой. Если среда недостаточно щелочная (желтая окраска продукта взаимодействия), нужно добавить несколько капель щелочи.

Б. Гидроортофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , водный раствор,  $\sim 0,3\text{--}0,5 \text{ Н}$ , в присутствии гидроксида аммония.

Уравнение реакции:



Аналитический сигнал – белый кристаллический осадок, растворимый в минеральных и уксусной кислотах. Кристаллы в виде перьев или гробиков (можно рассмотреть под микроскопом при проведении реакции микрокристаллоскопически на предметном стекле).

*Условия проведения реакции*

Реакции в пробирке мешают катионы практически всех аналитических групп (кроме первой). Их следует удалить либо проводить реакцию микрокристаллоскопически.

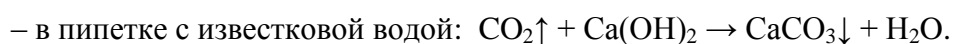
На предметное стекло поместить каплю анализируемого раствора, содержащего небольшое количество хлорида аммония. Выдержать в газовой камере с парами аммиака. Поместить в каплю кристалл  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Рассмотреть образовавшиеся кристаллы через увеличительное стекло или микроскоп.

В связи с большим количеством мешающих ионов и достаточно требовательной техникой проведения эксперимента более предпочтительной для доказательства наличия ионов магния является реакция с магниезоном.

### **Определение карбонат-аниона**

Реактив – соляная кислота в пробирке, заполненной известковой (баритовой) водой и закрытой пробкой с пипеткой, либо с отведением выделяющегося углекислого газа в пробирку с известковой (баритовой) водой (рис. 1А, 1Б).

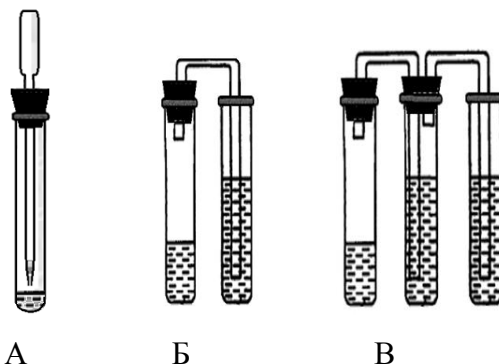
Уравнения реакций:



Аналитический сигнал – выделение бесцветного газа в пробирке с реакционной смесью, помутнение в носике пипетки, заполненной известковой водой либо в пробирке-приемнике.

Перед проведением реакции следует заготовить заполненные известковой (баритовой) водой пипетку или пробирку с газоотводной трубкой. После добавления к исследуемому раствору соляной кислоты нужно быстро закрыть пробирку пробкой с пипеткой или газоотводной трубкой, опущенной в пробирку-приемник [3].

Эта же реакция является качественной в пробе на карбонат-анион.



А – с пипеткой, заполненной известковой (баритовой) водой;  
 Б – с отведением выделяющегося углекислого газа в пробирку с известковой (баритовой) водой; В – с отведением выделяющегося углекислого газа в пробирку с известковой (баритовой) водой через пробирку с раствором окислителя

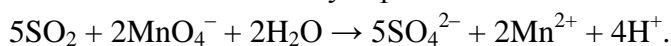
Рисунок 1 – Прибор для обнаружения газов

Известковая или баритовая вода для проведения опыта должна быть свежеприготовленной, прозрачной. Мешающими ионами в данной реакции являются сульфит-анионы, дающие аналогичный аналитический сигнал ( $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2\uparrow + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ).

Избежать влияния сульфит-анионов можно двумя способами:

1. В пробирку с реакционной смесью перед добавлением кислоты внести несколько капель 3 %-го пероксида водорода, при этом имеющиеся  $\text{SO}_3^{2-}$  окислятся до  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые с кислотой не взаимодействуют ( $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ).

2. Пропустите выделяющиеся газы через подкисленный розовый раствор перманганата калия перед известковой (баритовой) водой (рис. 1В). При этом сернистый газ окисляется до сульфат-анионов и остается в средней пробирке:



План анализа  $\text{MgCO}_3$ :

А. Измельчить пробу магнезита в фарфоровой ступке.

Б. Растворить в соляной кислоте, параллельно улавливая выделяющийся углекислый газ пипеткой, заполненной известковой водой, либо отводя углекислый газ в пробирку-приемник. Одновременно доказывается наличие карбонат-аниона в минерале.

В. Отделить фильтрованием или центрифугированием нерастворенный остаток.

Г. Доказать в фильтрате (центрифугате) наличие катиона магния с помощью одного из реактивов (магнезон или гидроортофосфат магния).

### Задачи для самостоятельного решения

1. Предельное разбавление ионов кальция в растворе равно 1 : 50 000, минимальный объем раствора, необходимый для открытия ионов  $\text{Ca}^{2+}$  действием оксалата аммония, равен 0,03 мл. Вычислите открываемый минимум.
2. Микрокристаллоскопическая реакция открытия ионов бария с раствором серной кислоты удается с раствором объемом 0,001 мл. Предельное разбавление равно 1 : 20 000. Вычислите открываемый минимум.
3. Открываемый минимум ионов висмута (III) с 3-нафтиламином составляет 1 мкг. Минимальный объем раствора соли висмута равен 0,001 мл. Вычислите предельную концентрацию и предельное разбавление исследуемого раствора.
4. Предельная концентрация ионов кальция в реакции с оксалатом аммония равна 1 : 20 000. Минимальный объем исследуемого раствора равен  $1 \cdot 10^{-3}$  мл. Вычислите открываемый минимум ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в данной реакции.
5. Реакция на катион кадмия с тетрароданомеркуратом (II) аммония удается с раствором в  $1 \cdot 10^{-3}$  мл. Предельное разбавление равно 1000 мл/г. Вычислите открываемый минимум.
6. Предельная концентрация открытия иона кобальта с пикриновой кислотой составляет 1 : 6500, открываемый минимум – 0,3 мкг. Вычислите минимальный объем исследуемого раствора.
7. Микрокристаллоскопическая реакция ионов меди в виде  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  характеризуется открываемым минимумом в 0,03 мкг  $\text{Cu}^{2+}$  в капле объемом 0,001 мл. Вычислите предельную концентрацию меди в исследуемом растворе.
8. Предельная концентрация при реакции осаждения ртути (II) в виде цианокобальтата (II) ртути (II) равна 1 : 50 000, минимальный объем составляет 0,002 мл. Вычислите открываемый минимум.
9. Предельная концентрация роданид-иона в реакции с нитроном составляет 1 : 1 000, минимальный объем раствора равен  $10^{-3}$  мл. Вычислите открываемый минимум.
10. Предельная концентрация цианид-ионов в реакции с нитратом серебра составляет 1 : 50 000. Вычислите открываемый минимум, если реакция удается с каплей объемом  $3 \cdot 10^{-4}$  мл.
11. Предельная концентрация ионов  $\text{ClO}_3^-$  при микрокристаллоскопической реакции с нитроном  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$  составляет 1 : 1000. Вычислите нормальную концентрацию раствора  $\text{KClO}_3$  при данной предельной концентрации.
12. Открываемый минимум реакции иона калия с гексанитристокобальтатом (III) натрия составляет 0,12 мкг, предельное разбавление раствора равно 1 : 8000. Вычислите минимальный объем.
13. Предельная концентрация реакции иона никеля с диметилглиоксимом составляет 1 : 500 000. Вычислите открываемый минимум, если известно, что реакция удается с каплей объемом 0,001 мл.
14. Предельная концентрация иона калия в растворе для реакции с гидротартратом натрия равна 1 : 1000. Какую навеску нитрата калия надо взять для приготовления 1 л этого раствора?

15. Рассчитайте, можно ли обнаружить катион железа (III) роданидом аммония, если имеется 0,0001 %-ный раствор хлорида железа (III), а предельная концентрация железа (III) в этой реакции 10 мг/л.

### Вопросы для самоконтроля

1. Почему открытие катиона калия гидротартратом натрия должно проводиться в нейтральной среде? Напишите подтверждающие уравнения реакций.

2. Почему осаждение катиона натрия в виде дигидростибата натрия должно проводиться в нейтральной, а не в кислой или щелочной средах? Напишите подтверждающие уравнения реакций.

3. Почему для полноты осаждения катиона калия следует использовать не свободную винную кислоту, а ее натриевую соль? Напишите подтверждающие уравнения реакций.

4. Почему перед открытием катиона калия или катиона натрия следует удалить ион аммония? Напишите подтверждающие уравнения реакций.

5. При действии группового реагента на катионы второй аналитической группы образуются осадки – хлориды соответствующих металлов. Какова растворимость этих хлоридов в воде и растворах некоторых реагентов, например, аммиак, тиосульфат натрия, азотная кислота и др., сравнить ее. Как это используется в анализе?

6. Какова роль азотной кислоты при открытии катиона серебра?

7. Почему при действии хлорид-иона на катион диаминосеребра осадок не образуется, а при действии иодид-аниона выпадает? Подтвердите уравнениями реакций и расчетами.

8. Какие реакции и в какой последовательности будут протекать, если смесь хлорида, бромида и иодида серебра обработать водным раствором аммиака? Подтвердите уравнениями реакций и справочными данными.

9. Как можно разделить смесь катионов железа (III), марганца (II) и магния? Составьте схему разделения, напишите соответствующие уравнения реакций.

10. Как можно разделить смесь фосфат-анионов, силикат анионов, сульфит-анионов? Составьте схему разделения, напишите соответствующие уравнения реакций.

11. Как определяется нитрат-анион в присутствии нитрит-аниона? Составьте схему, напишите соответствующие уравнения реакций.

12. Как можно открыть хлорид-, бромид- и иодид-анионы в присутствии сульфид-аниона? Составьте схему, напишите соответствующие уравнения реакций.

13. Можно ли обнаружить ортофосфат-анион в 0,01 Н растворе фосфорной кислоты при добавлении равного объема 0,001 Н раствора нитрата серебра?

14. Какими способами лучше открыть иодид-анион, содержащийся в количестве  $6,0 \cdot 10^{-16}$  моль/л? Ответ подтвердите уравнениями реакций и расчетами.



## Раздел 2

# МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

### Вопросы для теоретической подготовки

#### *Методы выделения, разделения и концентрирования веществ*

1. Применение и назначение методов.
2. Понятие и количественные характеристики разделения и концентрирования (обозначение, физический смысл, размерность, формула):
  - а) коэффициент распределения,
  - б) степень извлечения,
  - в) коэффициент концентрирования.

#### *Экстракция*

1. Экстракция как метод выделения, разделения и концентрирования веществ.
2. Основные термины процесса экстракции:
  - а) экстрагирование,
  - б) экстракция,
  - в) экстрагент,
  - г) разбавитель,
  - д) экстракт,
  - е) реэкстракт.
3. Физические процессы, лежащие в основе метода, их сущность.
4. Стадии экстракционного разделения веществ, их сущность:
  - а) образование экстрагируемых соединений;
  - б) распределение экстрагируемых соединений между фазами (водой и органическим растворителем);
  - в) реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация).
5. Количественные характеристики процесса экстракции (обозначение, физический смысл, размерность, формула):
  - а) коэффициент распределения,
  - б) константа распределения.
6. Условия экстракции вещества в органическую фазу, физико-химическое обоснование:
  - а) отсутствие заряда;
  - б) растворимость экстрагируемого соединения в органическом растворителе должна быть выше, чем в воде;
  - в) гидрофобность экстрагируемого соединения;
  - г) крупные размеры молекулы экстрагируемого соединения;
  - д) при экстрагировании ионных ассоциатов важны заряд и размер ионов;
  - е) при прочих равных условиях лучше экстрагируются более устойчивые комплексы.

7. Классификация экстрагируемых соединений по строению, природе связи, характеру взаимодействия с экстрагентом:

- а) неионизированные соединения:
  - координационно-несольватированные нейтральные соединения,
  - внутрикмоплексные соединения,
  - координационно-сольватированные нейтральные комплексы;
- б) ионные ассоциаты:
  - координационно-несольватированные ионные ассоциаты,
  - комплексные кислоты.

8. Качественный и количественный анализ методом экстракции.

### *Хроматография*

1. Хроматографический анализ.
2. История развития хроматографии.
3. Основы теории хроматографии.
4. Основные термины хроматографического анализа:
  - а) хроматография,
  - б) хроматографирование,
  - в) подвижная фаза,
  - г) неподвижная фаза,
  - д) носитель,
  - е) сорбция,
  - ж) абсорбция,
  - з) адсорбция,
  - и) хемосорбция,
  - к) капиллярная конденсация.
5. Физико-химические процессы и явления, на которых основан метод.
6. Процессы, протекающие при хроматографировании, и их сущность.
7. Требования к неподвижной фазе.
8. Требования к подвижной фазе.
9. Качественная характеристика в хроматографии – параметр удерживания (время, объем, расстояние, фактор удерживания) или специфический отклик в процессе детектирования.
10. Количественная характеристика – линейная зависимость количества вещества  $v$  от интенсивности какого-либо хроматографического параметра (высота или площадь пика на хроматограмме, площадь пятна, объем титранта и т. д.).
11. Этапы хроматографического анализа:
  - а) отбор и подготовка проб,
  - б) введение пробы в хроматографическую систему,
  - в) хроматографирование,
  - г) регистрация хроматограммы,
  - д) обработка хроматограммы,
  - е) расчет результатов.

12. Классификация хроматографических методов по различным признакам:
- по цели назначения;
  - по агрегатному состоянию фаз, в которых производится разделение смеси (первая часть типа хроматографического разделения характеризует подвижную фазу);
  - по форме проведения процесса (плоскостная, колоночная, капиллярная);
  - по механизму, лежащему в основе разделения (адсорбционная, распределительная, ионообменная, гельхроматография);
  - по способу относительного перемещения фаз (фронтальная, проявительная, вытеснительная).
13. Количественная характеристика плоскостной хроматографии – хроматографический фактор удерживания ( $R_f$ ).
14. Характеристика основных хроматографических методов:
- жидкостная колоночная хроматография;
  - твердожидкостная колоночная хроматография;
  - ионообменная хроматография;
  - гель-проникающая (молекулярно-ситовая) хроматография;
  - тонкослойная хроматография;
  - хроматография на бумаге;
  - газовая хроматография.
15. Качественный и количественный анализ хроматографическим методом.

### Расчетные формулы раздела

Таблица 2 – Расчетные формулы, характеризующие процессы разделения и концентрирования

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1	2	3	4
<b>РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ</b>			
2.1	Коэффициент распределения	$D = \frac{C_2}{C_1}$	$D$ – коэффициент распределения, безразмерная величина; $C_1$ – концентрация иона в исходной фазе, моль/л, г/л, г/мл; $C_2$ – концентрация иона в конечной фазе, моль/л, г/л, г/мл
2.2	Степень извлечения	$R = \frac{v_2}{v_2 + v_1} \cdot 100 \%$	$R$ – степень извлечения, %; $v_2$ – количество вещества или иона в конечной фазе, моль; $v_1$ – количество вещества или иона в исходной фазе, моль
2.3	Коэффициент разделения	$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}$	$\alpha_{A/B}$ – коэффициент разделения, безразмерная величина; $D_A$ – коэффициент распределения вещества А, безразмерная величина; $D_B$ – коэффициент распределения вещества В, безразмерная величина
2.4	Коэффициент концентрирования	$S = \frac{v}{N} : \frac{v_{\text{ПРОБЫ}}}{N_{\text{ПРОБЫ}}}$	$v$ и $v_{\text{ПРОБЫ}}$ – количество микрокомпонента в концентрате и пробе, моль; $N$ и $N_{\text{ПРОБЫ}}$ – количество макрокомпонента в концентрате и пробе, моль

1	2	3	4
<b>ЭКСТРАКЦИЯ</b>			
2.5	Коэффициент распределения	$D = \frac{C_{\text{ОРГ.}}}{C_{\text{ВОДН.}}}$	D – коэффициент распределения вещества между органической и водной фазами, безразмерная величина; C <sub>водн.</sub> – концентрация иона в водной фазе, моль/л, г/л, г/мл; C <sub>орг.</sub> – концентрация иона в органической фазе, моль/л, г/л, г/мл
<b>ХРОМАТОГРАФИЯ</b>			
2.6	Фактор удерживания R <sub>f</sub>	$R_f = \frac{N_i}{N_{\text{Р-ля}}}$	R <sub>f</sub> – фактор удерживания, безразмерная величина; N <sub>i</sub> – расстояние на бумаге (пластинке) от стартовой линии до центра пятна компонента, см; N <sub>Р-ля</sub> – расстояние от старта до фронта растворителя, см

### Примеры выполнения типовых заданий

**1.** При экстракционно-фотометрическом определении палладия его экстрагировали в дихлорэтан в форме нитрон-йодидного комплекса при равенстве объемов водной и органической фаз. Рассчитайте коэффициент распределения и степень экстракции, если исходная концентрация ионов палладия в водной фазе 2,5 мкг/см<sup>3</sup>; концентрация палладия в водной фазе после экстракции 0,020 мкг/см<sup>3</sup>.

*Дано:* C<sub>0</sub>(Pd<sup>2+</sup>) = 2,5 мкг/см<sup>3</sup>    C<sub>водн.</sub>(Pd<sup>2+</sup>) = 0,02 мкг/см<sup>3</sup>

$$V_{\text{водн.}} = V_{\text{орг.}}$$

*Найти:* R(Pd<sup>2+</sup>), % = ?    D(Pd<sup>2+</sup>) = ?

*Решение:*

Рассчитаем концентрацию палладия в органической фазе:

$$C_{\text{ОРГ.}}(\text{Pd}^{2+}) = C_0(\text{Pd}^{2+}) - C_{\text{ВОДН.}}(\text{Pd}^{2+}) = 2,48 \text{ мкг/см}^3.$$

Определим коэффициент распределения по формуле (2.5):

$$D(\text{Pd}^{2+}) = \frac{C_{\text{ОРГ.}}}{C_{\text{ВОДН.}}} = \frac{2,48}{0,02} = 124.$$

Таким образом, концентрация палладия в органической фазе (экстрагенте) превышает остаточную концентрацию в водной фазе в 124 раза.

Рассчитаем степень экстракции (степень извлечения) палладия в приведенных условиях по формуле (2.2):

$$R = \frac{v_2}{v_2 + v_1} \cdot 100 \%$$

Заменим количество вещества выражением, полученным из расчетной формулы молярной концентрации  $C_M = \frac{v}{V}$ ,  $v = C \cdot V$ :

$$R = \frac{v_2}{v_2 + v_1} \cdot 100 \% = \frac{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] \cdot v_{\text{ОРГ.}}}{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] \cdot v_{\text{ОРГ.}} + [\text{Pd}_{\text{ВОДН.}}^{2+}] \cdot v_{\text{ВОДН.}}} \cdot 100 \%$$

Примем объем водной фазы за  $x$  мл, тогда  $V_{\text{ОРГ.}} = V_{\text{ВОДН.}} = x$  мл.

Преобразуем полученную дробь:

$$R = \frac{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] \cdot x}{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] \cdot x + [\text{Pd}_{\text{ВОДН.}}^{2+}] \cdot x} \cdot 100 \% = \frac{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] \cdot x}{([\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] + [\text{Pd}_{\text{ВОДН.}}^{2+}]) \cdot x} \cdot 100 \% = \\ = \frac{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}]}{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] + [\text{Pd}_{\text{ВОДН.}}^{2+}]} \cdot 100 \% = \frac{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}]}{[\text{Pd}_0^{2+}]} \cdot 100 \% = 99,2 \%$$

Таким образом, при однократной экстракции в данных условиях извлечено из исходного раствора 99,2 % палладия.

**2.** Определите степень извлечения йода однократной экстракцией сероуглеродом из водной фазы при 25 °С, если аналитические концентрации йода в водной и органической фазах, находящихся в равновесии, равны  $25,71 \cdot 10^{-5}$  и 0,1676 моль/дм<sup>3</sup> соответственно. Объем органической фазы в 5 раз меньше, чем водной.

*Дано:*  $C_{\text{ВОДН.}}(\text{I}_2) = 25,71 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>

$C_{\text{ОРГ.}}(\text{I}_2) = 0,1676$  моль/дм<sup>3</sup>  $V_{\text{ВОДН.}} = V_{\text{ОРГ.}}$

*Найти:*  $R(\text{Pd}^{2+}), \% = ?$   $D(\text{Pd}^{2+}) = ?$

*Решение:*

Определим коэффициент распределения йода по формуле (2.5):

$$D(\text{I}_2) = \frac{C_{\text{ОРГ.}}}{C_{\text{ВОДН.}}} = \frac{0,1676}{25,71 \cdot 10^{-5}} = 652.$$

Рассчитаем степень экстракции (степень извлечения) йода в приведенных условиях по формуле (2.2):

$$R = \frac{v_2}{v_2 + v_1} \cdot 100 \% = \frac{[\text{I}_2] \cdot v_{\text{ОРГ.}}}{[\text{I}_2] \cdot v_{\text{ОРГ.}} + [\text{I}_2] \cdot v_{\text{ВОДН.}}} \cdot 100 \%$$

Примем объем органической фазы за  $x$  мл, тогда  $V_{\text{ВОДН.}} = 5 V_{\text{ОРГ.}} = 5x$  мл.

Преобразуем полученную дробь:

$$R = \frac{[\text{I}_{2\text{ОРГ.}}] \cdot x}{[\text{I}_{2\text{ОРГ.}}] \cdot 5x + [\text{I}_{2\text{ВОДН.}}] \cdot x} \cdot 100 \% = \frac{[\text{I}_{2\text{ОРГ.}}] \cdot x}{([\text{I}_{2\text{ОРГ.}}] + 5[\text{I}_{2\text{ВОДН.}}]) \cdot x} \cdot 100 \% = \\ = \frac{[\text{I}_{2\text{ОРГ.}}]}{[\text{I}_{2\text{ОРГ.}}] + 5[\text{I}_{2\text{ВОДН.}}]} \cdot 100 \% = \frac{0,1676}{0,1676 + 5 \cdot 25,71 \cdot 10^{-5}} \cdot 100 \% = 99,24 \%$$

**3.** Ионы металла экстрагируют из водной фазы объемом 50 см<sup>3</sup> с концентрацией  $\text{Me}^{n+}$   $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> при рН, равном 7, в форме хелата  $\text{MeL}_2$ . Объем растворителя 10 см<sup>3</sup>. Концентрация экстрагента НЛ в органическом растворителе  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте константу экстракции, если степень извлечения металла в органическую фазу составляет 40 %.

*Дано:*  $C_0(\text{Me}^{n+}) = 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{pH} = 7$

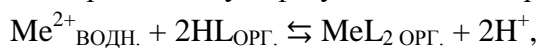
$C_0(\text{HL}) = 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

$V_{\text{ВОДН.}} = 50$  см<sup>3</sup>  $V_{\text{ОРГ.}} = 10$  см<sup>3</sup>  $R(\text{Me}^{n+}), \% = 40 \%$

*Найти:*  $K_{\text{РАВН.}} = ?$

Решение:

Экстракция металла в органическую фазу описывается равновесием



$$K_{\text{РАВН.}} = \frac{[\text{MeL}_{2\text{ ОРГ.}}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Me}^{2+}_{\text{ВОДН.}}] \cdot [\text{HL}]^2}.$$

Так как количество извлекаемого металла очень мало, мы можем пренебречь изменением концентраций ионов водорода и экстрагента в процессе и приравнять равновесные концентрации этих компонентов к начальной [4], то есть:

$$[\text{H}^+]_{\text{РАВН.}} \approx [\text{H}^+]_0 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7} \text{ моль/л},$$

$$[\text{HL}]_{\text{РАВН.}} \approx [\text{HL}]_0 = 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Для расчета концентраций ионов металла в водной и органической фазах воспользуемся значением степени извлечения и формулой (2.2).

Пусть  $[\text{MeL}_{2\text{ ОРГ.}}] = x$  моль/л, тогда

$$[\text{MeL}_{2\text{ ВОДН.}}] = [\text{MeL}_{2\text{ О}}] - [\text{MeL}_{2\text{ ОРГ.}}] = (10^{-6} - x) \text{ моль/л}.$$

Запишем выражение для степени извлечения металла в описанном процессе, подставим имеющиеся значения и введенные переменные:

$$R = \frac{v_2}{v_2 + v_1} \cdot 100 \%,$$

$$R = \frac{[\text{Me}^{n+}_{\text{ОРГ.}}] \cdot v_{\text{ОРГ.}}}{[\text{Me}^{n+}_{\text{ОРГ.}}] \cdot v_{\text{ОРГ.}} + [\text{Me}^{n+}_{\text{ВОДН.}}] \cdot v_{\text{ВОДН.}}} \cdot 100 \%,$$

$$\frac{x \cdot 10}{x \cdot 10 + (10^{-6} - x) \cdot 50} \cdot 100 \% = 40.$$

При решении уравнения получаем:

$$[\text{MeL}_{2\text{ ОРГ.}}] = x = 7,69 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л},$$

$$[\text{MeL}_{2\text{ ВОДН.}}] = (10^{-6} - 7,69 \cdot 10^{-7}) = 2,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем константу равновесия:

$$K_{\text{РАВН.}} = \frac{7,69 \cdot 10^{-7} \cdot (10^{-7})^2}{2,31 \cdot 10^{-7} \cdot (10^{-4})^2} = 3,3 \cdot 10^{-6}.$$

По значению константы экстракции (константы равновесия процесса экстракции) видно, что в системе несмешивающихся растворителей преобладает процесс перехода ионов металла в водную фазу, то есть извлечение в данных условиях мало эффективно. Следует использовать либо другие условия, либо многократную экстракцию.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте коэффициент распределения фенола между водой и хлороформом при 25°C, если аналитические концентрации фенола в воде и хлороформе соответственно равны 0,0737 и 0,254 моль/л.

2. Определите, как изменится степень извлечения олова (V) диэтиловым эфиром, если в предыдущем примере объем экстрагента: а) уменьшить в 10 раз или б) увеличить в 10 раз по сравнению с объемом водной фазы.

3. Коэффициент распределения йода между хлороформом и водой при 25°C составляет 133 единицы. Определите отношение объемов органической и водной фаз, при котором степень извлечения йода из водного раствора в хлороформ составит 99,9 %.

4. Рассчитайте коэффициент распределения муравьиной кислоты между бензолом и водой при 25°C при двух ее суммарных концентрациях в водной фазе, равных 2,5739 и 9,0466 моль/л, если суммарные концентрации в органической фазе, находящейся в равновесии с водной фазой, соответственно равны 0,00568 и 0,0378 моль/л.

5. Рассчитайте коэффициент распределения уксусной кислоты между хлороформом и водой при 25°C, находящимися в равновесии, если аналитическая концентрация уксусной кислоты в водной и органической фазах равна соответственно 1,188 и 0,1351 моль/л.

6. Рассчитайте коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой, находящимися в равновесии при 25°C, если аналитическая концентрация йода в органической и водной фазах равна соответственно 0,03036 и  $5,18 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

7. Определите степень извлечения бензойной кислоты диэтиловым эфиром из водного раствора при 10°C однократной экстракцией, если аналитическая концентрация бензойной кислоты в водной и органической фазах соответственно равна 0,00249 и 0,226 моль/л. Объемы водной и органической фаз одинаковы.

8. При экстракции диэтиловым эфиром микроколичеств сурьмы (V) из водных солянокислых растворов ( $C(\text{HCl}) = 6$  моль/л) коэффициент распределения сурьмы (V) равен 4,7. В присутствии в водном растворе железа (III) коэффициент распределения сурьмы (V) возрастает до 22,1: наблюдается соэкстракция. Рассчитайте степень извлечения сурьмы (V) из водных растворов в органическую фазу при отсутствии и в присутствии железа (III), если объем водной и органической фаз одинаков.

9. При экстракции микроколичеств ионов цинка диэтиловым эфиром из кислых водных растворов ( $C(\text{HI}) = 1,5$  моль/л) степень извлечения цинка из водного раствора составляет 36,31 %, а в присутствии ионов кадмия возрастает до 84,92 % (наблюдается соэкстракция цинка и кадмия). Вычислите коэффициент распределения цинка между органической и водной фазами в обоих случаях, если объем водной и органической фаз одинаков.

10. При экстракции анилином микроколичеств вольфрама (VI) из водных солянокислых растворов ( $C(\text{HCl}) = 1,5$  моль/л) в форме солей – поливольфраматов анилина коэффициент распределения вольфрама между органической и водной фазами составляет 9 единиц. В присутствии соединений молибдена (VI) он возрастает до 4 450. Рассчитайте степень извлечения микроколичеств вольфрама (VI) в обоих случаях, если объемы водной и органической фаз одинаковы.

11. Определите, как изменится степень извлечения сурьмы (V), если в предыдущей задаче: а) уменьшить объем органического экстрагента (диэтилового эфира) в 5 раз или б) увеличить объем органического экстрагента в 5 раз.

12. Из 100 мл раствора, содержащего 1,0 мг меди, извлекли ее дихлорэтаном в виде роданидпиридинового комплекса. Рассчитайте объем растворителя, необходимый для полного извлечения меди из раствора однократной экстракцией, если коэффициент распределения равен 250.

13. Из 10,0 мл раствора, содержащего 50 мкг кобальта, произвели многократное экстрагирование раствором дитизона в хлороформе порциями по 5,0 мл. Рассчитайте количество порций, необходимых для полного извлечения кобальта, возможно ли полное извлечение при однократной экстракции при  $D = 4,5$ ?

14. При анализе методом тонкослойной хроматографии ТСХ двухкомпонентной смеси, содержащей предположительно пропазин (компонент X) и дипразин (компонент Y), с применением свидетелей-эталонов получена хроматограмма, на которой расстояние от линии старта до линии фронта растворителя 100 мм, расстояния от линии старта до центров пятен компонентов X, Y, свидетелей – пропазина и дипразина соответственно равны:  $l(X) = 38$  мм,  $l(Y) = 79$  мм,  $l(\text{пропазин}) = 40$  мм,  $l(\text{дипразин}) = 78$  мм. Рассчитайте для каждого компонента смеси и свидетелей коэффициенты подвижности R, определите природу компонентов X, Y и вычислите коэффициент их разделения.

15. При разделении катионов ртути (II) и меди (II), содержащихся в анализируемом водном растворе, методом бумажной хроматографии с использованием в качестве подвижной фазы ПФ н-бутанола, получены следующие данные: расстояние от линии старта до линии фронта растворителя  $L = 100$  мм, расстояние от линии старта до центров пятен разделяемых компонентов  $l(\text{Hg}^{2+}) = 72$  мм,  $l(\text{Cu}^{2+}) = 7$  мм. Рассчитайте коэффициенты подвижности и коэффициент разделения.

16. В результате хроматографирования на бумаге анализируемого раствора, содержащего смесь трех катионов  $X^{2+}$ ,  $Y^{2+}$  и  $Z^{2+}$ , с использованием в качестве подвижной фазы ПФ раствор, содержащий катионы  $\text{Sr}^{2+}$ , получено:  $L = 100$  мм,  $l(X^{2+}) = 52$  мм,  $l(Y^{2+}) = 26$  мм,  $l(Z^{2+}) = 65$  мм,  $l(\text{Sr}^{2+}) = 40$  мм. Рассчитайте значения относительных коэффициентов подвижности для всех трех катионов и установить их природу, если известно, что для данных условий  $R_S(\text{Ba}^{2+}) = 0,65$ ,  $R_S(\text{Ca}^{2+}) = 1,31$ ,  $R_S(\text{Mg}^{2+}) = 1,62$ .

17. При разделении смеси катионов меди (II), марганца (II) и железа (III), содержащихся в анализируемом растворе, методом хроматографии на бумаге с использованием в качестве ПФ ацетона, насыщенного HCl, получены следующие значения коэффициентов подвижности:  $R(\text{Cu}^{2+}) = 0,74$ ,  $R(\text{Mn}^{2+}) = 0,32$ ,  $R(\text{Fe}^{3+}) = 0,97$ . Для катиона  $\text{Co}^{2+}$ , используемого в качестве стандарта в тех же условиях, получено:  $R(\text{ст}) = (\text{Co}^{2+}) = 0,54$ . Вычислите относительные коэффициенты подвижности для указанных трех катионов.

18. При анализе методом бумажной хроматографии раствора, содержащего смесь бромид-, иодид- и роданид-анионов, с применением в качестве ПФ смеси бутанол + пиридин + водный аммиак (1,5 моль/л) в объемном отношении 2:1:2 и раствора-свидетеля, содержащего нитрат-анионы, найдены следующие расстояния от линии старта до линии фронта растворителя:  $L = 100$  мм,  $l(\text{Br}^-) = 36$  мм,  $l(\text{I}^-) = 47$  мм,  $l(\text{SCN}^-) = 56$  мм и  $l(\text{NO}_3^-) = 40$  мм. Рассчитайте коэффициенты подвижности  $R_f$  и относительные коэффициенты подвижности  $R_S$  для всех анионов.

19. Из навески почвы массой 9,85 г взбалтыванием с 50,00 мл разбавленного раствора HCl извлекли медь; рассчитайте возможность полного экстрагирования меди диэтилдитиокарбаматом натрия в тетрахлориде углерода из 25,0 мл полученного фильтрата, если содержание меди равно 13,2 мг/кг.



### Вопросы для самоконтроля

1. Какой аналитический метод анализа называется хроматографией?
2. Как классифицируют хроматографические методы анализа по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз?
3. Какие виды хроматографии различают по механизму взаимодействия?
4. Какие вещества называются ионитами? Для чего они используются?
5. Что называется регенерацией катионита (анионита) и для чего она проводится?
6. Приведите схему ионообменных процессов.
7. Как и для чего проверяют полноту промывания катионита от хлорид-ионов после регенерации его раствором соляной кислоты?
8. Как называется раствор, который вытекает из хроматографической колонки в ходе работы?
9. Дайте определение хроматографии.
10. Какие особенности хроматографии позволяют достичь лучшего разделения веществ с близкими свойствами по сравнению с другими методами разделения?
11. Перечислите способы получения хроматограмм. Что используется в качестве элюентов в каждом из способов?
12. Как можно осуществлять идентификацию определяемых соединений в смеси после их хроматографического разделения?
13. Что такое коэффициенты удерживания?
14. Перечислите способы количественного анализа в хроматографии. Сравните их между собой.
15. Что такое процесс экстракции в широком понимании этого слова?
16. Какими преимуществами обладает процесс экстракции по сравнению с другими массообменными процессами, применяемыми при очистке сточных вод или разделении растворов?
17. Чем характеризуется состояние равновесия в системе жидкость–жидкость?
18. Что такое коэффициент распределения?
19. Какие методы экстракции применяются в настоящее время?
20. Что такое многоступенчатая экстракция при перекрестном токе?
21. Что является движущей силой процесса экстракции?
22. В чем сущность процесса выщелачивания?

**Раздел 3**  
**ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРОВ.**  
**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ**  
**ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**Вопросы для теоретической подготовки**

*Закон действующих масс как теоретическая основа качественного анализа.*

*Активность ионов, ионная сила раствора.*

*Теория электролитической диссоциации*

1. Константа химического равновесия как теоретическое выражение закона действующих масс, ее значение в анализе.
2. Границы применимости закона действующих масс.
3. Понятия *активность ионов, ионная сила*.
4. Теория электролитической диссоциации.
5. Константа и степень диссоциации и их взаимосвязь.
6. Факторы, влияющие на константу и степень диссоциации.
7. Ионное произведение воды, рН и рОН.
8. Вывод расчетных формул для вычисления концентраций ионов водорода, гидроксид-ионов, рН и рОН в растворах слабых и сильных кислот и оснований.

**Расчетные формулы раздела**

Таблица 3 – Расчетные формулы, характеризующие состояние электролитов в растворе

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1	2	3	4
<b>АКТИВНОСТЬ ИОНОВ, ИОННАЯ СИЛА</b>			
3.1	Ионная сила раствора	$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$	$\mu$ – ионная сила раствора, безразмерная величина;
3.2	Коэффициент активности	$-\lg f = 0,5 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$ $f = 10^{-\lg f}$	$C_i$ – концентрация каждого иона в системе, моль/л; $z_i$ – заряд каждого иона в системе, безразмерная величина, единицы заряда электрона
3.3	Коэффициент активности	$\lg f = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu}$ округленное вычисление для сильно разбавленных растворов, при $C_M < 0,01$ моль/л	$z$ – заряд иона, безразмерная величина, единицы заряда электрона; $C$ – концентрация иона, моль/л; $f$ – коэффициент активности, безразмерная величина;
3.4	Активность ионов	$a = f \cdot C$	$a$ – активность иона, моль/л

1	2	3	4
<b>ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ</b>			
3.5	Степень диссоциации	$\alpha = \frac{C_{\text{дис.}}}{C_{\text{общ.}}}$	$\alpha$ – степень диссоциации, безразмерная величина; $C_{\text{дис.}}$ – концентрация электролита, диссоциировавшего на ионы, моль/л; $C_{\text{общ.}}$ – общая концентрация электролита, моль/л
3.6	Степень диссоциации, ее связь с константой диссоциации	$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис.}}}{c}}$	
3.7	Константа диссоциации слабого электролита	$K_{\text{дис.}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \approx c \cdot \alpha^2$	$c$ или [...] – концентрация электролита, моль/л; $K_{\text{дис.}}$ – константа диссоциации, безразмерная величина; $K_{\text{дис.}}(\text{H}_2\text{O})$ – константа диссоциации воды при ст. условиях, безразмерная величина; $K_{\text{w}}$ – ионное произведение воды; $\text{pH}$ – водородный показатель; $\text{pOH}$ – гидроксильный показатель
3.8	Константа диссоциации воды	$K_{\text{дис.}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$ $K_{\text{дис.}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$	
3.9	Ионное произведение воды	$K_{\text{w}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ <i>при <math>t = 22^\circ\text{C}</math> const</i>	$K_{\text{w}}$ – ионное произведение воды; $\text{pH}$ – водородный показатель; $\text{pOH}$ – гидроксильный показатель; $K_{\text{кисл.}}$ – константа диссоциации слабой кислоты; $K_{\text{осн.}}$ – константа диссоциации слабого основания
3.10	Водородный показатель	$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$	
3.11	Гидроксильный показатель	$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$	
3.12	Концентрация ионов водорода в растворе сильной кислоты	$[\text{H}^+] = [\text{КИСЛ.}]$	
3.13	Концентрация гидроксид-анионов в растворе сильного основания	$[\text{OH}^-] = [\text{ОСН.}]$	
3.14	Концентрация ионов водорода в растворе слабой кислоты	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл.}} \cdot C_{\text{кисл.}}}$	
3.15	Концентрация гидроксид-анионов в растворе слабого основания	$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{осн.}}}$	

## Примеры выполнения типовых заданий

### Активность ионов, ионная сила

Рассчитайте активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,005 моль сульфата меди (II) и 0,001 моль сульфата алюминия.

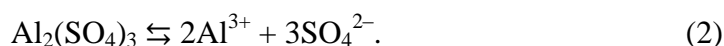
Дано:  $C_M(\text{CuSO}_4) = 0,005$  моль/л

$C_M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,001$  моль/л

Найти:  $a(\text{Cu}^{2+}) = ?$   $a(\text{Al}^{3+}) = ?$   $a(\text{SO}_4^{2-}) = ?$

Решение:

Запишем уравнения электролитической диссоциации солей в водном растворе:



Рассчитаем концентрацию каждого иона в растворе:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{CuSO}_4] = 0,005 \text{ моль/л},$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 2 \cdot [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 2 \cdot 0,001 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0,002 \text{ моль/л},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_1 = [\text{CuSO}_4] = 0,005 \text{ моль/л},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_2 = 3 \cdot [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 3 \cdot 0,001 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0,003 \text{ моль/л},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{общ.}} = [\text{SO}_4^{2-}]_1 + [\text{SO}_4^{2-}]_2 = 0,005 \frac{\text{моль}}{\text{л}} + 0,003 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0,008 \text{ моль/л}.$$

Определим ионную силу раствора по формуле (3.1):

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2,$$

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot [[\text{Cu}^{2+}] \cdot z(\text{Cu}^{2+})^2 + [\text{Al}^{3+}] \cdot z(\text{Al}^{3+})^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot z(\text{SO}_4^{2-})^2] =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot [0,005 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 3^2 + 0,008 \cdot (-2)^2] = 0,035.$$

Рассчитаем коэффициенты активности ионов по формуле (3.2). Сокращенное вычисление не применяется, так как раствор по условию не является очень сильно разбавленным. Для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  коэффициент активности будет одинаковым, так как модули зарядов этих ионов совпадают.

$$\lg f(\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}) = -0,5 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{0,035}}{1 + \sqrt{0,035}} = -0,3152.$$

$$f(\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}) = 10^{\lg f} = 10^{\lg -0,3152} = 0,4839.$$

$$\lg f(\text{Al}^{3+}) = -0,5 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = -0,5 \cdot 3^2 \cdot \frac{\sqrt{0,035}}{1 + \sqrt{0,035}} = -0,7092.$$

$$f(\text{Al}^{3+}) = 10^{\lg f} = 10^{\lg -0,7092} = 0,1953.$$

Рассчитаем активность присутствующих в растворе ионов:

$$a(\text{Cu}^{2+}) = C \cdot f = 0,005 \text{ моль/л} \cdot 0,4839 = 0,0024 \text{ моль/л},$$

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = C \cdot f = 0,008 \text{ моль/л} \cdot 0,4839 = 0,0038 \text{ моль/л},$$

$$a(\text{Al}^{3+}) = C \cdot f = 0,002 \text{ моль/л} \cdot 0,1953 = 0,0004 \text{ моль/л}.$$

### Электролитическая диссоциация

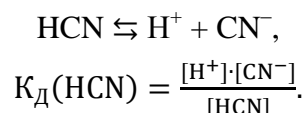
1. Вычислите концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{CN}^-$  и pH в 0,1 М растворе, если  $K_{\text{д}}(\text{HCN}) = 7,2 \cdot 10^{-10}$ .

Дано:  $C_{\text{M}}(\text{HCN}) = 0,1$  моль/л

Найти:  $C_{\text{M}}(\text{H}^+) = ?$      $C_{\text{M}}(\text{CN}^-) = ?$      $\text{pH} = ?$

Решение:

Запишем уравнения электролитической диссоциации синильной кислоты в водном растворе и выражение для константы ее диссоциации.



В выражении константы диссоциации два множителя неизвестны. Подобные задачи решаются с введением переменных.

Пусть  $[\text{H}^+] = x$  моль/л, тогда  $[\text{CN}^-] = [\text{H}^+] = x$  моль/л.

В знаменателе при расчете равновесной концентрации синильной кислоты можем пренебречь концентрацией продиссоциировавшей кислоты, так как синильная кислота – слабый электролит и  $[\text{HCN}]_{\text{дис.}} \rightarrow 0$ , то есть

$$[\text{HCN}]_{\text{РАВН.}} = [\text{HCN}]_{\text{ОБЩ.}} - [\text{HCN}]_{\text{ДИС.}} \approx [\text{HCN}]_{\text{ОБЩ.}}$$

Подставляем введенные обозначения в выражение константы диссоциации и решаем полученное уравнение:

$$7,2 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,1},$$
$$x^2 = 7,2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1 = 72 \cdot 10^{-12},$$
$$x = \sqrt{72 \cdot 10^{-12}},$$
$$x = 8,5 \cdot 10^{-6}.$$

$$[\text{CN}^-] = [\text{H}^+] = x \text{ моль/л} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 8,5 \cdot 10^{-6} = 5,07.$$

2. Вычислите степень ионизации и pH в 0,2 Н растворе муравьиной кислоты. Как изменится степень диссоциации и pH, если в 500 мл этого раствора растворили 1,71 г формиата натрия?

Дано: I.  $C_{\text{H}}(\text{НСООН}) = 0,2$  моль/л

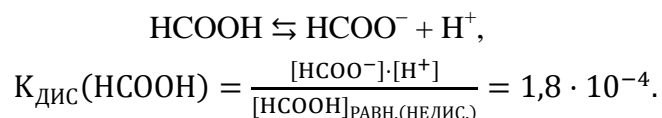
II.  $C_{\text{H}}(\text{НСООН}) = 0,2$  моль/л     $v(\text{НСООН}) = 0,5$  л  
+  $m(\text{НСООНa}) = 1,71$  г

Найти:  $\alpha(\text{НСООН}) = ?$      $\text{pH} = ?$

$\alpha_1(\text{НСООН}) = ?$      $\text{pH}_1 = ?$

Решение:

I. Запишем уравнения электролитической диссоциации муравьиной кислоты в водном растворе, выражение для константы ее диссоциации и ее значение [5; 9; 10]:



Учитывая, что муравьиная кислота одноосновная, фактор ее эквивалентности равен 1,  $C_M = C_N$ .

Согласно формуле (3.6):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис.}}}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = \sqrt{36 \cdot 10^{-4}} = 6 \cdot 10^{-2} = 0,06 \text{ или } 6 \%$$

По определению степени диссоциации (отношение концентрации, количества вещества или числа молекул продиссоциировавшего электролита к общему, формула (3.5), рассчитаем концентрацию продиссоциировавшей кислоты:

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис.}}}{C_{\text{общ.}}}$$

$$C_{\text{дис.}}(\text{НСООН}) = \alpha \cdot C_{\text{общ.}} = 0,024 \cdot 0,2 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}^+] = C_{\text{дис.}}(\text{НСООН}) = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 4,8 \cdot 10^{-3} = 2,32.$$

II. При добавлении в раствор слабого электролита вещества, содержащего одноименные слабому электролиту ионы, равновесие диссоциации слабого электролита смещается в обратном направлении по принципу Ле-Шателье. То есть при добавлении в раствор муравьиной кислоты формиата натрия степень диссоциации муравьиной кислоты должна уменьшиться, pH вырастет:

$\text{НСООНa} \rightleftharpoons \text{НСОO}^- + \text{Na}^+$  ( $\rightarrow$ , сильный электролит, диссоциирует практически нацело);

$\text{НСООН} \rightleftharpoons \text{НСОO}^- + \text{H}^+$  ( $\leftarrow$ , электролит слабый, равновесие смещено влево).

Рассчитаем концентрацию формиата натрия в приготовленном растворе:

$$[\text{НСООНa}] = \frac{m}{M \cdot v} = \frac{1,70}{68 \cdot 0,5} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{НСОO}^-]_{\text{общ.}} = [\text{НСОO}^-]_{\text{из К-ТЫ}} + [\text{НСОO}^-]_{\text{из СОЛИ}} \approx [\text{НСООНa}] \approx 0,05 \text{ моль/л.}$$

МАЛО  $\rightarrow$  0 МНОГО  $\rightarrow$  [НСООНa]

Преобразовав выражение для константы диссоциации муравьиной кислоты, определим новую концентрацию ионов водорода, совпадающую с концентрацией продиссоциировавшей кислоты:

$$[\text{H}^+]_1 = \frac{K \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{общ.}}}{[\text{CH}_3\text{COONa}]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2}{0,05} = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{НСООН}]_{\text{дис.1}} = [\text{H}^+]_1 = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\alpha_1 = \frac{C_{\text{дис.1}}}{C_{\text{общ.}}} = \frac{7,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}}{0,2 \text{ моль/л}} = 3,6 \cdot 10^{-4} = 0,00036 \text{ или } 0,036 \%,$$

$$\text{pH}_1 = -\lg[\text{H}^+]_1 = -\lg 7,2 \cdot 10^{-5} = 4,14.$$

Рассчитаем, во сколько раз уменьшилась степень диссоциации муравьиной кислоты и на сколько увеличился водородный показатель при добавлении соли, содержащей одноименный анион:

$$\frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{6 \cdot 10^{-2}}{3,6 \cdot 10^{-4}} = \frac{1,667 \cdot 10^2}{1} = \frac{166,7}{1}.$$

Степень диссоциации уменьшилась в 166,7 раз.

$$\text{pH}_1 - \text{pH} = 4,14 - 2,32 = 1,81$$

Характер среды стал менее кислым, значение pH выросло на 1,81.

## Задачи для самостоятельного решения

### *Активность ионов, ионная сила*

1. Вычислите ионную силу и активность трехзарядного катиона хрома в растворе, 1 л которого содержит 0,0012 моль сульфата натрия-хрома (III).
2. Определите активность иона натрия и сульфат-иона в растворе, взяв условия предыдущей задачи.
3. К 0,05 М раствору гидроксида аммония добавили 5,24 г хлорида аммония. Определите, во сколько раз уменьшилась активность гидроксид-иона.
4. Вычислите концентрацию в молях на 1 л раствора хлорида бария, если ионная сила раствора его 0,09.
5. Определите активность ионов водорода в 0,012 М растворе хлороводородной кислоты, если pH равен 2.
6. Рассчитайте с учетом ионной силы раствора степень ионизации фтороводородной кислоты, если концентрация ее в растворе равна 0,1 моль/л.
7. Вычислите активную концентрацию гидроксид-анионов в 0,01 М растворе гидроксида калия, учитывая ионную силу раствора.
8. Вычислите ионную силу и активность ионов в 0,032 М растворе хлорида бария.

### *Электролитическая диссоциация*

1. Рассчитайте pH:
  - а) 0,01 М раствора уксусной кислоты;
  - б) 0,20 М раствора бензойной кислоты;
  - в) 1,00 М раствора муравьиной кислоты;
  - г) 0,01 М раствора муравьиной кислоты.
2. Рассчитайте pH:
  - а) 0,10 М раствора сернистой кислоты;
  - б) 0,10 М раствора мышьяковой кислоты;
  - в) 0,0010 М раствора мышьяковистой кислоты;
  - г) 0,010 М раствора пероксида водорода.
3. Рассчитайте pH насыщенного водного раствора углекислого газа, если его растворимость при 20°C составляет 2,2 г/л.
4. Рассчитайте pH раствора, содержащего 3 г/л борной кислоты.
5. Рассчитайте pH 0,0100 М водных растворов:
  - а) фосфорной кислоты;
  - б) дигидрофосфата натрия;
  - в) гидрофосфата натрия;
  - г) фосфата натрия.
6. Рассчитайте концентрацию уксусной кислоты в винном уксусе (pH 2,80), полагая, что кислотность определяется только уксусной кислотой.
7. Имеется образец лимонного сока с pH 2,00. Рассчитайте общую концентрацию лимонной кислоты, полагая, что только она создает кислотность сока.
8. Рассчитайте pH 0,10 М раствора гидроксида бария.

9. Определите рН и рОН в растворе соляной кислоты, содержащей 0,0001 г/л хлорид-анионов.
10. Вычислите рН и рОН 0,003 М раствора уксусной кислоты
11. Вычислите молярную концентрацию раствора муравьиной кислоты, если водородный показатель равен 2,62.
12. Определите рН и рОН 0,06 М раствора гидроксида натрия.
13. Найдите рН растворов, содержащих:
  - а)  $2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л катионов водорода;
  - б)  $8,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л гидроксид-анионов.

### Вопросы для самоконтроля

1. Как влияет ионная сила раствора на поведение ионов в системе?
2. От каких факторов зависит ионная сила раствора?
3. Сформулируйте основные положения теории Аррениуса.
4. Дайте определение кислоты и основания по теории Бренстеда и Лоури.
5. Что такое кислотно-основная реакция? Что такое кислотно-основная полуреакция?
6. Приведите примеры положительно и отрицательно заряженных кислот. Приведите примеры положительно и отрицательно заряженных оснований (согласно теории Бренстеда и Лоури).
7. Что такое амфолит? Приведите примеры.
8. Какие свойства растворителя влияют на проявление кислотно-основных свойств веществ?
9. Что такое реакция автопротолиза? Что такое константа автопротолиза?
10. Что такое сопряженная кислотно-основная пара? Приведите примеры.
11. Как связаны между собой константы диссоциации кислоты и сопряженного основания?
12. Какие факторы влияют на величину ионного произведения воды?
13. Каким индикатором можно примерно определить рН 0,3 М раствора уксусной кислоты? Приведите пример неподходящего индикатора. Ответ подтвердите справочными величинами и расчетом.
14. Какой индикатор покажет кислую реакцию и какой щелочную в 0,1 М растворе аммиака? Найдите ответ, пользуясь таблицей индикаторов. Ответ подтвердите справочными величинами и расчетом.
15. На примере гидроксида железа (III) и гидроксида магния объяснить механизм растворения осадков в хлориде аммония. Почему гидроксид магния растворяется в хлориде аммония, а гидроксид железа (III) не растворяется? Ответ подтвердите уравнениями реакций и справочными данными.



## Раздел 4 ГИДРОЛИЗ

### Вопросы для теоретической подготовки

1. Значение реакций гидролиза и амфотерности в анализе.
2. Вывод расчетных формул в растворах гидролизующих солей:
  - а) константа гидролиза,
  - б) концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов,
  - в) рН в растворе гидролизующейся соли,
  - г) степень гидролиза.
3. Способы усиления и подавления гидролиза.

### Расчетные формулы раздела

Таблица 4 – Расчетные формулы, характеризующие процессы гидролиза

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1	2	3	4
4.1	Константа гидролиза соли, гидролизующейся по аниону	$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{кисл.}}}$	$\beta$ – степень гидролиза, безразмерная величина; $C$ – концентрация, моль/л; $K_{\text{гидр.}}$ – константа гидролиза, безразмерная величина; $K_{\text{W}}$ – ионное произведение воды; $K_{\text{кисл.}}$ – константа диссоциации слабой кислоты; $K_{\text{осн.}}$ – константа диссоциации слабого основания
4.2	Константа гидролиза соли, гидролизующейся по катиону	$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{осн.}}}$	
4.3	Константа гидролиза соли, гидролизующейся по катиону и по аниону	$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}$	
4.4	Степень гидролиза соли, гидролизующейся по аниону	$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot C_{\text{соли}}}}$	
4.5	Степень гидролиза соли, гидролизующейся по катиону	$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{соли}}}}$	
4.6	Степень гидролиза соли, гидролизующейся по катиону и по аниону	$\frac{\beta}{1 - \beta} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}}$	
4.7	Концентрация ионов водорода в растворе соли, гидролизующейся по аниону	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}}$	
4.8	Концентрация ионов водорода в растворе соли, гидролизующейся по катиону	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн.}}}}$	

1	2	3	4
4.9	Концентрация ионов водорода в растворе соли, гидролизующейся по катиону и по аниону	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{\text{кисл.}}}{K_{\text{осн.}}}}$	
4.10	Концентрация гидроксид-анионов в растворе соли, гидролизующейся по аниону	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{кисл.}}}}$	
4.11	Концентрация гидроксид-анионов в растворе соли, гидролизующейся по катиону	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}}$	
4.12	Концентрация гидроксид-анионов в растворе соли, гидролизующейся по катиону и по аниону	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{\text{осн.}}}{K_{\text{кисл.}}}}$	

### Примеры выполнения типовых заданий

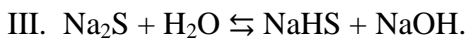
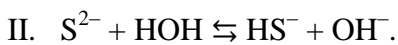
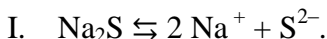
1. Выведите выражение для константы ступенчатого гидролиза  $\text{Na}_2\text{S}$  по первой ступени. Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и pH в 0,01 М растворе, считая, что гидролиз протекает по первой ступени.

Дано:  $C_M(\text{Na}_2\text{S}) = 0,01$  моль/л

Найти:  $K_{\Gamma 1}(\text{Na}_2\text{S}) = ?$      $\beta(\text{Na}_2\text{S}) = ?$      $\text{pH} = ?$

Решение:

Запишем молекулярное и ионное уравнения гидролиза сульфида натрия:



По уравнению II:  $K_{\text{РАВН}} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{S}^{2-}]}$ .

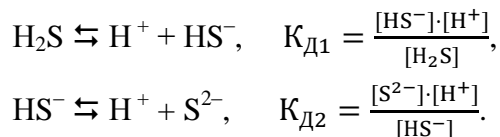
$$K_{\Gamma 1} = K_{\text{РАВН}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{S}^{2-}]} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{S}^{2-}]} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]}$$

Для возможности подстановки в выражение справочных величин домножим **и числитель, и знаменатель** на концентрацию ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . Если в выражении фигурируют  $\text{H}^+$ , то домножаем на  $[\text{OH}^-]$ , если имеются  $\text{OH}^-$ , то домножаем на  $[\text{H}^+]$ :

$$K_{\Gamma 1} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_W}{[\text{H}^+]} = \frac{K_W}{[\text{H}^+]}$$

? →

В числителе видим произведение концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , то есть ионное произведение воды. Вторая, обведенная, часть выражения представляет собой *перевернутую* константу диссоциации  $H_2S$ . Разберемся, константа какой ступени диссоциации  $H_2S$  присутствует в выражении. Для этого запишем уравнения диссоциации  $H_2S$  и выражения для  $K_d$  по первой и второй ступени:



При сравнении ионов, входящих в константы диссоциации  $H_2S$  и в искомое выражение, видим, что в знаменателе  $K_\Gamma$  представлена  $K_{d2}$  ( $H_2S$ ) [5; 9; 10]:

$$K_{\Gamma 1} = \frac{[HS^-] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[S^{2-}] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_{d2}(H_2S)} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-13}} = 7,7 \cdot 10^{-2},$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{7,7 \cdot 10^{-2}}{0,1}} = 0,88 \text{ (88 \%)}.$$

Из уравнения II найдем концентрацию гидроксид-анионов:

$$\beta = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C_{\text{общ.}}},$$

$$[OH^-] = C_{\text{гидр.}} = \beta \cdot C_{\text{общ.}} = 0,88 \cdot 0,1 = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Из формулы для ионного произведения воды рассчитаем концентрацию ионов водорода и pH:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-],$$

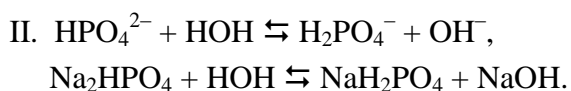
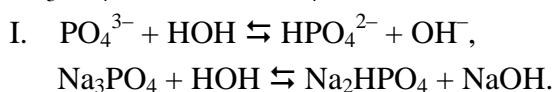
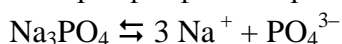
$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{8,8 \cdot 10^{-2}} = \frac{10 \cdot 10^{-13}}{8,8 \cdot 10^{-2}} = 1,14 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л,}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,14 \cdot 10^{-11} = 10,94.$$

**2.** Сравните степень гидролиза ортофосфата натрия в 0,1 М растворе по первой и второй ступеням.

*Решение:*

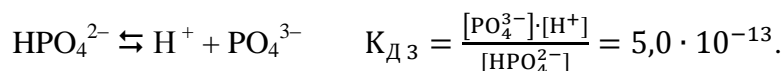
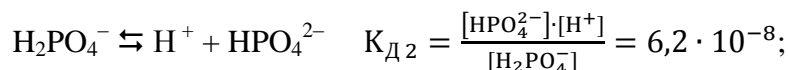
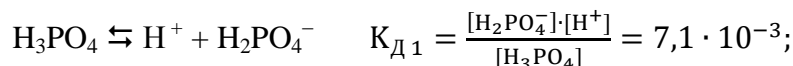
Запишем уравнение диссоциации и молекулярные и ионные уравнения гидролиза ортофосфата натрия по первой и второй ступеням:



Соль гидролизуеться по аниону, поэтому рассчитываем степень гидролиза по формуле (4.4):

$$\beta = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл.}} \cdot C_{\text{соли}}}}$$

Так как образующая соль кислота многоосновная, следует определить, по какой ступени константа диссоциации кислоты входит в состав выражения степени гидролиза. Для этого запишем уравнения диссоциации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и выражения для  $K_d$  по первой, второй и третьей ступеням [5; 9; 10]:



Таким образом, первой ступени гидролиза – равновесию между фосфат- и гидрофосфат анионами ( $\text{PO}_4^{3-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ ) соответствует третья ступень диссоциации ортофосфорной кислоты, а второй ступени гидролиза – равновесию между гидрофосфат- и дигидрофосфат-анионами ( $\text{HPO}_4^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$ ) соответствует вторая ступень диссоциации кислоты.

Рассчитаем и сравним степень гидролиза ортофосфата:

$$\beta_1 = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл.3}} \cdot C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-1}}} = 0,447 (44,7 \%),$$

$$\beta_2 = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл.2}} \cdot C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-1}}} = 1,27 \cdot 10^{-3} (0,127 \%),$$

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{0,447}{1,27 \cdot 10^{-3}} = 351,9.$$

Таким образом, степень гидролиза по первой ступени превышает степень гидролиза по второй ступени в 351,9 раз, то есть гидролиз по первой ступени идет более полно.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте pH 0,20 М раствора хлорида аммония.
2. Рассчитайте pH 0,10 М раствора нитрата метиламмония.
3. Рассчитайте pH 0,10 М раствора хлорида анилина.
4. Вычислите константу и степень гидролиза 1 М раствора ацетата натрия, 0,5 М карбоната натрия, 2 М ацетата аммония. Рассчитать pH растворов.
5. Вычислите константы гидролиза по всем трем ступеням и степень гидролиза ортофосфата натрия в 0,1 М растворе.
6. Вычислите степень гидролиза и pH в 1 М растворе сульфида аммония (считайте, что гидролиз в данном случае останавливается на первой ступени).

7. Какова будет реакция водного раствора солей бромида калия, бромида аммония, ацетата свинца, ацетата аммония, сульфида аммония, карбоната натрия, гидрокарбоната натрия?

8. В 0,5 л раствора содержится 4,8 г ацетата аммония. Определите степень гидролиза этой соли и pH ее раствора.

9. Определите константу, степень гидролиза, pH и pOH 0,012 М раствора хлорида марганца (II) (по первой ступени).

10. Определите константу и степень гидролиза соли фосфата калия  $K_3PO_4$  по первой ступени и pH 0,12 М раствора этой соли (второй и третьей ступенями пренебречь).

11. В 500 мл раствора содержится 1,07 г хлорида аммония. Определите константу и степень гидролиза соли и pH данного раствора.

12. Рассчитайте степень гидролиза соли по первой ступени и pH 0,02 Н раствора сульфида аммония  $(NH_4)_2S$ .

### Вопросы для самоконтроля

1. От каких факторов зависит степень гидролиза?
2. Как повысить и понизить степень гидролиза в растворах солей:
  - а) сульфат цинка;
  - б) карбонат аммония;
  - в) сульфид калия.
3. Что такое и как рассчитывается константа гидролиза для солей различного типа?
4. Дайте определение реакции гидролиза с позиций теории Бренстеда и Лоури.
5. Какова будет реакция среды водных растворов иодида калия, бромида аммония, сульфида натрия, хлорида аммония, карбоната аммония, ацетата аммония. Ответ подтвердить уравнениями реакций и справочными величинами.

## Раздел 5 БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

### Вопросы для теоретической подготовки

1. Буферные системы, использование в анализе.
2. Типы буферных растворов, примеры.
3. Характеристики буферных смесей:
  - а) поддерживаемое значение рН,
  - б) буферная емкость.
4. Механизм действия буферных систем разных типов.
5. Расчет рН в буферных растворах.
6. Расчет буферной емкости.
7. Составление буферных смесей с заданным значением рН.

### Расчетные формулы раздела

Таблица 5 – Расчетные формулы, характеризующие буферные смеси

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
5.1	Концентрация ионов водорода в буферной смеси, образованной слабой кислотой и ее солью	$[H^+] = K_{\text{кисл.}} \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$	$[H^+]$ – концентрация ионов водорода, моль/л; $K_{\text{кисл.}}$ – константа диссоциации кислоты; $C_{\text{кисл.}(соли)}$ – концентрация кислоты (соли), моль/л
5.2	Концентрация гидроксид-анионов в буферной смеси, образованной слабым основанием и его солью	$[OH^-] = K_{\text{осн.}} \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}$	$[OH^-]$ – концентрация гидроксид-анионов, моль/л; $K_{\text{осн.}}$ – константа диссоциации основания; $C_{\text{осн.}(соли)}$ – концентрация основания (соли), моль/л

### Примеры выполнения типовых заданий

1. Вычислите рН буферной смеси уксусной кислоты и ацетата натрия, содержащей компоненты в концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте, как изменится рН при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль хлороводорода.

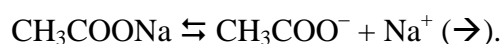
*Дано:*  $[CH_3COOH] = 0,1$  моль/л

$[CH_3COONa] = 0,1$  моль/л +  $[HCl] = 0,01$  моль/л

*Найти:* рН = ? рН<sub>1</sub> = ?

*Решение:*

Запишем уравнения диссоциации компонентов буферной смеси и укажем направление смещения равновесия в каждом случае:



Из выражения для константы диссоциации слабого электролита – уксусной кислоты выразим и рассчитаем концентрацию ионов водорода в растворе. Для этого найдем равновесные концентрации ацетат-анионов и уксусной кислоты [5; 9; 10].

$$K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{РАВН. (НЕДИС.)}}} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Уксусная кислота – электролит слабый, степень ее диссоциации невелика. Кроме того, присутствие сильного электролита – ацетата натрия, содержащего одноименный ацетат-анион, смещает равновесие диссоциации кислоты в обратном направлении, поэтому диссоциированной частью уксусной кислоты мы можем пренебречь:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{НЕДИС.}} \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ОБЩ.}} \approx 0,1 \text{ моль/л.}$$

Ацетат-анионы поступают в раствор при диссоциации двух веществ – ацетата натрия и уксусной кислоты. Концентрацию ацетат-анионов определяет сильный электролит, диссоциацией слабой кислоты пренебрегаем:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{CH}_3\text{COONa}] \approx 0,1 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ОБЩ.}}}{[\text{CH}_3\text{COONa}]} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,1} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

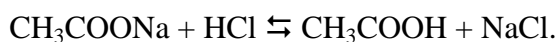
Для расчета концентрации ионов водорода можно воспользоваться формулой (5.1):

$$[\text{H}^+] = K_{\text{КИСЛ.}} \frac{C_{\text{КИСЛ.}}}{C_{\text{СОЛИ}}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем pH в исходной буферной смеси:

$$\text{pH} = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} = 4,76.$$

При добавлении к буферной смеси соляной кислоты произойдет реакция:



То есть концентрация соли – ацетата натрия уменьшится, а уксусной кислоты – увеличится. Рассчитаем новые концентрации указанных ионов:

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}]_1 &= [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{НОВ.}} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + [\text{HCl}] = \\ &= 0,1 + 0,01 = 0,11 \text{ моль/л,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COONa}]_1 &= [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 - [\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{ПРОРЕАГ.}} = [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 - [\text{HCl}] = \\ &= 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ моль/л,} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+]_1 = \frac{K \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_1}{[\text{CH}_3\text{COONa}]_1} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,11}{0,09} = 2,127 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{pH}_1 = -\lg 2,127 \cdot 10^{-5} = 4,67.$$

2. Какой объем 0,25 М раствора ацетата калия  $\text{CH}_3\text{COOK}$  следует прибавить к 50 мл 1 М раствора уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , чтобы получить буферную систему с  $\text{pH} = 3,0$ ?

Дано:  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 \text{ моль/л}$   $V_{\text{р-ра}} \text{CH}_3\text{COOH} = 0,05 \text{ л}$

$\text{pH}_1 = 3$   $[\text{CH}_3\text{COOK}] = 0,25 \text{ моль/л}$

Найти:  $V_{\text{р-ра}}(\text{CH}_3\text{COOK}) = ?$

Решение:

Запишем уравнения диссоциации компонентов буферной смеси и укажем направление смещения равновесия в каждом случае:



Слабым электролитом в указанной системе является уксусная кислота, запишем ее константу диссоциации:  $K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$  [5; 9; 10].

Рассчитаем концентрацию ионов водорода, которая должна поддерживать приготовленная буферная смесь:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+], \text{ отсюда } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Буферная система по условию образована слабой кислотой и ее солью. Расчет ведем по формуле (5.1)

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

Рассчитаем отношение концентраций (количества вещества) кислоты и ее соли в заданной буферной смеси:

$$\frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{\nu(\text{CH}_3\text{COOH})}{\nu(\text{CH}_3\text{COOK})} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{10^{-3}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = \frac{57,5}{1},$$

то есть количество вещества соли в готовой буферной смеси должно быть в 57,5 раз меньше, чем кислоты.

По формуле для молярной концентрации найдем количество кислоты в исходном растворе:

$$C_{\text{М}} = \frac{\nu}{V_{\text{р-ра}}}, \text{ отсюда}$$

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_{\text{М}} \cdot V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} = 0,05 \text{ моль}.$$

Рассчитаем количество вещества ацетата калия в готовой буферной смеси:

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOK}) = \frac{\nu(\text{CH}_3\text{COOH})}{57,5} = \frac{0,05 \text{ моль}}{57,5} = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Определим объем раствора ацетата калия, который необходимо добавить к раствору кислоты:

$$C_{\text{М}} = \frac{\nu}{V_{\text{р-ра}}}, \text{ отсюда}$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{CH}_3\text{COOK}) = \frac{\nu(\text{CH}_3\text{COOK})}{C_{\text{М}}} = \frac{8,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{0,25 \text{ моль/л}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 3,5 \text{ мл}.$$



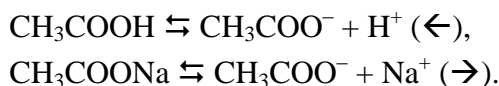
3. Рассчитайте буферную емкость смеси уксусной кислоты и ацетата натрия, содержащей компоненты в концентрации 0,2 моль/дм<sup>3</sup> и 0,1 моль/л соответственно: а) по 1 М раствору соляной кислоты; б) по 1 М раствору гидроксида натрия.

Дано:  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,2$  моль/л     $[\text{HCl}] = 1$  моль/л  
 $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,1$  моль/л     $[\text{NaOH}] = 1$  моль/л

Найти:  $V_K = ?$      $V_O = ?$

Решение:

Запишем уравнения диссоциации компонентов буферной смеси и укажем направление смещения равновесия в каждом случае:



Из выражения для константы диссоциации слабого электролита – уксусной кислоты выразим и рассчитаем концентрацию ионов водорода и рН в исходной буферной смеси. Подробное объяснение см. в примере 1.

$$K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{РАВН. (НЕДИС.)}}} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

По формуле (5.1):

$$[\text{H}^+]_0 = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2}{0,1} = 3,48 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH}_0 = -\lg 3,48 \cdot 10^{-5} = 4,46.$$

Буферная емкость (В) количественно характеризует буферное действие раствора. При этом различают буферную емкость по кислоте ( $V_K$ ) и буферную емкость по основанию или щелочи ( $V_O$ ).

А. Буферной емкостью по кислоте является то количество химического эквивалента сильной кислоты, которое нужно добавить к 1 литру (1 дм<sup>3</sup>) буферной системы, чтобы уменьшить рН в ее растворе на единицу.

Рассчитаем значение  $\text{pH}_1$ , ограничивающее буферное действие системы при добавлении кислоты, учитывая, что при добавлении кислоты повышается кислотность, и, следовательно, снижается значение рН:

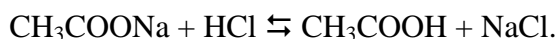
$$\text{pH}_1 = \text{pH}_0 - 1 = 4,46 - 1 = 3,46.$$

Концентрация ионов водорода в этот момент в системе составит:

$$[\text{H}^+]_1 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,46} = 3,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем количество вещества соляной кислоты, которое необходимо добавить к 1 л буферной смеси для заданного изменения рН. Кислота одноосновная, поэтому количество вещества и количество эквивалента в данном случае совпадает. Для расчета воспользуемся формулой 5.1 и введением переменной – концентрации хлороводорода, добавленного к системе.

При добавлении к буферной смеси соляной кислоты произойдет реакция:



Подробное объяснение см. в задаче 1.

Пусть  $[\text{HCl}]_{\text{ДОБ.}} = x$  моль/л, тогда

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}]_1 &= [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{НОВ.}} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + [\text{HCl}] = \\ &= (0,2 + x) \text{ моль/л,} \\ [\text{CH}_3\text{COONa}]_1 &= [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 - [\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{ПРОРЕАГ.}} = [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 - [\text{HCl}] = \\ &= (0,1 - x) \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Составим и решим алгебраическое уравнение:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_{\text{КИСЛ.}} \frac{C_{\text{КИСЛ.}}}{C_{\text{СОЛИ}}}, \\ 3,47 \cdot 10^{-4} &= 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{0,2 + x}{0,1 - x}, \\ \frac{3,47 \cdot 10^{-4}}{1,74 \cdot 10^{-5}} &= \frac{0,2 + x}{0,1 - x}, \\ \frac{0,2 + x}{0,1 - x} &= 19,94. \\ 0,2 + x &= 19,94 \cdot (0,1 - x), \\ 0,2 + x &= 1,994 - 19,94 x, \\ x + 19,94 x &= 1,994 - 0,2, \\ 20,94 x &= 1,794, \\ x &= 1,794 : 20,94, \\ x &= 0,0857. \end{aligned}$$

Следовательно, для изменения рН буферной смеси на 1 к 1 л ее раствора следует добавить 0,0857 моль хлороводорода, или  $V_{\text{К}} = 0,0857$  моль эквивалентов кислоты.

Сделаем перерасчет на 1 М раствор соляной кислоты:

$$C_{\text{М}} = \frac{v}{V}, \text{ отсюда } v(\text{HCl}) = \frac{v}{C_{\text{М}}} = \frac{0,0857 \text{ моль}}{1 \text{ моль/л}} = 0,0857 \text{ л} = 85,7 \text{ мл.}$$

Таким образом, рН в ацетатной буферной системе с заданной концентрацией компонентов значительно не изменяется при добавлении до 85,7 мл 1 М соляной кислоты к 1 л раствора смеси.

Б. Буферной емкостью по основанию является то количество химического эквивалента сильного основания (щелочи), которое нужно добавить к 1 л (1 дм<sup>3</sup>) буферной системы, чтобы вызвать увеличение ее рН на единицу.

Рассчитаем значение рН<sub>2</sub>, ограничивающее буферное действие системы при добавлении щелочи, учитывая, что в данном случае повышается щелочность среды, и, следовательно, повышается значение рН:

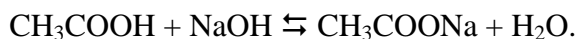
$$\text{pH}_2 = \text{pH}_0 + 1 = 4,46 + 1 = 5,46.$$

Концентрация ионов водорода в этот момент в системе составит:

$$[\text{H}^+]_1 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,46} = 3,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем количество вещества гидроксида натрия, которое необходимо добавить к 1 л буферной смеси для заданного изменения рН. Основание однокислотное, поэтому количество вещества и количество эквивалента в данном случае совпадает. Для расчета воспользуемся формулой (4.1) и введением переменной – концентрации гидроксида натрия, добавленного к системе.

При добавлении к буферной смеси щелочи произойдет реакция:



Подробное объяснение см. в задаче 1.

Пусть  $[\text{NaOH}]_{\text{ДОБ.}} = x$  моль/л, тогда

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_2 = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ПРОРЕАГ.}} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{NaOH}] = \\ = (0,2 - x) \text{ моль/л,}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}]_2 = [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 + [\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{НОВ.}} = [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 + [\text{NaOH}] = \\ = (0,1 + x) \text{ моль/л.}$$

Составим и решим алгебраическое уравнение:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{КИСЛ.}} \cdot \frac{C_{\text{КИСЛ.}}}{C_{\text{СОЛИ}}},$$

$$3,47 \cdot 10^{-6} = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2 - x}{0,1 + x},$$

$$\frac{3,47 \cdot 10^{-6}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = \frac{0,2 - x}{0,1 + x},$$

$$\frac{0,2 - x}{0,1 + x} = 0,2,$$

$$0,2 - x = 0,2 \cdot (0,1 + x),$$

$$0,2 - x = 0,02 + 0,2x,$$

$$-x - 0,2x = 0,02 - 0,2,$$

$$-1,2x = -1,18,$$

$$1,2x = 1,18,$$

$$x = 1,18 : 1,2,$$

$$x = 0,9833.$$

Следовательно, для изменения рН буферной смеси на 1 к 1 л ее раствора следует добавить 0,9833 моль гидроксида натрия или  $V_0 = 0,9833$  моль эквивалентов щелочи.

Сделаем перерасчет на 1 М раствор гидроксида натрия:

$$C_M = \frac{v}{V}, \text{ отсюда } v(\text{NaOH}) \frac{v}{C_M} = \frac{0,9833 \text{ моль}}{1 \text{ моль/л}} = 0,9833 \text{ л} = 983,3 \text{ мл.}$$

Таким образом, рН в ацетатной буферной системе с заданной концентрацией компонентов значительно не изменяется при добавлении до 983,3 мл 1 М раствора гидроксида натрия к 1 л ацетатного буфера.

### Задачи для самостоятельного решения

1. К 2 мл 0,4 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавлено 3 мл 0,2 М раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислите рН исходных растворов и полученной смеси.

2. Рассчитайте рН в 0,05 М растворе аммиака и как изменится рН при добавлении 0,05 моль аммиака к 1 л воды. Как изменится рН 0,5 М аммиачной буферной смеси при добавлении к 1 л ее 0,05 моль  $\text{NaOH}$ ?

3. Как изменится рН буферной смеси, содержащей равные объемы 0,3 М растворов  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , при разбавлении ее водой в 3 раза? Рассчитайте рН в 0,3 М растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

4. Каково соотношение концентраций  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в буферной смеси с рН 4,74? Рассчитайте рН в 0,1 М растворе уксусной кислоты.

5. Рассчитайте pH в 0,05 М растворе HCl и как изменится pH при добавлении 0,05 моль HCl к 1 л воды. Как изменится величина pH 0,2 М ацетатной буферной смеси при добавлении к 1 л ее 0,05 моль HCl?

6. Рассчитайте pH в 0,05 М растворе гидроксида натрия и как изменится pH при добавлении 0,05 моль гидроксида натрия к 1 л воды. Как изменится pH 0,2 М ацетатной буферной смеси при добавлении к 1 л ее 0,05 моль щелочи?

7. Подберите вещества и соотношение их масс (объемов растворов) для приготовления буферной смеси с pH 4.

8. Подберите вещества и соотношение их масс (объемов растворов) для приготовления буферной смеси с pH 8.

9. Рассчитайте pH и буферную емкость буферной смеси, приготовленной смешиванием 0,5 л 0,5 М аммиака и 0,3 л 1 М хлорида аммония.

10. Рассчитайте pH и буферную емкость буферной смеси, приготовленной смешиванием 1 л 0,2 М бензойной кислоты и 0,5 л 0,5 М бензоата натрия.

11. Рассчитайте соотношение молярных концентраций кислоты и сопряженного основания в аммиачном буферном растворе с pH 9,00.

12. Как изменится pH 0,2 М раствора тетрабората натрия при добавлении к 250 мл этого буферного раствора:

а) 100 ммоль HCl;

б) 50 ммоль NaOH?

*Указание.* Раствор тетрабората натрия представляет собой смесь кислоты и сопряженного основания:  $B_4O_7^{2-} + 5H_2O \rightleftharpoons 2H_3BO_3 + 2H_2BO_3^-$ .

13. Рассчитайте, сколько граммов твердого гидроксида натрия нужно добавить к 100,0 мл 0,10 М хлорида аммония, чтобы полученный буферный раствор имел pH 9,75? Чему равна буферная емкость этого раствора?

14. Рассчитайте pH раствора и буферную емкость, приготовленного из:

а) 200,0 мл 0,010 М фосфата натрия и 100,0 мл 0,020 М гидрофосфата натрия;

б) 200,0 мл 0,020 М гидрофосфата натрия и 100,0 мл 0,020 М дигидрофосфата натрия;

в) 200,0 мл 0,020 М дигидрофосфата натрия и 100,0 мл 0,10 М фосфорной кислоты.

15. Рассчитайте соотношение молярных концентраций гидрофосфата натрия и дигидрофосфата натрия в буферном растворе с pH 7,20.

16. Опишите приготовление 2,0 л буферного раствора с pH 5,00 из 0,10 М раствора уксусной кислоты и 0,20 М раствора аммиака.

17. Сколько граммов твердого ацетата натрия надо добавить к 100,0 мл 0,10 М раствора уксусной кислоты, чтобы повысить pH до 4,75.

### Вопросы для самоконтроля

1. Из веществ с какими характеристиками можно приготовить буферный раствор?

2. Что такое буферная емкость? Какие факторы влияют на величину буферной емкости?

3. Приведите примеры буферных смесей различных типов. Какой характер среды приведенные системы поддерживают?

## Раздел 6

### РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

#### Вопросы для теоретической подготовки

1. Комплексообразование, сущность, значение в качественном анализе.
2. Роль реакций комплексирования в анализе.
3. Строение комплексных ионов.
4. Изменение свойств элементов при их комплексировании.
5. Циклические комплексные соединения. Внутриклеточные соединения.
6. Константа нестойкости.
7. Диссоциация комплексных соединений и ионов.
8. Количественные характеристики, описывающие диссоциацию комплексных ионов.
9. Вычисление концентрации ионов в растворе комплексных соединений.
10. Разрушение комплексных ионов при добавлении осадителя и растворение осадков при добавлении лигандов.

#### Примеры выполнения типовых заданий

1. Определите концентрацию ионов  $Zn^{2+}$ ,  $NH_3$  и степень ионизации комплексного иона в 2 Н растворе соли  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ . Рассчитайте степень диссоциации комплексного иона.

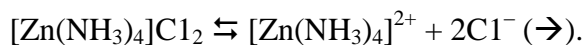
*Дано:*  $C_N (\frac{1}{2}[Zn(NH_3)_4]Cl_2) = 2$  моль/л

*Найти:*  $[Zn^{2+}] = ?$   $[NH_3] = ?$   $\alpha ([Zn(NH_3)_4]^{2+}) = ?$

*Решение:*

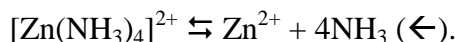
Запишем уравнения протекающих в системе реакций, необходимых для решения, и укажем направление смещения равновесия в каждом из процессов:

– диссоциация комплексного соединения:



Эта реакция практически необратимо протекает в прямом направлении, так как связь между ионами внешней и внутренней сферы ионная. Соединение растворимо, является сильным электролитом;

– диссоциация собственно комплексного иона:



В этом процессе равновесие смещено в обратном направлении, так как связь между ионами внутренней сферы (комплексообразователем и лигандами) ковалентная по донорно-акцепторному механизму, ион диссоциирует незначительно. Соединение является слабым электролитом.

Диссоциация комплексного иона характеризуется значением константы нестойкости и описывается ее выражением [5; 9; 10].

$$K_H = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 2,6 \cdot 10^{-10}.$$

В выражении константы нестойкости (константа равновесия для процесса диссоциации комплексного иона) участвуют равновесные молярные концентрации частиц в растворе.

Пересчитаем указанную в условии молярную концентрацию эквивалента в молярную концентрацию:

$$C_M = \frac{v}{V_{P-PA}}, \quad C_H = \frac{v}{f \cdot V_{P-PA}} = \frac{C_M}{f},$$

отсюда  $[[Zn(NH_3)_4]C1_2] = C_H \cdot f = 0,02 \text{ моль/л} \cdot \frac{1}{2} = 0,1 \text{ моль/л}$ .

Статистическая концентрация комплексных ионов в растворе практически совпадает с концентрацией хлорида тетрааммиоцинка, то есть

$$[[Zn(NH_3)_4]^{2+}]_{\text{СТАТ}} = [[Zn(NH_3)_4]C1_2] = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Равновесная же концентрация комплексного иона отличается от статистической за счет продиссоциировавшей части катионов тетрааммиоцинка:

$$[[Zn(NH_3)_4]^{2+}]_{\text{РАВН}} = [[Zn(NH_3)_4]^{2+}]_{\text{СТАТ}} - [[Zn(NH_3)_4]^{2+}]_{\text{ДИС}}.$$

Так как  $[[Zn(NH_3)_4]^{2+}]_{\text{ДИС}}$  значительно меньше 1 (степень диссоциации комплексного иона невелика, комплекс достаточно прочный), этой величиной можно пренебречь, т. е.

$$[[Zn(NH_3)_4]^{2+}]_{\text{РАВН}} \approx [[Zn(NH_3)_4]^{2+}]_{\text{СТАТ}} = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Введем переменные для расчета концентраций ионов цинка и аммиака в равновесной системе.

$$\text{Пусть } [Zn]^{2+} = x \text{ моль/л, тогда } [NH_3] = 4x \text{ моль/л}.$$

Подставим найденные значения и введенные переменные в выражение константы нестойкости и решим уравнение:

$$K_H = \frac{x \cdot (4x)^4}{1} = 2,6 \cdot 10^{-10}$$

$$256x^5 = 2,6 \cdot 10^{-10},$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{2,6 \cdot 10^{-10}}{256}},$$

$$x = 3,99 \cdot 10^{-3};$$

$$[Zn]^{2+} = x = 3,99 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$[NH_3] = 4x = 15,96 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем степень диссоциации комплексного иона по формуле 3.5.

$$\alpha = \frac{C_{\text{ДИС}}}{C_{\text{ОБЩ. (СТАТ)}}}.$$

Концентрация продиссоциировавшего с образованием катионов цинка комплексного иона совпадает с концентрацией ионов цинка по уравнению диссоциации:

$$[[Zn(NH_3)_4]^{2+}]_{\text{ДИС}} = [Zn^{2+}] = 3,99 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Отсюда степень диссоциации катиона тетрааммиоцинка с образованием катионов цинка составляет

$$\alpha([Zn(NH_3)_4]^{2+}) = \frac{3,99 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}}{1 \text{ моль/л}} = 3,99 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л или } 0,399 \text{ \%}.$$

2. К 0,2 М раствору  $\text{CuSO}_4$  добавили равный объем 2 М раствора аммиака. Вычислите концентрацию иона  $\text{Cu}^{2+}$ , если считать, что в растворе образуются комплексные ионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Дано:  $[\text{CuSO}_4] = 0,2$  моль/л       $[\text{NH}_3]_{\text{доб.}} = 2$  моль/л

$$V_{\text{р-ра}}(\text{CuSO}_4) = V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_3)$$

Найти:  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{конеч.}} = ?$

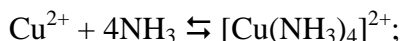
Решение:

Концентрация ионов меди снижается по сравнению с первоначальной за счет комплексообразования.

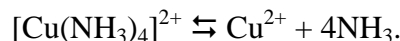
Запишем уравнения протекающих в системе реакций, необходимых для решения:

– диссоциация сульфата меди:  $\text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ;

– взаимодействие ионов меди с аммиаком (комплексообразование):



– диссоциация комплексного иона:



Подставим имеющиеся величины в выражение для константы нестойкости комплексного иона и найдем недостающие значения [5; 9; 10]:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{РАВН.}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{РАВН.}}^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{\text{РАВН.}}^{2+}} = 2,1 \cdot 10^{-13}.$$

При смешивании равных объемов растворов концентрация растворенных веществ уменьшается вдвое, то есть

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ моль/л}, \quad [\text{NH}_3]_0 = 1 \text{ моль/л}.$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{\text{РАВН.}}^{2+} \approx [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{\text{СТАТ.}}^{2+} = [\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ моль/л}$$

(незначительной диссоциацией комплексного иона можно пренебречь).

$$[\text{NH}_3]_{\text{РАВН.}} \approx [\text{NH}_3]_{\text{СТАТ.}} = [\text{NH}_3]_0 - [\text{NH}_3]_{(\text{НА КОМПЛ.})}.$$

Израсходовано на комплексообразование аммиака:

$$[\text{NH}_3]_{(\text{НА КОМПЛ.})} = 4 \cdot [\text{Cu}^{2+}] = 4 \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 4 = 0,4 \text{ моль/л},$$

следовательно,

$$[\text{NH}_3]_{\text{РАВН.}} = 1 \text{ моль/л} - 0,4 \text{ моль/л} = 0,6 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем остаточную концентрацию ионов меди в полученном растворе:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{\text{н.}} \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{\text{РАВН.}}^{2+}}{[\text{NH}_3]_{\text{РАВН.}}^4} = \frac{2,1 \cdot 10^{-13} \cdot 0,1}{0,6^4} = 1,62 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}.$$

3. Сколько молей аммиака необходимо ввести в 1 л 0,1 М раствора хлорида кадмия, чтобы снизить концентрацию ионов  $\text{Cd}^{2+}$  до  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л за счет комплексообразования?

Дано:  $[\text{CdCl}_2] = 0,1$  моль/л       $[\text{Cd}^{2+}]_{\text{конеч.}} = 2 \cdot 10^{-8}$  моль/л

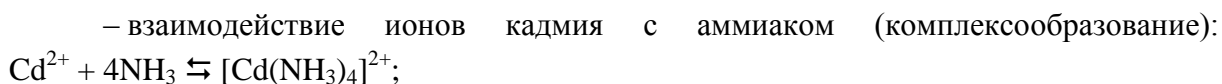
Найти:  $[\text{NH}_3]_{\text{добавл.}} = ?$

Решение:

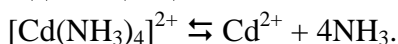
Количество вещества вводимого аммиака на 1 л раствора для упрощения расчетов правомерно заменить на молярную концентрацию.

Концентрация ионов кадмия снижается по сравнению с первоначальной за счет комплексообразования. По условию задачи аммиак в систему должен быть добавлен в избыточном количестве, чтобы образовавшийся изначально гидроксид кадмия полностью растворился. Следовательно, необходимо рассчитать, какое количество аммиака израсходуется на комплексообразование и сколько должно остаться в избытке для поддержания заявленной концентрации ионов кадмия.

Запишем уравнения протекающих в системе реакций, необходимых для решения:



– диссоциация комплексного иона:



Подставим имеющиеся величины в выражение для константы нестойкости комплексного иона и найдем недостающие значения:

$$K_{\text{НЕСТ.}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{РАВН.}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{РАВН.}}^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{РАВН.}}} = 2,75 \cdot 10^{-7},$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{РАВН.}} = [\text{Cd}^{2+}]_{\text{КОНЕЧ.}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л (по условию),}$$

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{РАВН.}} \approx [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{СТАТ.}} = [\text{Cd}^{2+}] = 0,1 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{РАВН.}} = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{НЕСТ.}} \cdot [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{РАВН.}}}{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{РАВН.}}}} = \sqrt[4]{\frac{2,75 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}}{2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{моль}}{\text{л}}}} = 0,342 \text{ моль/л}$$

(столько аммиака должно остаться в растворе после комплексообразования).

Для собственно комплексообразования необходимо ввести дополнительно следующее количество аммиака:

$$[\text{NH}_3]_{(\text{НА КОМПЛ.})} = 4[\text{Cd}^{2+}] = 4 \cdot 0,1 \text{ моль/л} = 0,4 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, общая концентрация аммиака, которую нужно создать в системе для выполнения условия снижения концентрации кадмия, равна:

$$[\text{NH}_3]_{\text{ОБЩ.}} = 0,342 \text{ моль/л} + 0,4 \text{ моль/л} = 0,742 \text{ моль/л.}$$

4. Выпадает ли осадок сульфида серебра при насыщении сероводородом 0,1 М раствора нитрата серебра, к которому предварительно добавлен цианид калия до концентрации 0,5 М, если равновесная концентрация сульфид-ионов в момент окончания насыщения составляет  $10^{-19}$  моль/л? Расчет вести, учитывая, что образуются дицианоаргентат-анионы.

Дано:  $[\text{AgNO}_3] = 0,1 \text{ моль/л}$       $[\text{KCN}] = 0,5 \text{ моль/л}$

$$[\text{S}^{2-}] = 10^{-19} \text{ моль/л}$$

Найти: ↓ – ?

Решение:

Условие выпадения осадка: произведение концентраций ионов, входящих в состав осадка, должно превышать произведение растворимости малорастворимого соединения,  $\text{ИП} > \text{ПР}$ .

Запишем уравнения протекающих в системе реакций, необходимых для решения:





– взаимодействие ионов серебра с цианид-анионами (комплексобразование):  
 $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ;

– диссоциация комплексного иона:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$ ;

– реакция образования осадка:  $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}$ .

Определим концентрации ионов, входящих в состав малорастворимого соединения:

$[\text{S}^{2-}] = 10^{-19}$  моль/л (по условию).

Концентрация ионов серебра определяется диссоциацией цианидного комплекса.

Подставим имеющиеся величины в выражение для константы нестойкости комплексного иона и найдем недостающие значения [5; 9; 10]:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{РАВН.}} \cdot [\text{CN}^-]_{\text{РАВН.}}^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^-]_{\text{РАВН.}}} = 10^{-21},$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^-]_{\text{РАВН.}} \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^-]_{\text{СТАТ.}} = [\text{Ag}^+]_0 = 0,1 \text{ моль/л}$$

(незначительной диссоциацией комплексного иона можно пренебречь),

$$[\text{CN}^-]_{\text{РАВН.}} = [\text{CN}^-]_0 - [\text{CN}^-]_{(\text{НА КОМПЛ.})} = [\text{CN}^-]_0 - 2 \cdot [\text{Ag}^+] = \\ = 0,5 \text{ моль/л} - 2 \cdot 0,1 \text{ моль/л} = 0,3 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем остаточную концентрацию ионов серебра в растворе до насыщения его сероводородом:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{н}} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} = \frac{10^{-21} \cdot 0,1}{0,3^2} = 1,11 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л.}$$

Запишем выражение и значение для произведения растворимости, рассчитаем ионное произведение, сравним указанные величины:

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]_{\text{НАСЫЩ.}}^2 \cdot [\text{S}^{2-}]_{\text{НАСЫЩ.}} = 6,3 \cdot 10^{-50},$$

$$\text{ИП}(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = (1,11 \cdot 10^{-21})^2 \cdot 10^{-19} = 1,2321 \cdot 10^{-61},$$

$$\text{ИП}(\text{Ag}_2\text{S}) < \text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}).$$

Условие выпадения осадка не выполняется, следовательно, осадок при данных условиях не выпадает.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте равновесную концентрацию катиона диаминосеребра в 0,01 М растворе нитрата серебра в присутствии 2 М аммиака.

2. Сколько молей гидроксида натрия необходимо добавить к 0,01 М раствору нитрата свинца, чтобы концентрация ионов свинца понизилась до  $1 \cdot 10^{-5}$  М за счет образования тригидроксоплюмбат-анионов?

3. Сколько миллилитров 2 М раствора аммиака необходимо прибавить к 200 мл 0,05 М раствора нитрата серебра, чтобы концентрация иона серебра понизилась до  $1 \cdot 10^{-5}$  М?

4. Рассчитайте равновесную концентрацию иона кобальта (II) в 0,100 М растворе хлорида кобальта (II), содержащем 2 моль/л аммиака.

5. Рассчитайте равновесную концентрацию катионов диаминомеди (I) в  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М растворе сульфата меди (II) в присутствии 1 М аммиака.

6. Рассчитайте равновесную концентрацию катионов фториджелеза (III)  $\text{FeF}^{2+}$  в 0,100 М растворе хлорида железа (III) в присутствии 1 М фторида аммония.
7. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов меди (I) в растворе, полученном при прибавлении избытка цианида калия (2 М) к  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М раствору меди (II).
8. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов ртути (II) в  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М растворе нитрата ртути (II) в присутствии 1 М иодида калия.
9. Выпадет ли осадок сульфида кадмия, если через раствор, содержащий  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М кадмия и 1 М соляной кислоты, пропустить сероводород до насыщения?
10. Рассчитайте, при какой концентрации хлорид-ионов не выпадет осадок сульфида кадмия при насыщении сероводородом раствора с рН 1,00, содержащего  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М кадмия.
11. Выпадет ли осадок сульфида меди, если через раствор, содержащий  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М сульфата меди (II) и 1 М цианида калия (рН 9,00), пропустить до насыщения сероводород?
12. Выпадет ли осадок иодида серебра, если к раствору, содержащему  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М нитрата серебра и 1 М аммиака, прибавить иодид калия до конечной концентрации  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М?
13. К 0,01 М раствору нитрата серебра добавили столько аммиака, что его избыток составляет 0,01 М. При какой концентрации бромид-иона выпадет осадок бромида серебра?

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое комплексное соединение?
2. Какие факторы влияют на устойчивость комплексных соединений?
3. Какие принципы могут быть положены в основу классификации комплексных соединений?
4. Назовите основные типы комплексных соединений.
5. Что такое ионный ассоциат? Приведите примеры.
6. Приведите примеры внутри- и внешнесферных комплексных соединений.
7. Что такое однороднолигандные и разнолигандные комплексы? Приведите примеры.
8. Что называется полиядерными комплексными соединениями? Приведите примеры гомо- и гетерополиядерных комплексных соединений.
9. Как влияет электронная конфигурация центрального атома на стереохимию комплексного соединения? Приведите примеры.
10. Что такое координационное число? Что такое максимальное и характеристическое координационное число?
11. Чем определяется дентатность лиганда? Приведите примеры моно- и полидентатных лигандов.
12. Что такое хелат? В чем заключается сущность хелатного эффекта?
13. Что называется внутрикомплексным соединением? Приведите примеры.
14. Приведите примеры координационно-насыщенных и координационно-ненасыщенных комплексных соединений.

15. Какие равновесия имеют место в растворах комплексных соединений? Как можно охарактеризовать эти равновесия?

16. Что такое ступенчатые и общие константы устойчивости комплексного соединения?

17. Как изменяются величины ступенчатых констант устойчивости по мере присоединения лигандов?

18. Чем характеризуется кинетическая устойчивость комплексных соединений? Приведите примеры лабильных и инертных комплексных соединений.

19. Дайте теоретическое обоснование (проиллюстрируйте расчетом) возможности использования комплексных соединений для избирательного растворения и осаждения малорастворимых соединений.

20. Какие свойства комплексных соединений имеют наиболее важное значение для обнаружения и разделения ионов?

21. Приведите примеры использования реакции комплексообразования для растворения:

- а) сульфидов ртути, кадмия, сурьмы и олова;
- б) сульфатов бария и свинца;
- в) хлоридов серебра и ртути (I);
- г) фосфатов цинка, никеля, кобальта и алюминия.

22. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для разделения ионов:

- а) кальция и стронция,
- б) кальция и магния,
- в) никеля и кобальта,
- г) алюминия и железа,
- д) меди и кадмия,
- е) серебра и ртути,
- ж) сурьмы и олова,
- з) свинца и бария.

23. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для маскирования мешающих ионов при обнаружении ионов кобальта, никеля, алюминия, кадмия и сурьмы.

24. Приведите примеры использования комплексных соединений при определении элементов.

25. Приведите примеры использования комплексообразования для изменения кислотно-основных свойств соединений.

26. Как обнаружить катионы калия, железа (III) и цианид-анионы в растворе гексацианоферрата (III) калия? Приведите схему обнаружения, уравнения реакций. Подтвердите справочными данными.

27. Как можно отделить друг от друга катионы меди, ртути (II), никеля? Приведите схему разделения, уравнения реакций.

## Раздел 7 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

### Вопросы для теоретической подготовки

1. Окислительно-восстановительные процессы, сущность, понятия.
2. Значение окислительно-восстановительных реакций в анализе.
3. Наиболее часто применяемые окислители и восстановители в анализе.
4. Стандартные и реальные окислительно-восстановительные потенциалы.

Уравнения Нернста.

5. Условия самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных процессов в водном растворе.

6. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции.

7. Направление окислительно-восстановительных реакций в зависимости от рН, процесса осаждения и комплексования ионов.

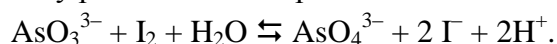
### Расчетные формулы раздела

Таблица 6 – Расчетные формулы, характеризующие окислительно-восстановительные процессы

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
7.1	Окислительно-восстановительный потенциал в водном растворе	$E\left(\frac{\text{ox}}{\text{red}}\right) = E^0\left(\frac{\text{ox}}{\text{red}}\right) + \frac{0,059}{n} \times \lg \frac{[\text{ox}]^x [\text{H}^+]^z}{[\text{red}]^y}$	$E(\text{ox/red})$ – окислительно-восстановительный потенциал, В; $E^0(\text{ox/red})$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В;
7.2	Окислительно-восстановительный потенциал в водном растворе в точке эквивалентности	$E_{\text{ТЭ}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$	$n$ – количество принятых или отданных в полуреакции электронов $x, y, z$ – стехиометрические коэффициенты в полуреакции;
7.3	Константа равновесия окислительно-восстановительного процесса	$\lg K = \frac{(E_{\text{ок-ля}}^0 - E_{\text{в-ля}}^0) \cdot n}{0,059}$ <p>В данном случае <math>n</math> – количество электронов, перешедших по уравнению реакции от восстановителя к окислителю</p>	$\text{ox}$ – окисленная форма вещества, форма существования окислителя/восстановителя в более высокой степени окисления; $\text{red}$ – восстановленная форма вещества, форма существования окислителя/восстановителя в более низкой степени окисления

### Примеры выполнения типовых заданий

1. Вычислите константу равновесия для реакции



Найти:  $K = ?$

Решение:

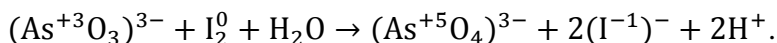
Выпишем из справочника значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов [5; 9; 10]:

$$E^0(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = -0,56 \text{ В}, \quad E^0(\text{I}_2/2\Gamma) = -0,54 \text{ В}.$$

Судя по близким значениям стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно предположить, что окислительная способность йода примерно такая же, как у арсенат-иона  $\text{AsO}_4^{3-}$  (у йода несколько ниже). То есть указанная реакция может идти в любом из противоположных направлений; преимущественное направление протекания реакции будет зависеть от условий ее проведения: pH среды, концентраций окисленных и восстановленных форм элементов, температуры и других факторов.

Подтвердим предположение расчетом константы равновесия данной реакции. Вспомним, что обратимая реакция протекает в прямом направлении, если ее константа равновесия больше единицы, и наоборот, если константа равновесия процесса меньше единицы, то преобладает обратный процесс. При значении  $K$ , близком к единице (отличается на 1–2 порядка), равновесие процесса легко сместить, изменяя условия ее проведения (см. выше).

Константа равновесия рассчитывается на основе прямого процесса. Определим в нем окислитель и восстановитель, для чего расставим степени окисления элементов:



Окислителем в реакции является  $\Gamma^-$  в  $\text{I}_2$ , восстановителем  $\text{As}^{+3}$  в  $\text{AsO}_3^{3-}$ .

Рассчитаем константу равновесия процесса по формуле (7.3):

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ок-ля}}^0 - E_{\text{в-ля}}^0) \cdot n}{0,059},$$
$$\lg K = \frac{\left( E^0\left(\frac{\text{I}_2}{2\Gamma}\right) - E^0\left(\frac{\text{AsO}_4^{3-}}{\text{AsO}_3^{3-}}\right) \right) \cdot 2}{0,059} = \frac{(0,54 - 0,56) \cdot 2}{0,059} = -0,68;$$
$$K = 10^{\lg K} = 10^{-0,68} = 0,21.$$

Порядок величины  $K$  близок к 1 (отличается всего на один порядок, меньше, чем в 10 раз). Следовательно, равновесие в этом окислительно-восстановительном процессе можно относительно легко смещать влево и вправо в зависимости от условий проведения реакции. Это можно сделать, изменяя, например, кислотность среды.

Действительно, в слабощелочной среде (pH = 8–9) арсенит-анион окисляется йодом, а в кислой среде арсенат-ион может окислять иодид-ион  $\Gamma^-$  до  $\text{I}_2$ , поскольку при увеличении концентрации ионов водорода равновесие реакции сдвинется влево.

2. Рассчитайте полный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары при  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 0,1$  моль/л, а pH раствора = 1. Процесс описывается уравнением  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Дано:  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 0,1$  моль/л pH = 1

Найти: E = ?

Решение:

Воспользуемся формулой (7.1):

$$E\left(\frac{\text{ox}}{\text{red}}\right) = E^0\left(\frac{\text{ox}}{\text{red}}\right) + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{ox}]^x [\text{H}^+]^z}{[\text{red}]^y}$$

Рассчитаем концентрацию ионов водорода в растворе (они присутствуют в полуреакции, следовательно, их концентрацию мы должны учесть в уравнении Нернста):  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$   $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1}$  моль/л.

Определим, какая из форм существования хрома является окисленной и восстановленной. В дихромат-анионе степень окисления хрома равна +6, в катионе хрома – +3. Более высокая степень окисления показывает, что эта форма элемента имеет меньшее количество электронов, следовательно, это окисленная форма существования хрома. То есть  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – окисленная форма (ox),  $\text{Cr}^{3+}$  – восстановленная (red).

Выпишем из справочника [5; 9; 10] значение стандартного электродного потенциала пары  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ :  $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1,33$  В.

Рассчитаем значение окислительно-восстановительного потенциала:

$$E\left(\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}\right) = E^0\left(\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}\right) + \frac{0,059}{n(\text{e}^-)} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,1 \cdot (10^{-1})^8}{0,1^2} = 1,26 \text{ В.}$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Определите направление и рассчитайте константу равновесия реакции между арсенитом натрия и йодом.
2. Определите направление и рассчитайте константу равновесия реакции между хлоридом олова (II) и хлоридом железа (III).
3. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами железа(II) и церия (IV) в 1 М растворе серной кислоты.
4. Может ли железо (III) окислить иодид-ион в 1 Н растворе серной кислоты?
5. Может ли железо (II) восстановить серебро (I)?
6. Можно ли с помощью олова (II) восстановить:
  - а) бром до бромид-анионов;
  - б) ионы железа (III) до ионов железа (II);
  - в) ионы железа (III) до металлического железа?
7. Напишите окислительно-восстановительные полуреакции, потенциалы которых ограничивают возможности хранения водных растворов сильных окислителей и восстановителей.
8. Чем можно объяснить тот факт, что раствор бихромата калия устойчив бесконечно долго, хотя  $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2 \text{Cr}^{3+}) = 1,31$  В, а  $E^0(\text{O}_2 + 4 \text{H}^+/2 \text{H}_2\text{O}) = 1,22$  В?
9. В каких условиях можно разделить медь (II) и кадмий (II) с помощью металлического железа?

10. До какого состояния восстанавливается железо (III) металлическим алюминием в подкисленном растворе?

11. Почему пероксид водорода не может окислить хром (III) в кислой среде до хрома (VI)?

12. Вычислите значение потенциала для редокс-пар:

а)  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  в растворе, приготовленном сливанием  $10 \text{ см}^3$  0,1 Н перманганата калия и  $15 \text{ см}^3$  сульфата марганца (II) с титром  $0,0011 \text{ г/см}^3$  при рН, равном 1;

б)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  в растворе, содержащем равные объемы сульфата меди (II) и иодида калия, нормальности которых равны;

в)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  в растворе,  $100 \text{ см}^3$  которого содержит  $1,58 \text{ г}$  хлорида хрома (III) и  $2,94 \text{ г}$  дихромата калия при рН 0;

г)  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в растворе, приготовленном сливанием равных объемов  $0,01 \text{ М}$  сульфата железа (II) и  $0,05 \text{ М}$  раствора сульфата железа (III);

д)  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  в насыщенном растворе хлорида серебра;

е)  $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$  в растворе, содержащем  $18 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ М}$  ортоарсената натрия и  $20 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ М}$  ортоарсенита натрия при рН = 8.

13. Вычислите значение потенциала редокс-пары  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  при молярных концентрациях сульфата церия (III)  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> и сульфата церия (IV)  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое окислительно-восстановительная полуреакция?
2. Что такое реакция окисления-восстановления?
3. Что называется электродным потенциалом?
4. Как определяется знак электродного потенциала в соответствии с рекомендациями ИЮПАК?
5. Что такое стандартный электродный потенциал?
6. Что такое обратимая окислительно-восстановительная система?
7. Приведите примеры обратимых окислительно-восстановительных систем.
8. Как можно определить электродный потенциал обратимой окислительно-восстановительной системы?
9. Напишите уравнение Нернста и поясните значения всех входящих в него величин.
10. Как оценить изменение потенциала за счет связывания окисленной (восстановленной) формы в комплекс?
11. Как оценить влияние на потенциал связывания окисленной или восстановленной формы в малорастворимое соединение?
12. Как влияет рН среды на величину потенциала? Приведите формулу зависимости потенциала от рН для полуреакции, протекающей с участием ионов водорода.
13. Как определить направление реакции окисления-восстановления и полностью ее протекания?

14. Приведите формулу для расчета константы равновесия реакции окисления-восстановления.
15. Как можно изменить направление реакции окисления-восстановления?
16. Приведите примеры использования окислительно-восстановительных реакций для растворения малорастворимых соединений.
17. Назовите основные окислители и восстановители, используемые для разделения и обнаружения ионов. Напишите соответствующие полуреакции.
18. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода в зависимости от pH? Напишите соответствующие полуреакции.
19. В каких условиях проводят окисление с помощью персульфата аммония? Напишите реакции, объясняющие роль катализатора, и объясните необходимость проведения реакции в кислой среде.
20. В каких условиях следует проводить реакцию образования надхромовой кислоты?
21. Почему нельзя проводить реакцию обнаружения цинка с помощью сероводорода в растворе, содержащем хромат-ионы?
22. Почему избыток хлорид-ионов мешает обнаружению иона марганца по реакции образования перманганата?
23. Приведите примеры использования реакций окисления-восстановления для разделения ионов:
- а) меди и кадмия,
  - б) висмута и сурьмы.
24. Напишите реакции взаимодействия бромид- и иодид-ионов с хлорной водой и объясните, в какой последовательности они протекают в смеси бромида и иодида натрия.
25. Напишите реакции окисления-восстановления, пригодные для удаления нитрит-иона из раствора. Приведите соответствующие полуреакции и стандартные электродные потенциалы.
26. В каких условиях нитрат-ион можно восстановить до:
- а) аммиака,
  - б) нитрит-иона?
- Приведите соответствующие полуреакции и стандартные электродные потенциалы.
27. Чем можно избирательно восстановить марганец (VII) в присутствии хрома (VI) и ванадия (V)? Приведите соответствующие полуреакции и стандартные электродные потенциалы.
28. Подберите окислитель, характер среды для окисления ионов марганца (II) в перманганат-анионы. Приведите уравнения реакций и подтверждающие справочные данные.
29. Подберите два окислителя, характер среды для окисления ионов хрома (III) в хромат- или дихромат-анионы. Приведите уравнения реакций и подтверждающие справочные данные.



30. Какова роль нитрата серебра при окислении катиона марганца (II) персульфатом аммония?

31. В какой среде будет происходить окисление хрома (III) до хрома (VI) при взаимодействии:

а) с пероксидом водорода;

б) с перманганатом калия?

Приведите уравнения реакций и подтверждающие справочные данные.

32. Будут ли катионы олова (II) окисляться перманганатом калия? В какой среде эта реакция будет протекать более энергично? Приведите уравнения реакций и подтверждающие справочные данные.

## Раздел 8 РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ

### Вопросы для теоретической подготовки

1. Значение реакций осаждения в анализе.
2. Механизм образования твердой фазы – теория кристаллизации.
3. Применение закона действующих масс в гетерогенной системе.
4. Факторы, влияющие на растворимость осадка.
5. Вычисление ПР по растворимости.
6. Вычисление растворимости осадков:
  - а) в воде;
  - б) в присутствии сильного электролита без одноименного иона;
  - в) в присутствии избытка осадителя.
7. Последовательность осаждения ионов.
8. Возможность и условия перехода одних малорастворимых соединений в другие.
9. Влияние рН на осаждение и растворение осадков.
10. Коллоидные растворы в аналитической химии – качественный анализ анионов и твердых веществ.
11. Соосаждение. Общая характеристика.
12. Закономерности адсорбции на аморфных осадках.
13. Методы устранения соосаждения.
14. Использование соосаждения в аналитической химии.
15. Условия образования аморфных осадков.
16. Строение коллоидных частиц.
17. Коагуляция. Пептизация.

### Расчетные формулы раздела

Таблица 7 – Расчетные формулы, характеризующие растворимость осадков в различных условиях

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1	2	3	4
8.1	Растворимость осадка	$S(A_aB_b) = \sqrt[a+b]{\frac{\text{ПР}(A_aB_b)}{a^a \cdot b^b}}$	$S(A_aB_b)$ – растворимость осадка, моль/л; А – катион; В – анион;
8.2	Растворимость осадка с учетом ионной силы раствора	$S(A_aB_b) = \sqrt[a+b]{\frac{\text{ПР}(A_aB_b)}{a^a b^b f^a(A) f^b(B)}}$	a, b – индексы при катионе, анионе в составе малодиссоциирующего соединения; f – коэффициент активности; [...] – концентрация, моль/л

1	2	3	4
8.3	Растворимость осадка в присутствии одноименного аниона	$S(A_aB_b) = \frac{1}{a} \cdot \sqrt[a]{\frac{\text{ПР}(A_aB_b)}{[B]_{\text{изб.}}^b \cdot f^a(A) \cdot f^b(B)}}$	
8.4	Растворимость осадка в присутствии одноименного катиона	$S(A_aB_b) = \frac{1}{b} \cdot \sqrt[b]{\frac{\text{ПР}(A_aB_b)}{[A]_{\text{изб.}}^a \cdot f^a(A) \cdot f^b(B)}}$	

### Примеры выполнения типовых заданий

**1.** Рассчитайте растворимость карбоната кальция в граммах на 100 г раствора, если его произведение растворимости составляет  $1,7 \cdot 10^{-8}$ .

*Дано:*  $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 1,7 \cdot 10^{-8}$

*Найти:*  $S(\text{CaCO}_3) = ?$  (г/100 г раствора)

*Решение:*

Запишем выражение для установившегося равновесия раствор – осадок в насыщенном растворе карбоната кальция:



Запишем выражение для произведения растворимости соли [5; 9; 10]:

$$\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 1,7 \cdot 10^{-8}.$$

Из уравнения видно, что количество вещества и концентрация ионов кальция и карбонат-анионов совпадают.

Заменим концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  на переменную  $x$  моль/л и введем переменные в выражение для произведения растворимости:

$$x \cdot x = 1,7 \cdot 10^{-8}, \text{ или } x^2 = 1,7 \cdot 10^{-8},$$

$$x = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

То есть в 1 л насыщенного раствора  $\text{CaCO}_3$  содержится  $1,3 \cdot 10^{-4}$  моль соли.

Переведем растворимость в г/л и в г/100 г раствора:  $\nu = \frac{m}{M}$ , отсюда масса карбоната кальция, растворенного в 1 л раствора, равна  $m(\text{CaCO}_3) = \nu \cdot M = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot 100 \text{ г/моль} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ г}$ , то есть растворимость  $\text{CaCO}_3$  в г/л равна  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$ .

Плотность сильно разбавленных водных растворов совпадает с плотностью чистой воды, поэтому можем записать:

$$S(\text{CaCO}_3) = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ г/л} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ г/1000 г раствора.}$$

В 100 г насыщенного раствора будет содержаться в 10 раз меньше соли, то есть  $S(\text{CaCO}_3) = 1,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{100} \text{ г раствора.}$

2. Будет ли образовываться осадок гидроксида магния, если смешать 100 мл 0,75 М раствора хлорида магния и 200 мл 0,15 М раствора гидроксида аммония?

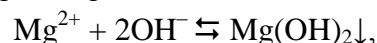
Дано:  $[\text{MgCl}_2]_0 = 0,75$  моль/л  $[\text{NH}_4\text{OH}]_0 = 0,15$  моль/л

$V_{\text{р-ра}}(\text{MgCl}_2) = 100$  мл  $V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 200$  мл

Найти: ↓ – ?

Решение:

Запишем сокращенное ионное уравнение образования осадка гидроксида магния (незначительным образованием аммиачных комплексов можно пренебречь) и выражение для произведения растворимости осадка [5; 9; 10]:



$$P(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-12}.$$

Таким образом, нам необходимо сравнить произведение растворимости гидроксида магния с произведением концентраций имеющихся в растворе ионов, входящих в состав осадка. Рассчитаем концентрацию ионов магния и гидроксид-анионов в растворе.

При расчете мы должны учесть уменьшение концентраций взаимодействующих веществ за счет увеличения объема раствора при сливании. Если бы были слиты равные объемы растворов реагентов, то объем суммарного раствора увеличился бы в 2 раза, и, соответственно, концентрация реагентов уменьшилась бы в 2 раза. По условию задачи объемы растворов реагентов не равны. Рассчитаем новые концентрации веществ в готовом растворе:

$$\frac{V_{\text{р-ра}}(\text{общ.})}{V_{\text{р-ра}}(\text{MgCl}_2)} = \frac{300 \text{ мл}}{100 \text{ мл}} = \frac{3}{1}.$$

То есть объем раствора хлорида магния увеличился в 3 раза, а концентрация соли уменьшилась в 3 раза и стала равной

$$[\text{MgCl}_2]_1 = [\text{MgCl}_2]_0 : 3 = 0,75 \text{ моль/л} : 3 = 0,25 \text{ моль/л},$$

$$\frac{V_{\text{р-ра}}(\text{общ.})}{V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{300 \text{ мл}}{200 \text{ мл}} = \frac{1,5}{1}.$$

То есть объем раствора гидроксида аммония увеличился в 1,5 раза, а концентрация вещества уменьшилась в 1,5 раза и стала равной

$$[\text{NH}_4\text{OH}]_1 = [\text{NH}_4\text{OH}]_0 : 1,5 = 0,15 \text{ моль/л} : 1,5 = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Ионы магния поступают в раствор при диссоциации хлорида магния – сильного электролита, диссоциирующего в разбавленном растворе практически нацело:



$$[\text{Mg}^{2+}]_1 = [\text{MgCl}_2]_1 = 0,25 \text{ моль/л}.$$

Гидроксид аммония – электролит слабый, диссоциирует незначительно. Рассчитать концентрацию гидроксид-ионов в растворе слабого электролита можно по формуле (3.15):

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{осн.}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]_1} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем ионное произведение и сопоставим его с табличным значением произведения растворимости гидроксида магния:

$$\text{ИП}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 0,25 \cdot (1,32 \cdot 10^{-3})^2 = 3,3 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{ИП}(\text{Mg}(\text{OH})_2)(3,3 \cdot 10^{-5}) > \text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)(5 \cdot 10^{-12}).$$

Видно, что рассчитанное произведение концентраций превышает значение произведения растворимости, то есть раствор пересыщен по отношению к гидроксиду магния, и осадок должен выпадать.

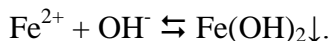
**3.** При каком значении pH начнется выпадение осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  из 0,1 М раствора  $\text{FeSO}_4$  при добавлении раствора  $\text{NaOH}$ ?

*Дано:*  $[\text{FeSO}_4] = 0,1$  моль/л

*Найти:*  $\text{pH}(\downarrow) - ?$

*Решение:*

Образование осадка описывается ионным уравнением:



Запишем выражение для произведения растворимости гидроксида железа (II) и найдем в справочнике его значение [5; 9; 10]:

$$\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,10 \cdot 10^{-15}.$$

Раствор считается насыщенным, если ионное произведение концентраций частиц, образующих малорастворимое соединение равно значению произведения растворимости. При превышении этого значения раствор становится перенасыщенным и начинается выпадение осадка.

Рассчитаем концентрацию гидроксид-анионов в насыщенном по отношению к  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  растворе:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{ПР}}{[\text{Fe}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-15}}{0,1}} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Равновесную концентрацию  $[\text{Fe}^{2+}]$  считают равной 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, так как  $\text{FeSO}_4$  – сильный электролит.

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 7;$$

$$\text{следовательно, } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 7 = 7.$$

Значит, выпадение осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  из 0,1 М раствора  $\text{FeSO}_4$  при добавлении  $\text{NaOH}$  начинается при  $\text{pH} = 7$ .

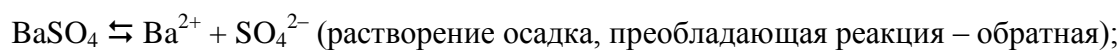
**4.** Вычислите растворимость (в мг/л) осадка  $\text{BaSO}_4$  в 0,1 М растворе серной кислоты;  $\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ . Сравните с растворимостью сульфата бария в чистой воде.

*Дано:*  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1$  моль/л

*Найти:*  $S(\text{BaSO}_4) - ?$

*Решение:*

В растворе происходят процессы, которые можно описать уравнениями:



$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  (диссоциация кислоты, серная кислота – сильная, преобладающая реакция – прямая).

Присутствие дополнительных сульфат-анионов, одноименных с теми, которые образуются при диссоциации осадка, снижает растворимость малорастворимого соединения, смещая равновесие его диссоциации в обратном направлении.

Для расчета растворимости сульфата бария в присутствии одноименного аниона воспользуемся формулой (8.3):

$$S(\text{A}_a\text{B}_b) = \frac{1}{a} \cdot \sqrt[a]{\frac{\text{PP}(\text{A}_a\text{B}_b)}{[\text{B}]_{\text{изб.}}^b \cdot f^a(\text{A}) \cdot f^b(\text{B})}}$$

В условии задачи не требуется учитывать влияние ионной силы раствора, поэтому формулу (8.3) упростим:

$$S(\text{A}_a\text{B}_b) = \frac{1}{a} \cdot \sqrt[a]{\frac{\text{PP}(\text{A}_a\text{B}_b)}{[\text{B}]_{\text{изб.}}^b}}$$

Для сульфата бария расчетная формула будет выглядеть следующим образом:

$$S(\text{BaSO}_4) = \frac{1}{1} \cdot \sqrt[1]{\frac{\text{PP}(\text{BaSO}_4)}{[\text{B}]_{\text{изб.}}^b}}$$

Избыточная концентрация сульфат-анионов обусловлена присутствием серной кислоты. По уравнению ее диссоциации, учитывая, что она является сильным электролитом, рассчитаем концентрацию избытка сульфат-анионов:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Подставим переменные в выражение для растворимости осадка в присутствии одноименных анионов, составим алгебраическое уравнение и решим его:

$$S(\text{BaSO}_4) = \frac{1}{1} \cdot \sqrt[1]{\frac{\text{PP}(\text{BaSO}_4)}{[\text{B}]_{\text{изб.}}^b}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Растворимость этого осадка (в мг/л) можно определить из уравнений, связывающих молярную и массовую концентрации:

$$T = \frac{m}{V}, \quad C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{T}{M};$$

$$\begin{aligned} S_{\text{мг/л}}(\text{BaSO}_4) &= S(\text{BaSO}_4) \cdot M = \\ &= 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} \cdot 233,4 \text{ г/моль} = 2,57 \cdot 10^{-7} \text{ г/л} = 2,57 \cdot 10^{-4} \text{ мг/л.} \end{aligned}$$

Рассчитаем растворимость сульфата бария в чистой воде по формуле (8.1):

$$S(\text{BaSO}_4) = \sqrt[a+b]{\frac{\text{PP}(\text{A}_a\text{B}_b)}{a^a \cdot b^b}} = \sqrt[1+1]{\frac{\text{PP}(\text{BaSO}_4)}{1^1 \cdot 1^1}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,049 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Сравнивая значения растворимости сульфата бария в воде и в 0,1 М растворе серной кислоты, находим, что растворимость снизилась почти в десять тысяч раз.

5. При каких значениях pH и какой из осадков – Fe(OH)<sub>3</sub> или Mn(OH)<sub>2</sub> – будет выпадать первым при постепенном прибавлении раствора NaOH к смеси, содержащей 0,1 моль/л MnCl<sub>2</sub> и 0,001 моль/л FeCl<sub>3</sub>? Какова будет концентрация второго осаждаемого иона в момент начала выпадения второго осадка?

Дано: [FeCl<sub>3</sub>] = 0,001 моль/л [MnCl<sub>2</sub>] = 0,1 моль/л

Найти: [K<sub>t1</sub>]<sub>ОСТАТ.</sub> – ?

Решение:

Рассчитаем, при каком значении концентрации гидроксид-анионов начнется выпадение каждого из осадков.

Учитывая, что MnCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub> – сильные электролиты, рассчитаем концентрации осаждаемых катионов:

$$[\text{Mn}^{2+}] = [\text{MnCl}_2] = 0,1 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{FeCl}_3] = 0,001 \text{ моль/дм}^3.$$

Запишем выражения и значения для ПР осадков [5; 9; 10]:

$$\text{ПР}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4 \cdot 10^{-14};$$

$$\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 3,8 \cdot 10^{-38}.$$

Рассчитаем минимальную концентрацию гидроксид-анионов, достаточную для выпадения каждого из осадков:

$$[\text{OH}^-]_{\text{Mn}^{2+}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-14} / 0,1} = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{Fe}^{3+}} = \sqrt[3]{3,8 \cdot 10^{-38} / 0,001} = 3,4 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, для начала выпадения осадка Fe(OH)<sub>3</sub> нужна меньшая концентрация ионов OH<sup>-</sup>, и катионы железа будут выпадать в осадок первыми.

Рассчитаем значение pH, при котором начинается осаждение гидроксида железа:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]_{\text{Fe}^{3+}} = -\lg(3,4 \cdot 10^{-12}) = 12 - 0,53 = 11,47;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 11,47 = 2,53.$$

Рассчитаем значение pH, при котором начинается осаждение гидроксида марганца:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]_{\text{Mn}^{2+}} = -\lg(6,3 \cdot 10^{-7}) = 7 - 0,8 = 6,2;$$

$$\text{pH} = 14 - 6,2 = 7,8.$$

Определим, каково будет остаточное содержание ионов железа в растворе в момент начала осаждения гидроксида марганца.

Из выражения для произведения растворимости, зная концентрацию гидроксид-анионов в этот момент, выведем формулу и рассчитаем [Fe<sup>3+</sup>]:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{3,8 \cdot 10^{-38}}{(6,3 \cdot 10^{-7})^3} = 1,52 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л}.$$

Таким образом, остаточная концентрация ионов железа в растворе в момент начала осаждения гидроксида марганца во много раз ниже условного значения концентрации ионов при полном удалении их из смеси (10<sup>-6</sup> моль/л). Следовательно, осаждение железа можно считать полным.

6. Вычислите влияние «солевого эффекта» на растворимость сульфата свинца за счет присутствия в растворе 0,1 моль/дм<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>.

Дано: [KNO<sub>3</sub>] = 0,1 моль/л

Найти:  $\frac{S(\text{PbSO}_4)_{\text{KNO}_3}}{S(\text{PbSO}_4)_{\text{H}_2\text{O}}} = ?$

Решение:

Влияние солевого эффекта характеризуется повышением растворимости малорастворимого соединения в присутствии сильных электролитов. Вычислим растворимость PbSO<sub>4</sub> по формуле (8.1):

$$S(\text{PbSO}_4)_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt[a+b]{\frac{\text{ПР}(A_aB_b)}{a^a \cdot b^b}} = \sqrt[1+1]{\frac{\text{ПР}(\text{PbSO}_4)}{1^1 \cdot 1^1}} = \\ = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Для расчета растворимости PbSO<sub>4</sub> в нитрате калия вычислим ионную силу раствора по формуле (3.1) (помним, что ионная сила преимущественно определяется сильным электролитом, содержащимся в растворе):

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2 = 0,5([K^+] \cdot z(K^+)^2 + [NO_3^-] \cdot z(NO_3^-)^2) = \\ = 0,5(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

По формуле (3.2) рассчитаем коэффициенты активности ионов Pb<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (при равных модулях зарядов ионов коэффициенты активности будут равны):

$$\lg f(\text{Pb}^{2+}) = \lg f(\text{SO}_4^{2-}) = -0,5 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{0,1}}{1+\sqrt{0,1}} = -0,4805,$$

$$f(\text{Pb}^{2+}) = f(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-\lg f} = 10^{-0,4805} = 0,33075.$$

Вычислим растворимость PbSO<sub>4</sub> в присутствии 0,1 моль/дм<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>, т. е. с учетом коэффициентов активности ионов по формуле (8.2):

$$S(\text{PbSO}_4)_{\text{KNO}_3} = \sqrt[a+b]{\frac{\text{ПР}(A_aB_b)}{a^a b^b f^a(A) f^b(B)}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{0,33075^1 \cdot 0,33075^1}} = 3,82 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем, во сколько раз повышается растворимость PbSO<sub>4</sub> в присутствии 0,1 моль/дм<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>:

$$\frac{S(\text{PbSO}_4)_{\text{KNO}_3}}{S(\text{PbSO}_4)_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{3,82 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3}{1,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3} = \frac{3}{1}.$$

Таким образом, растворимость PbSO<sub>4</sub> повышается в 3 раза.

7. Вычислите произведение растворимости хромата серебра, зная, что в 100 мл его насыщенного раствора содержится 0,002156 г. этой соли.

Дано: V<sub>р-ра нас.</sub>(Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) = 100 мл

m(Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) = 0,002156 г

Найти: S(Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) = ?

Решение:

Запишем уравнение диссоциации малорастворимого вещества:





Рассчитаем растворимость хромата серебра в моль/л, то есть его молярную концентрацию:

$$C_M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,002156 \text{ г}}{331,73 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Определим концентрацию каждого из ионов в растворе и рассчитаем произведение растворимости хромата серебра:

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot C_M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = C_M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (1,3 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

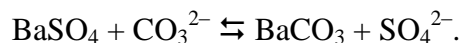
**8.** При анализе веществ часто приходится переводить малорастворимые соли в такие, которые растворить в чем-либо проще. Так, например, сульфаты бария, стронция, кальция, нерастворимые в кислотах и щелочах, переводят в карбонаты, которые легко растворяются даже в уксусной кислоте. Обосновать расчетом это превращение и рассчитать, во сколько раз концентрация карбонат-анионов должна превышать концентрацию сульфат-ионов. Возможно ли добиться такого превышения?

*Дано:*  $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaCO}_3 - ?$

*Найти:*  $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = ?$

*Решение:*

Превращение протекает по уравнению:



Выпишем из справочника значения произведения растворимости сульфата и карбоната бария [5; 9; 10]:

$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}, \quad \text{ПР}(\text{BaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9}.$$

Осадок  $\text{BaCO}_3$  образуется, если произведение концентраций ионов бария и карбонат-анионов ( $\text{ИП}(\text{BaCO}_3)$ ) превышает значение его произведения растворимости, то есть

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > \text{ПР}(\text{BaCO}_3).$$

Из вышеприведенного неравенства выразим необходимую для выпадения карбоната концентрацию ионов бария:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{НЕОБХ.}} > \frac{\text{ПР}(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]}.$$

Ионы бария в раствор поступают в результате диссоциации сульфата бария по уравнению:



Из выражения ПР сульфата бария выразим доступную для связывания в карбонат концентрацию ионов бария:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{ДОСТУП.}} = \frac{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]}.$$

Доступная концентрация ионов бария должна быть больше необходимой, то есть  $[Ba^{2+}]_{\text{ДОСТУП.}} > [Ba^{2+}]_{\text{НЕОБХ.}}$ .

Можем составить следующее неравенство:

$$([Ba^{2+}]_{\text{ДОСТУП.}} = \frac{PP(BaSO_4)}{[SO_4^{2-}]}) > ([Ba^{2+}]_{\text{НЕОБХ.}} = \frac{PP(BaCO_3)}{[CO_3^{2-}]})$$

или  $\frac{PP(BaSO_4)}{[SO_4^{2-}]} > \frac{PP(BaCO_3)}{[CO_3^{2-}]}$ .

Преобразовав его, найдем отношение концентраций карбонат- и сульфат-анионов, требующееся для превращения сульфата в карбонат:

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{PP(BaCO_3)}{PP(BaSO_4)}, \quad \frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{5 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}}, \quad \frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{46,4}{1}.$$

Исходя из расчета видно, что для перевода сульфата бария в карбонат необходимо, чтобы концентрация ионов  $CO_3^{2-}$  в растворе в 46,4 раза превышала концентрацию ионов  $SO_4^{2-}$ .

Рассчитаем концентрацию сульфат-ионов в насыщенном растворе сульфата бария. Воспользуемся формулой (8.1):

$$[SO_4^{2-}] = S(BaSO_4) = \sqrt[1+1]{\frac{PP(A_a B_b)}{a^a \cdot b^b}} = \sqrt[1+1]{\frac{PP(BaSO_4)}{1^1 \cdot 1^1}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,049 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, добиться заданного превращения солей можно, так как в насыщенном растворе сульфата бария концентрация ионов  $SO_4^{2-}$  слишком мала и равна  $1,049 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Для перехода сульфата бария в карбонат достаточно иметь раствор соды, содержащий концентрацию карбонат-анионов, превышающую  $1,049 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\cdot 46,4 = 4,867 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

На практике пользуются 1–1,5 М раствором карбоната натрия (или насыщенным раствором). Следует иметь в виду, что по мере превращения сульфата бария в карбонат и достижения равенства

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} = \frac{46,4}{1},$$

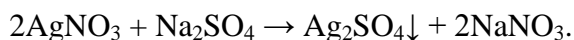
реакция прекращается. Для ее возобновления необходимо слить маточный раствор (удалить ионы  $SO_4^{2-}$ ) и обработать осадок новой порцией соды при нагревании и перемешивании. Таким образом, повторяя воздействие избытка соды и выведение из реакционной смеси сульфат-анионов, можно добиться полного превращения сульфата в карбонат бария.

Следует учитывать, что подобные реакции возможны и идут сравнительно легко при превращении малорастворимых соединений в менее растворимые либо при не слишком большом различии величин произведения растворимости осадков. Превращения же малорастворимых электролитов в более растворимые протекают значительно труднее, а при превышении ПР ожидаемого продукта над исходным осадком в  $10^6$  раз практически не происходят.

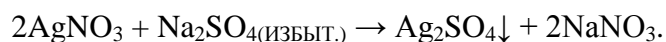
9. Покажите строение коллоидной частицы при образовании осадка сульфата серебра в момент начала приливания раствора нитрата серебра к раствору сульфата натрия.

*Решение:*

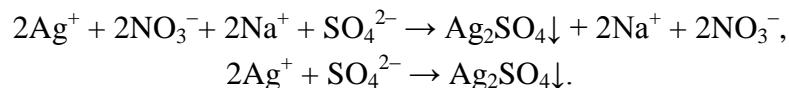
Образование осадка осуществляется согласно уравнению:



В первую очередь следует разобраться, какое из веществ находится в избытке в момент начала образования осадка. Осадитель –  $\text{AgNO}_3$  небольшими порциями приливают к раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , и после первой же порции начинается осаждение сульфата серебра, при последующем приливании осадителя выпадение осадка продолжается. Следовательно, в данный момент в избытке сульфат натрия. Укажем это в уравнении реакции:



Запишем реакцию в полном и сокращенном ионном виде:



Определим, какие ионы присутствуют в системе в момент начала выпадения осадка, учитывая, что ионы серебра связались в малорастворимое соединение практически полностью, а сульфат-анионы остались в растворе.

Ионы в растворе:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

В растворе зарождаются частички ядра коллоидной мицеллы, состоящие из нескольких ионных пар малорастворимого вещества – сульфата серебра [6].

Ядро коллоидной частицы ионной структуры адсорбирует на своей поверхности катионы и анионы, преимущественно имеющие химическое сродство с веществом ядра, т. е. ионы, входящие в состав его кристаллической решетки. В данном случае в избытке сульфата натрия адсорбируются ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , образуя первичный адсорбционный слой – слой потенциалопределяющих ионов (ПОИ). Частица становится отрицательно заряженной.

Вокруг отрицательно заряженной частицы формируется слой противоионов (ПИ), уравнивающий заряд первично адсорбированных катионов. В качестве противоионов в данном случае выступают единственные, имеющиеся в системе катионы – катионы натрия. Причем для того, чтобы нейтрализовать заряд потенциалопределяющих сульфат-анионов, катионов натрия должно быть адсорбировано в два раза больше (сравниваем величины зарядов потенциалопределяющих и противоионов).

Часть противоионов приближена к первичному адсорбционному слою, образуя плотный слой противоионов, остальная часть образует диффузный (рыхлый) слой.

Коллоидная мицелла включает в себя ядро, слой потенциалопределяющих ионов и только плотный слой противоионов. То есть заряды в мицелле не скомпенсированы: знак заряда частицы определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов, а величина заряда – суммарным количеством зарядов ионов в рыхлом слое.

Если принять, что в потенциалопределяющем слое сосредоточено  $n$  двухзарядных сульфат-анионов, то полное количество компенсирующих заряд однозарядных противоионов натрия будет в два раза большим, то есть  $2n$ . Из этого числа  $\text{Na}^+$  часть ( $x$ ) ионов

натрия ушла в диффузный слой, поэтому не участвует в компенсации зарядов потенциалоопределяющих ионов, следовательно, и заряд коллоидной частицы составит « $x-$ ».

Составим схему образовавшейся в описанных условиях мицеллы, где потенциалоопределяющие ионы обозначим ПОИ, а противоионы – ПИ (рис. 2).

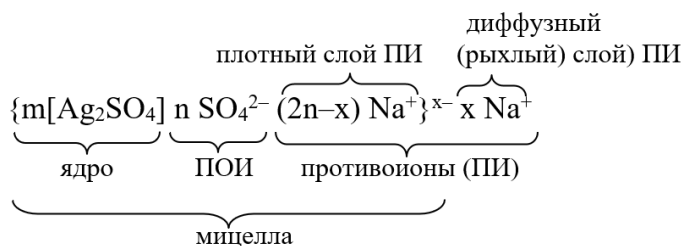


Рисунок 2 – Строение коллоидной мицеллы

Благодаря одноименному заряду, определяемому структурой мицеллы, коллоидные частицы отталкиваются друг от друга и приобретают устойчивость к коагуляции.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Как изменится растворимость оксалата стронция в 0,1 М растворе соляной кислоты по сравнению с растворимостью в чистой воде?
2. Рассчитайте растворимость  $\text{BaCrO}_4$  в воде и в 500 мл раствора, содержащего 0,97 г  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (с учетом и без учета коэффициентов активности).
3. Вычислите растворимость  $\text{PbS}$  в г/л и моль/л по его ПР с учетом и без учета коэффициентов активности.
4. Какой из осадков выпадет первым при постепенном приливании гидроксида натрия к раствору, содержащему 0,01 моль/л хлорида магния и 0,0001 моль/л хлорида железа (II)?
5. Как изменится растворимость хлорида серебра в 0,1 Н растворе  $\text{KNO}_3$  по сравнению с растворимостью в чистой воде?
6. На раствор, содержащий 0,1 моль/л ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и 0,01 моль/л ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , действуют раствором  $\text{BaCl}_2$ . Какой из ионов будет осаждаться первым?
7. Сравните растворимость  $\text{CaSO}_4$  и в 0,2 М растворе серной кислоты (с учетом и без учета коэффициентов активности).
8. Как изменится растворимость хлорида серебра в 0,1 Н растворе  $\text{KNO}_3$  по сравнению с растворимостью в чистой воде?
9. Можно ли перевести осадок оксалата кальция в фосфат? При каком отношении концентраций оксалат- и фосфат-ионов в растворе над осадком?
10. Рассчитайте растворимость хромата серебра:
  - а) при ионной силе, равной нулю;
  - б) в 0,010 М растворе нитрата калия.
11. Рассчитайте растворимость фосфата цинка:
  - а) при ионной силе, равной нулю;
  - б) в 0,05 М растворе хлорида калия;
  - в) в 0,05 М растворе хлорида аммония.

12. Рассчитайте растворимость гидроксида магния:
  - а) при ионной силе, равной нулю;
  - б) в 0,05 М растворе хлорида калия;
  - в) в 0,05 М растворе хлорида аммония.
13. Рассчитайте растворимость хромата бария:
  - а) при ионной силе, равной нулю;
  - б) при рН 4,0 (образованием дихроматанионов пренебречь).
14. Выпадет ли осадок сульфата стронция, если к 1 мл 0,010 М раствора нитрата стронция добавить равный объем насыщенного раствора сульфата кальция?
15. Рассчитайте рН полного осаждения оксалата кальция 0,100 М раствором оксалата аммония.
16. Рассчитайте рН полного осаждения гидроксида магния.
17. Рассчитайте растворимость ортофосфата магния-аммония  $MgNH_4PO_4$  в 0,10 М растворе хлорида аммония.
18. Можно ли разделить магний и железо (III) осаждением в виде гидроксидов из раствора, содержащего по 0,010 М хлорида железа (III) и магния?
19. Почему фосфат кальция растворяется в 0,1 М уксусной кислоте, а фосфат железа (III) не растворяется?

#### Вопросы для самоконтроля

1. Выведите формулу произведения растворимости.
2. Как влияет одноименный ион на растворимость осадка? Изобразите эту зависимость графически.
3. Почему при выделении осадка следует избегать большого избытка осадителя?
4. Как влияют электролиты на растворимость осадка?
5. Что называется реальным произведением растворимости? В каких условиях реальное произведение растворимости является константой?
6. Выведите формулу для расчета растворимости соединения.
7. В каких случаях по величинам произведений растворимости можно сравнивать растворимость малорастворимых соединений?
8. Сформулируйте условия образования и растворения осадка.
9. Составьте схемы коллоидных мицелл, образующихся при взаимодействии:
  - а) иодида натрия (избыток) и ацетата свинца;
  - б) иодида натрия и ацетата свинца (избыток);
  - в) оксалата аммония (избыток) и хлорида кальция;
  - г) оксалата аммония и хлорида кальция (избыток).
10. Как влияет температура на растворимость осадка?
11. Почему растворимость в одних случаях с повышением температуры увеличивается, а в других уменьшается? Приведите примеры.
12. Каковы причины растворимости малорастворимых соединений:
  - а) в кислотах; б) в щелочах?
13. Как рассчитать константу равновесия реакции растворения малорастворимого соединения?

14. Сформулируйте условия превращения менее малорастворимого соединения в более растворимое.
15. Растворяется ли ортофосфат магния-аммония  $MgNH_4PO_4$  в кислотах? Какие продукты образуются в зависимости от силы кислоты?
16. Как перевести сульфаты катионов II группы в карбонаты?
17. Почему в уксуснокислой среде из смеси катионов бария, стронция и кальция в осадок выпадает только хромат бария? Как добиться полноты осаждения хромата бария?
18. Почему при действии бихромата калия на раствор соли бария выпадает хромат бария?
19. Почему хромат бария растворяется в уксусной кислоте при нагревании? В чем можно растворить хромат стронция?
20. В чем растворяется хромат стронция?
21. Как и для чего переводят сульфаты ионов второй аналитической группы в карбонаты? Почему обработка проводится неоднократно и необходимо каждый раз сливать маточный раствор?

## Раздел 9

### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

#### Вопросы для теоретической подготовки

#### *Основы титриметрического анализа. Методы, приемы и варианты титрования. Индикаторы титрования*

1. Способы выражения концентрации в аналитической химии.
2. Титриметрический анализ (титриметрия). Основные понятия (аликвота, титрант, титрование, точка эквивалентности, конечная точка титрования, индикатор, кривая титрования, степень оттитрованности).
3. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии.
4. Реактивы, применяемые в титриметрическом анализе, стандартные вещества, титранты.
5. Типовые расчеты в титриметрическом анализе:
  - а) способы выражения концентраций в титриметрическом анализе (молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр, титриметрический фактор пересчета (титр по определяемому веществу), поправочный коэффициент);
  - б) расчет массы стандартного вещества, необходимой для приготовления титранта;
  - в) расчет концентрации титранта при его стандартизации;
  - г) расчет массы и массовой доли определяемого вещества по результатам титрования.
6. Варианты (приемы) титрования. Прямое и реверсивное титрование. Косвенное титрование: заместительное, обратное.
7. Способы определения: отдельных навесок, пипетирования (аликвотных частей).
8. Методы установления конечной точки титрования (визуальные, инструментальные).
9. Классификация методов титриметрического анализа: кислотно-основное, окислительно-восстановительное, осадительное, комплексометрическое и комплексонометрическое титрование. Краткая характеристика.
10. Точка эквивалентности.
11. Индикаторы. Классификация индикаторов.
12. Ионная, хромофорная и ионно-хромофорная теории индикаторов.

## Расчетные формулы раздела

Таблица 8 – Расчетные формулы, характеризующие способы выражения состава растворов

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
<b>СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА</b>			
9.1	Молярная концентрация (молярность)	$C_M(X) = \frac{v(X)}{V(p - pa X)}$ $C_M(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(p - pa X)}$	$C_M(X)$ – молярность, моль/л; $C_N(fX)$ – нормальность, моль/л; $T(X)$ – массовая концентрация, г/мл; $f$ – фактор эквивалентности
9.2	Молярная концентрация эквивалента (нормальность)	$C_N(fX) = \frac{v(fX)}{V(p - pa X)}$ $C_N(fX) = \frac{m(X)}{M(fX) \cdot V(p - pa X)}$ $C_N(fX) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot f(X) \cdot V(p - pa X)}$	
9.3	Массовая концентрация (титр)	$T(X) = \frac{m(X)}{V(p - pa X)}$	
9.4	Титр соответствия (титр титранта по определяемому веществу)	$T(R/X) = \frac{m(X)}{V(p - pa R)_{мл}}$ $T(R/X) = \frac{C_N(fR) \cdot M(fX)}{1\ 000}$	$T(R/X)$ – титр титрант по определяемому веществу (масса в г определяемого вещества, соответствующая одному мл титранта), г/мл; $R$ – титрант; $X$ – определяемое вещество

### Примеры выполнения типовых заданий

#### *Способы выражения состава раствора*

**1.** Какой объем концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>,  $\omega = 38,32$  %) нужно взять для приготовления 1 л 2 М раствора HCl?

*Дано:*  $V_1(p-pa) = 1$  л  $C_{M1}(HCl) = 2$  моль/л  $\rho_0(p-pa) = 1,19$  г/см<sup>3</sup>  
 $\omega_0(HCl) = 38,32$  %

*Найти:*  $V_0(p-pa) = ?$

*Решение:*

Вспользуемся формулами для расчета плотности, массовой доли и формулой расчета молярной концентрации (9.1):

$$\rho = \frac{m(p-pa)}{V(p-pa)}; \quad \omega = \frac{m(X)}{m(p-pa)}; \quad C_M(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(p-pa X)}$$

Общим у двух растворов (исходного и конечного) является масса растворенного вещества, так как более разбавленный раствор готовится добавлением к рассчитанному объему концентрированного раствора необходимого (рассчитанного) объема воды либо доведением исходного раствора водой до рассчитанного объема.



Преобразуем формулу (9.1) и рассчитаем массу хлороводорода, который должен содержаться в готовящемся растворе заданной концентрации:

$$m(\text{HCl}) = C_{M1}(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot V_1(p - p_a) = 2 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 36,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ л} = 73 \text{ г.}$$

Рассчитаем массу и объем исходного раствора:

$$m_0(p - p_a) = \frac{m(\text{HCl})}{\omega_0(\text{HCl})} = \frac{73 \text{ г}}{0,3832} = 190,5 \text{ г.}$$

$$V_0(p - p_a) = \frac{m_0(p - p_a)}{\rho_0(p - p_a)} = \frac{190,5 \text{ г}}{1,19 \text{ г/см}^3} = 160,085 \text{ мл.}$$

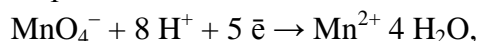
**2.** Вычислите титр 0,1000 Н раствора перманганата калия по железу (II). Раствор будет использован в окислительно-восстановительном титровании.

*Дано:*  $C_N(f \text{ KMnO}_4) = 0,1000 \text{ моль/л}$

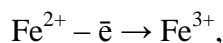
*Найти:*  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = ?$

*Решение:*

Запишем полуреакции восстановления перманганат-аниона и окисления иона железа для определения их факторов эквивалентности:



то есть фактор эквивалентности перманганата калия равен  $\frac{1}{5}$ .



то есть фактор эквивалентности иона железа (II) равен 1.

Воспользуемся формулой (9.4):

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = \frac{C_N(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot M(1 \text{Fe}^{2+})}{1000} = \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 56 \text{ г/моль}}{1000} = 0,005585 \text{ г/мл.}$$

Это означает, что 1 мл 0,1000 Н раствора  $\text{KMnO}_4$  реагирует с 0,005585 г железа (II).

**3.** Вычислите титр соляной кислоты по оксиду кальция, если титр хлороводорода в растворе 0,003647 г/мл.

*Дано:*  $T(\text{HCl}) = 0,003647 \text{ г/мл}$

*Найти:*  $T(\text{HCl}/\text{CaO}) = ?$

*Решение:*

Запишем уравнение реакции взаимодействия оксида кальция с соляной кислотой для определения их факторов эквивалентности:

$\text{CaO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , то есть факторы эквивалентности оксида кальция и хлороводорода равны  $\frac{1}{2}$  и 1 соответственно.

Переведем массовую концентрацию хлороводорода в нормальную, используя формулы для этих видов концентрации:

$$T = \frac{m(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})_{\text{мл}}} \text{ (г/мл)}; \quad C_N = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})} \text{ (моль/л)}.$$

$$\begin{aligned} C_N(1 \text{HCl}) &= \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot V(\text{р-ра})_{\text{л}}} = \frac{T_{\text{г/л}} \cdot V(\text{р-ра})_{\text{л}}}{M(\text{HCl}) \cdot V(\text{р-ра})_{\text{л}}} = \frac{T_{\text{г/мл}} \cdot 1000 \cdot V(\text{р-ра})_{\text{л}}}{M(\text{HCl}) \cdot V(\text{р-ра})_{\text{л}}} = \frac{T_{\text{г/мл}} \cdot 1000}{M(\text{HCl})} = \\ &= \frac{T_{\text{г/мл}} \cdot 1000}{M(\text{HCl})} = \frac{0,003647 \text{ г/мл} \cdot 1000}{36,5 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Воспользуемся формулой (9.4):

$$T(\text{HCl}/\text{CaO}) = \frac{C_N(1\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{CaO}\right)}{1\,000} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 28 \text{ г/моль}}{1\,000} = 0,0028 \text{ г/мл.}$$

Это означает, что 1 мл 0,1000 Н раствора соляной кислоты реагирует с 0,0028 г оксида кальция.

**4.** Какой концентрации раствор соляной кислоты нужно приготовить, чтобы 1 мл его соответствовал 1,0 мг оксида кальция?

*Дано:*  $T(\text{HCl}/\text{CaO}) = 1 \text{ мг/мл}$

*Найти:*  $C_M(\text{HCl}) = ?$   $T(\text{HCl}) = ?$

*Решение:*

Воспользуемся формулой (9.4) и данными для определения факторов эквивалентности веществ из предыдущей задачи:

$$T(\text{HCl}/\text{CaO}) = \frac{C_N(1\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{CaO}\right)}{1\,000},$$

отсюда

$$C_N(1\text{HCl}) = \frac{T(\text{HCl}/\text{CaO}) \cdot 1\,000}{M\left(\frac{1}{2}\text{CaO}\right)} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл} \cdot 10^3}{28 \text{ г/моль}} = 0,0357 \text{ моль/л.}$$

Для соляной кислоты  $C_M(\text{HCl}) = C_N(\text{HCl})$ , так как фактор ее эквивалентности равен 1.

Переведем нормальную концентрацию хлороводорода в массовую, используя формулы для этих видов концентрации:

$$T = \frac{m(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})_л} \text{ (г/л); } C_N = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва}) \cdot f \cdot V(\text{р-ра})} \text{ (моль/л).}$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{V(\text{HCl})_л} = \frac{C_N(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot f(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_л}{V(\text{HCl})_л} = C_N(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot f(\text{HCl}) = \\ = 0,0357 \text{ моль/л} \cdot 36,5 \text{ г/моль} \cdot 1 = 1,30305 \text{ г/л или } 0,001303 \text{ г/мл.}$$

**5.** Какой концентрации раствор перманганата калия нужно приготовить, чтобы 1 мл его соответствовал 0,1 %-му содержанию железа в руде при навеске 0,5000 г руды для анализа? Рассчитайте титр соответствия, нормальную, молярную и массовую концентрации перманганата калия в заданном растворе.

*Дано:*  $m(\text{руды}) = 0,5000 \text{ г}$   $\omega(\text{Fe}) = 0,1 \%$

*Найти:*  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = ?$   $C_N(\text{KMnO}_4) = ?$   $C_M(\text{KMnO}_4) = ?$

$T(\text{KMnO}_4) = ?$

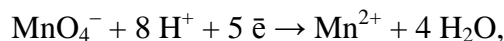
*Решение:*

Рассчитаем массу железа в навеске, которую должен оттитровать 1 мл раствора перманганата калия:

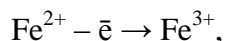
$$m(\text{Fe}) = \omega(\text{Fe}) \cdot m(\text{руды}) = 0,001 \cdot 0,5 \text{ г} = 0,0005 \text{ г.}$$

Следовательно, чтобы приготовленный раствор отвечал поставленному условию, один мл его должен оттитровать 0,0005 г ионов железа, то есть  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,0005 \text{ г/мл.}$

Запишем полуреакции восстановления перманганат-аниона и окисления иона железа для определения их факторов эквивалентности, учитывая, что данный вид титрования обычно реализуется в кислой среде:



то есть фактор эквивалентности перманганата калия равен  $\frac{1}{5}$ .



то есть фактор эквивалентности иона железа (II) равен 1.

Воспользуемся формулой (9.4):

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = \frac{C_N\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot M(1\text{Fe})}{1000},$$

отсюда

$$C_N\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) \cdot 1000}{M(1\text{Fe})} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл} \cdot 10^3}{56 \text{ г/моль}} = 0,0089 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем молярную концентрацию раствора перманганата калия, воспользовавшись формулами (9.1) и (9.2):

$$C_M(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(\text{р-ра } X)}; \quad C_N(fX) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot f \cdot V(\text{р-ра } X)}.$$

$$C_M(\text{KMnO}_4) = C_N\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot \frac{1}{5} = 0,0089 \text{ моль/л} \cdot \frac{1}{5} = 0,00178 \text{ моль/л}.$$

Переведем молярную концентрацию перманганата в массовую, используя формулы для этих видов концентрации:

$$T = \frac{m(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})_л} \text{ (г/л)}; \quad C_M = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})} \text{ (моль/л)}.$$

$$\begin{aligned} T(\text{KMnO}_4) &= \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V(\text{KMnO}_4)_л} = \frac{C_M(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)_л}{V(\text{KMnO}_4)_л} = \\ &= \frac{C_M(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)_л}{V(\text{KMnO}_4)_л} = C_M(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) = \\ &= 0,00178 \text{ моль/л} \cdot 158 \text{ г/моль} = 0,2812 \text{ г/л} \text{ или } 2,812 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}. \end{aligned}$$

### **Варианты титрования**

1. Приготовлен раствор из навески в 6,0512 г технического декагидрата карбоната натрия, не содержащего других солей слабых кислот, (кальцинированная сода) в мерной колбе объемом 200 мл. При титровании 10 мл полученного раствора 0,1 Н соляной кислотой с фенолфталеином затрачено 9,8 мл титранта. Рассчитайте массовую долю безводного карбоната натрия в соде.

*Дано:*  $m(\text{навески}) = 6,0512 \text{ г}$   $V(\text{колбы}) = 200 \text{ мл}$

$V(\text{аликвоты}) = 10 \text{ мл}$   $C_N(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$   $V_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = 9,8 \text{ мл}$

*Найти:*  $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = ?$

*Решение:*

При решении задач, в которых речь идет о титриметрии, в дополнение к краткой записи условия («Дано») удобно пользоваться схемой титрования (рис. 3). Кроме того, необходимо определить, какой вариант титрования описан в условии.

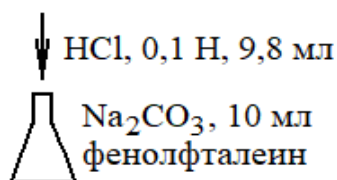


Рисунок 3 – Схема титрования карбоната натрия соляной кислотой

В задаче описан вариант прямого титрования – титрант непосредственно взаимодействует с определяемым веществом.

Составим уравнения протекающих при титровании реакций, учитывая, что индикатор меняет цвет в щелочной среде (рТ фенолфталеина 9), то есть не происходит полная нейтрализация, титрование остановлено в момент образования кислой соли (среда в растворе гидрокарбоната натрия в результате гидролиза щелочная, а хлорида натрия – нейтральная). Укажем для веществ, участвующих в реакции, факторы эквивалентности.



$$f(\text{HCl}) = 1, \quad f(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.$$

Применив основное уравнение титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ), рассчитаем нормальность раствора карбоната натрия.

$$C_N(1 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C_N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{аликвоты})} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 9,8 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,098 \text{ моль/л}.$$

По формуле (9.2) рассчитаем массу карбоната натрия, помещенного в мерную колбу при растворении соды:

$$C_N(fX) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot f(X) \cdot V(\text{р-ра } X)}.$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_N(1\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{колбы}) =$$

$$= 0,098 \text{ моль/л} \cdot 106 \text{ г/моль} \cdot 1 \cdot 0,2 \text{ л} = 2,0776 \text{ г}.$$

Рассчитаем массовую долю карбоната натрия в кальцинированной соде:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{навески})} \cdot 100 \% = \frac{2,0776 \text{ г}}{6,0512 \text{ г}} \cdot 100 \% = 34,33 \%.$$

**2.** 0,5020 г анализируемого вещества, содержащего бром, растворили в воде и прибавили 50,00 мл 0,1101 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Избыток  $\text{AgNO}_3$  оттитровали 10,40 мл раствора  $\text{NaCNS}$  концентрации 0,1158 моль/л. Рассчитайте процентное содержание брома в анализируемом веществе.

*Дано:*  $m(\text{навески}) = 0,5020 \text{ г}$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{AgNO}_3) = 50,0 \text{ мл} \quad C_N(\text{AgNO}_3) = 0,1101 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{NaCNS}) = 10,40 \text{ мл} \quad C_N(\text{NaCNS}) = 0,1158 \text{ моль/л}$$

*Найти:*  $\omega(\text{Br}) = ?$

*Решение:*

Составим схему титрования (рис. 4) и определим, какой вариант титрования описан в условии.

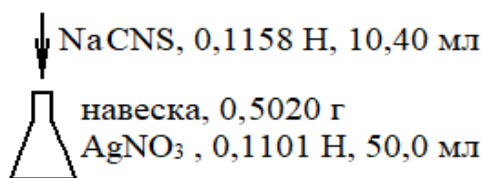
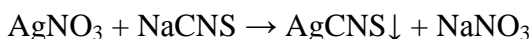
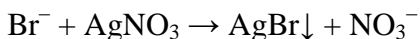


Рисунок 4 – Схема титрования по условию задачи 2

В задаче описан вариант косвенного, обратного титрования (титрования по остатку) – титрант непосредственно не взаимодействует с определяемым веществом.

Составим уравнения протекающих при титровании реакций. Укажем для веществ, участвующих в реакции, факторы эквивалентности.



$$f(\text{Br}^-) = 1, \quad f(\text{AgNO}_3) = 1, \quad f(\text{NaCNS}) = 1.$$

В схеме титрования и по уравнениям реакции видно, что принимает участие с максимальным количеством вещества нитрат серебра, так как он расходуется на реакцию и с бромид-анионами, и с роданидом натрия. По закону эквивалентов (количество вещества эквивалентов всех веществ в реакции равны) можем записать:

$$v(1 \text{ AgNO}_3) = v(1 \text{ AgNO}_3)_{\text{на NaCNS}} + v(1 \text{ AgNO}_3)_{\text{на Br}^-} \text{ или}$$

$$v(1 \text{ AgNO}_3) = v(1 \text{ NaCNS}) + v(1 \text{ Br}^-).$$

Выразим необходимое для расчета количество вещества эквивалентов бромид-анионов:

$$v(1 \text{ Br}^-) = v(1 \text{ AgNO}_3) - v(1 \text{ NaCNS}).$$

Используя формулу (9.2), после ее преобразования можем рассчитать количество вещества эквивалентов Br<sup>-</sup>:

$$C_N(\text{fX}) = \frac{v(\text{fX})}{V(p-pa X)}, \text{ а, следовательно, } v(\text{fX}) = C_N(\text{fX}) \cdot V(p - pa X).$$

$$v(1 \text{ Br}^-) = C_N(1\text{AgNO}_3) \cdot V\text{AgNO}_3 - C_N(1\text{NaCNS}) \cdot V(\text{NaCNS}) = 0,1101 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} - 0,1158 \text{ моль/л} \cdot 0,0104 \text{ л} = 4,30068 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Рассчитаем массу и массовую долю бромид-анионов в препарате:

$$m(\text{Br}^-) = v(1\text{Br}^-) \cdot f(\text{Br}^-) \cdot M(\text{Br}^-) = 4,30068 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 1 \cdot 80 \text{ г/моль} = 0,3441 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{Br}^-) = \frac{m(\text{Br}^-)}{m(\text{навески})} \cdot 100 \% = \frac{0,3441 \text{ г}}{0,5020 \text{ г}} \cdot 100 \% = 68,5458 \%$$

**3.** 20,0 мл 0,1132 Н раствора перманганата калия прилили к раствору иодида калия и серной кислоты. Иод, который выделился, оттитровали 25,85 мл раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определите C<sub>N</sub> раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$\text{Дано: } V_{p-PA}(\text{KMnO}_4) = 20,0 \text{ мл} \quad C_N\left(\frac{1}{5} \text{ KMnO}_4\right) = 0,1132 \text{ моль/л}$$

$$V_{p-PA}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 28,85 \text{ мл}$$

$$\text{Найти: } C_N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = ?$$

*Решение:*

Составим схему титрования (рис. 5) и определим, какой вариант титрования описан в условии.

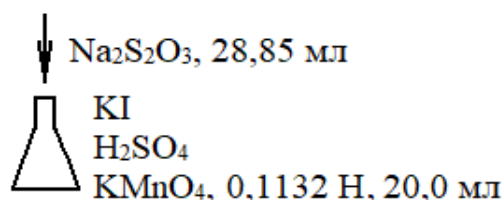
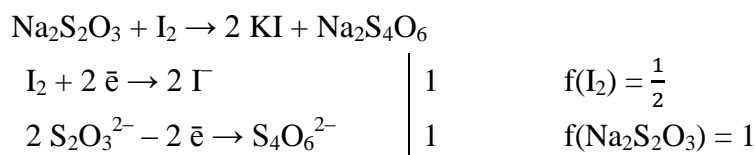
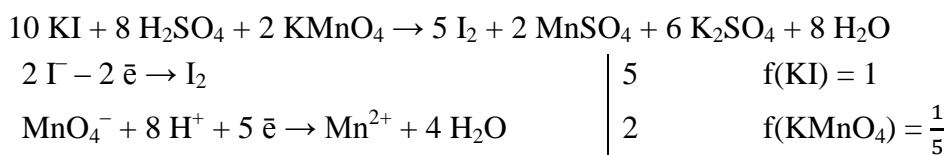


Рисунок 5 – Схема титрования по условию задачи 3

В задаче описан вариант реверсивного косвенного (титрант непосредственно не взаимодействует с определяемым веществом), заместительного титрования (титрования по заместителю).

Составим уравнения протекающих при титровании реакций. Укажем для веществ, участвующих в реакциях, факторы эквивалентности. В случае окислительно-восстановительных процессов для определения факторов эквивалентности веществ удобно записать полуреакции.



После записи уравнений реакций и определения титруемого вещества (заместителя определяемого) можно уточнить схему титрования (рис. 6):

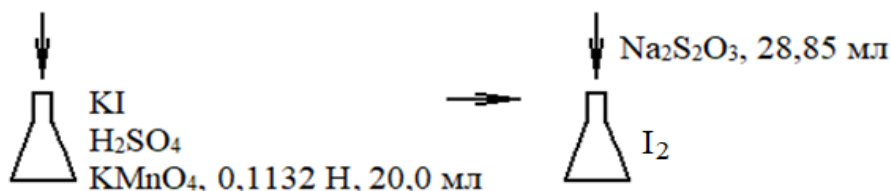


Рисунок 6 – Уточненная схема титрования по условию задачи 3

По уравнениям реакции и в уточненной схеме титрования (рис. 6) видно, что йод является заместителем титруемого вещества – перманганата калия, причем по закону эквивалентов их количества вещества эквивалентов равны. Кроме того, эквивалентны друг другу и количества эквивалентов титранта и титруемого йода. Можем записать равенство:

$$v(1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = v\left(\frac{1}{2} \text{ I}_2\right) = v\left(\frac{1}{5} \text{ KMnO}_4\right), \text{ то есть}$$

$$v\left(\frac{1}{5} \text{ KMnO}_4\right) = C_N \left(\frac{1}{5} \text{ KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4),$$

$$v(1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C_N (1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Приравняв правые части уравнений, получаем:

$$C_N \left(\frac{1}{5} \text{ KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) = C_N (1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Полученное равенство соответствует основному уравнению титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ), в которое можем внести данные титранта и заместителя титруемого вещества, убрав из расчетов само анализируемое вещество – йод.

$$C_N(1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_N(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{0,1132 \text{ моль/л} \cdot 20 \text{ мл}}{28,85 \text{ мл}} = 0,0785 \text{ моль/л.}$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента, приведите уравнения предполагаемых реакций:
  - а) карбоната натрия и оксида ртути;
  - б) бикарбоната натрия и щавелевой кислоты;
  - в) тетрабората натрия и янтарной кислоты;
  - г) карбоната кальция и бензойной кислоты;
  - д) оксалата натрия и бифталата калия;
  - е) иодата калия и иодида калия.
2. Вычислите молярную массу эквивалента соды (безводного карбоната натрия) в реакции нейтрализации до угольной кислоты.
3. Чему равны молярные массы эквивалентов в реакциях полной нейтрализации гидроксида алюминия, серной кислоты, гидрофосфата натрия, дигидробората калия, оксида калия?
4. Вычислите молярную массу эквивалента дихромата калия в реакциях обмена и окисления-восстановления в кислой среде.
5. Какова массовая доля (в %) сахара в растворе, содержащем 6 г сахара в 40 г воды?
6. Сколько граммов буры (декагидрата тетрабората натрия) следует взять для приготовления 4 кг 5 %-ного раствора буры (в пересчете на безводную соль)?
7. В 600 мл раствора содержится 1,260 г азотной кислоты. Определить молярную концентрацию раствора.
8. Какова нормальная концентрация 22 %-ного раствора серной кислоты (плотность 1,16 г/мл)?
9. Сколько миллилитров 62 %-ного раствора серной кислоты (плотность 1,52 г/мл) следует взять для приготовления 1 л 10 %-ного раствора (плотность 1,07 г/мл)?
10. Сколько миллилитров 15 %-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,08 г/мл) надо взять для приготовления 2 л 0,5 М раствора?
11. Сколько миллилитров 38,6 %-ного раствора серной кислоты (плотность 1,29 г/мл) необходимо взять для приготовления 2 л 1 Н раствора этой кислоты?
12. Сколько миллилитров 25 %-ного раствора уксусной кислоты (плотность 1,03 г/мл) необходимо взять для получения 100 мл 2 М раствора?
13. Сколько миллилитров воды надо добавить к 250 мл раствора, содержащего 50 г гидроксида натрия, чтобы получить 1 М раствор?

14. 150 мл 20 %-ного раствора соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) разбавили до 900 мл. Определить молярную концентрацию полученной кислоты.
15. Сколько граммов перманганата калия содержится в 200 мл 0,04 Н раствора перманганата, если этот раствор используют как окислитель в кислой среде?
16. Сколько граммов пентагидрата сульфата меди (II) надо взять, чтобы приготовить 1 л 0,02 Н раствора?
17. Сколько миллилитров 0,2 М раствора можно приготовить из 250 мл раствора соляной кислоты, имеющего титр 0,03650 г/мл?

### Вопросы для самоконтроля

1. Приведите формулы, используемые для расчета состава растворов.
2. Какие виды концентраций преимущественно используются в титриметрическом анализе?
3. Предложите примеры применения титра по определяемому веществу. В каких случаях этот способ выражения концентрации титранта предпочтителен?
4. Изменяется ли плотность раствора при сливании растворов разной концентрации или разбавлении?
5. Перечислите основные требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии.
6. Приведите классификацию методов титриметрии по типу химической реакции и по способу титрования.
7. Перечислите способы выражения концентрации растворов.
8. Дайте определение первичного стандарта. Перечислите требования, предъявляемые к первичным стандартам. Что такое фиксанал?
9. Изложите сущность метода пипетирования и метода отдельных навесок. Как рассчитать результаты титрования в этих методах?
10. Охарактеризуйте прямые и косвенные методы титрования.
11. Приведите примеры использования прямого, реверсивного, заместительного титрования и титрования по остатку.
12. Что такое титр по определяемому веществу?
13. Что такое кривая титрования? В каких координатах строят кривую титрования в методе:
  - а) кислотно-основного титрования;
  - б) окислительно-восстановительного титрования;
  - в) комплексометрического титрования;
  - г) осадительного титрования?
14. Что такое точка эквивалентности, конечная точка титрования?
15. Что такое скачок титрования?
16. Какие факторы влияют на вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности) в методе:
  - а) кислотно-основного титрования;
  - б) окислительно-восстановительного титрования;
  - в) комплексометрического титрования;
  - г) осадительного титрования?



## Раздел 10 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

### Вопросы для теоретической подготовки

#### *Кисотно-основные реакции. Протолитическая теория кислот и оснований*

1. Кислотно-основные реакции в количественном анализе.
2. Сущность протолитической теории.
3. Понятия кислот, оснований, амфолитов в протолитической теории.
4. Растворы сильных кислот/оснований.
5. Растворы слабых одноосновных кислот/однокислотных оснований.
6. Раствор многоосновной кислоты/многокислотного основания или смеси слабых кислот/оснований.
7. Растворы амфолитов.
8. Расчет pH растворов кислот и оснований, растворов слабых кислот, слабых оснований, неводных растворов кислот и оснований, растворов амфолитов, буферных растворов, смесей кислот или оснований.

#### *Кислотно-основное титрование (алкалиметрия). Расчет и построение кривых титрования*

1. Общая характеристика кислотно-основного титрования.
2. Сущность метода. Основные реакции и титранты метода. Типы кислотно-основного титрования (ацидиметрия, алкалиметрия).
3. Варианты кислотно-основного титрования.
4. Индикаторы метода кислотно-основного титрования. Требования, предъявляемые к индикаторам.
5. Ионная, хромофорная, ионно-хромофорная теории индикаторов кислотно-основного титрования.
6. Интервал изменения окраски индикатора.
7. Классификация индикаторов (по способу приготовления, применения, по цветности, по механизму процессов взаимодействия с титрантом, по составу). Примеры типичных индикаторов кислотно-основного титрования.
8. Кривые кислотно-основного титрования. Расчет, построение и анализ типичных кривых титрования сильной кислоты щелочью, сильного и слабого основания – кислотой.
9. Выбор индикаторов кислотно-основного титрования. Выбор индикаторов по кривой титрования. Эмпирический выбор.
10. Ошибки кислотно-основного титрования (погрешности, обусловленные физическими измерениями; индикаторные ошибки), их расчет и устранение.

11. Титрование сильной кислоты (основания) сильным основанием (кислотой); слабого основания (кислоты) сильной кислотой (основанием).

12. Расчет кривых титрования и скачков титрования. Построение кривой кислотно-основного титрования.

13. Титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований.

14. Кислотно-основное титрование в неводных растворах.

### Расчетные формулы раздела

Таблица 9 – Расчетные формулы, характеризующие индикаторные ошибки кислотно-основного титрования

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1	2	3	4
<b>ИНДИКАТОРНЫЕ ОШИБКИ</b>			
10.1	Степень оттитровки	$f = \frac{v(\text{оттитрованного иона})}{v(\text{общее содержание иона})}$	f – степень оттитровки при использовании заданного индикатора;
10.2	Индикаторная ошибка	$\Delta = (f - 1) \cdot 100 \%$ или $\Delta = \left( \frac{v(\text{неоттитрованного иона})}{v(\text{общее содержание иона})} \right) \cdot 100 \%$	$\Delta$ – индикаторная ошибка, %
<b>ИНДИКАТОРНЫЕ ОШИБКИ ПРОТОЛИТОМЕТРИИ</b>			
10.3	Водородная ошибка (по окончании титрования избыток сильной кислоты)	$H^+ \text{-ошибка} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{C_N(fX) \cdot V_1} \cdot 100 \%$	$H^+$ -ошибка – водородная ошибка, %; pT – показатель титрования индикатора; $C_N$ – нормальность сильной кислоты в исходном растворе, моль/л; $V_1$ – объем аликвоты (начальный), мл; $V_2$ – объем системы в точке эквивалентности (конечный), мл
10.4	Гидроксильная ошибка (по окончании титрования избыток сильного основания)	$OH^- \text{-ошибка} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{C(fX) \cdot V_1} \cdot 100 \%$	$OH^-$ -ошибка – гидроксильная ошибка, %; pT – показатель титрования индикатора; $C_N$ – нормальность сильного основания в исходном растворе, моль/л; $V_1$ – объем аликвоты (начальный), мл; $V_2$ – объем системы в точке эквивалентности (конечный), мл

1	2	3	4
10.5	Кислотная ошибка (по окончании титрования избыток слабой кислоты)	$\text{HAn-ошибка} = \frac{10^{\text{pK}-\text{pT}}}{1 + 10^{\text{pK}-\text{pT}}} \cdot 100 \%$	HAn-ошибка – кислотная ошибка, %; pT – показатель титрования индикатора; pK – силовой показатель слабой кислоты (pK = -lgK <sub>дис.</sub> )
10.6	Основная ошибка (по окончании титрования избыток слабого основания)	$\text{KtOH-ошибка} = \frac{10^{\text{pK}+\text{pT}-14}}{1+10^{\text{pK}+\text{pT}-14}} \cdot 100 \%$	KtOH-ошибка – основная ошибка, %; pT – показатель титрования индикатора; pK – силовой показатель слабого основания (pK = -lgK <sub>дис.</sub> )

### Примеры выполнения типовых заданий

1. Рассчитайте величину скачка на кривой титрования 10 мл 0,0200 Н раствора соляной кислоты 0,0200 Н раствором гидроксида натрия, чтобы погрешность титрования не превышала  $\pm 0,1\%$ . В лаборатории имеются индикаторы: метиловый оранжевый (pT = 4), бромтимоловый синий (pT = 7), тимолфталеин (pT = 10). Для приведенных индикаторов определите тип индикаторной ошибки и рассчитайте ее. Выберите наиболее подходящий индикатор.

*Решение:*

Составим схему титрования (рис. 7) и запишем уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

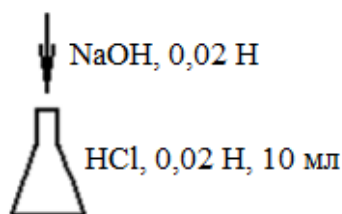
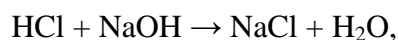


Рисунок 7 – Схема титрования соляной кислоты гидроксидом натрия



Проанализируем каждую из точек титрования, необходимых для построения кривой и расчета скачка титрования.

1. До точки эквивалентности в системе присутствуют остаток неоттитрованной сильной кислоты и ее соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, то есть не подвергающаяся гидролизу и не влияющая на pH.

Расчеты ведем по формуле (3.12).

$$[\text{H}^+] = [\text{КИСЛ.}].$$

Рассчитаем концентрацию соляной кислоты в данной точке.

При равных нормальных концентрациях реагентов (анализируемого вещества и титранта) по закону эквивалентов прореагировать полностью должны растворы одинакового объема, то есть на реакцию с 10 мл 0,2 Н раствора соляной кислоты потребуется 10 мл 0,2 Н раствора щелочи.

В точке начала скачка раствор кислоты недотитрован на 0,1 %, или объем добавленного титранта составляет 99,9 % от необходимого до эквивалентной оттитровки, то есть:

$$V(\text{титранта}) = 10 \text{ мл} \cdot 0,999 = 9,99 \text{ мл.}$$

Суммарный объем раствора в данный момент составит:

$$V_{\text{конеч. (р-ра)}} = V(\text{аликвоты}) + V(\text{титранта}) = 19,99 \text{ мл.}$$

Объем недотитрованного 0,02 Н раствора HCl составит 0,01 мл.

Применив основное уравнение титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ), получаем:

$$C_N(\text{HCl}) = \frac{C_N(\text{HCl}) \cdot V(\text{остат. HCl})}{V_{\text{конеч. (р-ра)}}} = \frac{0,02 \text{ моль/л} \cdot 0,01 \text{ мл}}{19,99 \text{ мл}} = 1,0005 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{КИСЛ.}] = 1,0005 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg(1,0005 \cdot 10^{-5}) = 5.$$

2. Точка эквивалентности.

В точке эквивалентности в колбе содержится только продукт взаимодействия сильной кислоты и сильного основания – негидролизующаяся соль. Среда в таком растворе нейтральная,  $\text{pH} = 7$ .

3. После точки эквивалентности (система перетитрована) кроме негидролизующейся соли в растворе присутствует избыток титранта – гидроксида натрия.

В точке конца скачка раствор перетитрован на 0,1 % относительно объема титранта в точке эквивалентности, то есть добавлено 10,01 мл 0,2 Н NaOH (избыток щелочи составляет 0,01 мл).

Применив основное уравнение титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ), получаем:

$$C_N(\text{NaOH}) = \frac{C_N(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{изб.}}}{V_{\text{аликв.}} + V_{\text{титр.}}} = \frac{0,02 \text{ моль/л} \cdot 0,01 \text{ мл}}{10 \text{ мл} + 10,01 \text{ мл}} = 9,995 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(9,995 \cdot 10^{-6}) = 5.$$

$$\text{pH} = 14 - \lg[\text{OH}^-] = 14 - 5 = 9.$$

Таким образом, при титровании 0,2 Н соляной кислоты 0,2 Н раствором гидроксида натрия  $\text{pH}$  в точке эквивалентности равен 7, область скачка лежит в интервалах  $\text{pH}$  от 5 до 9.

Изобразим кривую титрования, отметив на графике область скачка, точку эквивалентности и  $\text{pT}$  предложенных индикаторов (рис. 8).

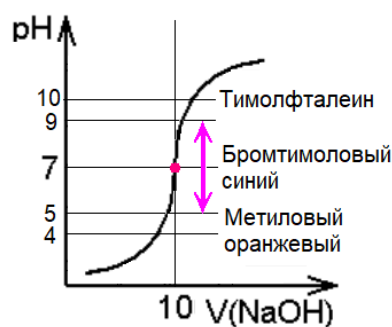


Рисунок 8 – Кривая титрования соляной кислоты гидроксидом натрия

4. Показатель титрования бромтимолового синего совпадает с pH в точке эквивалентности. Таким образом, именно этот индикатор является наиболее подходящим для данного титрования, он практически не дает индикаторной ошибки.

5. Определим тип и рассчитаем индикаторную ошибку при титровании с метиловым оранжевым.

Показатель титрования метилового оранжевого лежит на кривой титрования до точки эквивалентности (рис. б), то есть в момент перехода окраски индикатора система недотитрована, в растворе присутствует избыток сильной кислоты. Наблюдается водородная  $H^+$ -ошибка. Расчет ведем по формуле (10.3).

$$H^+ \text{ – ошибка} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{C_N(fX) \cdot V_1} \cdot 100 \% = \frac{10^{-4} \cdot 20 \text{ мл}}{0,2 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл}} \cdot 100 \% = 0,1 \%$$

6. Определим тип и рассчитаем индикаторную ошибку при титровании с тимолфталеином.

Показатель титрования тимолфталеина лежит на кривой титрования после точки эквивалентности (рис. 8), то есть в момент перехода окраски индикатора система перетитрована, в растворе присутствует избыток сильного основания. Наблюдается гидроксильная  $OH^-$ -ошибка. Расчет ведем по формуле (10.6).

$$OH^- \text{ – ошибка} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{C(fX) \cdot V_1} \cdot 100 \% = \frac{10^{-(14-10)} \cdot 20 \text{ мл}}{0,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 10 \text{ мл}} \cdot 100 \% = 0,1 \%$$

2. Рассчитайте pH в точке эквивалентности и скачок титрования ( $\pm 0,1 \%$ ) 20 мл 0,1 М раствора муравьиной кислоты 0,2 М раствором KOH. Подобрать подходящий индикатор. Рассчитайте для него индикаторную ошибку.

*Решение:*

Составим схему титрования (рис. 9) и запишем уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

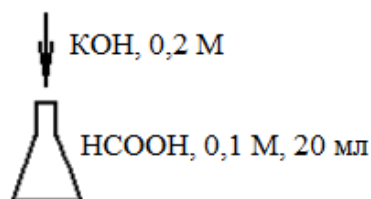
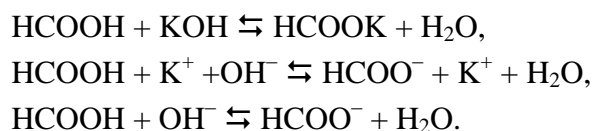


Рисунок 9 – Схема титрования муравьиной кислоты гидроксидом калия



Из справочника [5; 10] выпишем значение константы ионизации слабого электролита, участвующего в реакции, – муравьиной кислоты и ее силовой показатель:  $K_{\text{д}}(\text{НСООН}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{pK}(\text{НСООН}) = 3,75$ .

Проанализируем каждую из точек титрования, необходимых для построения кривой и расчета скачка титрования.

1. До точки эквивалентности в системе присутствуют остаток неоттитрованной слабой кислоты и ее соль, что представляет буферную смесь в различных соотношениях концентраций.

Расчеты ведем по формуле (5.1).

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

В точке начала скачка раствор кислоты недотитрован на 0,1 %.

Отношение концентраций кислоты и ее соли можно заменить на доли этих компонентов в растворе, которые определяются процентом оттитровки.

По условию оттитровано 99,9 % кислоты, то есть 99,9 % ее превратилось в соль, а 0,1 % осталось в виде кислоты. Раствор представляет собой буферную смесь (слабая кислота и соль этой кислоты) НСООН и НСООНa в соотношении 1 : 99,9. Таким образом, отношение  $\frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$  будет иметь вид:

$$\frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{0,1}{99,9}$$

Рассчитаем концентрацию ионов водорода и рН:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,1}{99,9} = 1,802 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg(1,802 \cdot 10^{-7}) = 6,74.$$

2. Точка эквивалентности.

В точке эквивалентности в колбе содержится раствор формиата калия. Это соль, гидролизующаяся по аниону:



Расчет ведем по формуле (4.7):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{w}} \cdot K_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}}$$

На значение рН влияет концентрация гидролизующейся соли – формиата натрия. Рассчитаем ее в точке эквивалентности.

Используя уравнение реакции и формулу для расчета молярной концентрации ( $C_{\text{M}} = \frac{v}{V_{\text{P-PA}}}$ ), можем записать:

$$V_{\text{соли}} = V_{\text{к-ты}} = C_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{P-PA}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,02 \text{ л} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

По основной расчетной формуле титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ) в точке эквивалентности объем титранта (KOH) равен:

$$V_{P-PA}(KOH) = \frac{C_{K-ТЫ} \cdot V_{P-PA K-ТЫ}}{C_{ОСН.}} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 20 \text{ мл}}{0,2 \text{ моль/л}} = 10 \text{ мл.}$$

Нормальность растворов в данном случае совпадает с молярностью, так как участвующие в процессе кислота и основание имеют фактор эквивалентности, равный 1.

$$[HCOOK] = \frac{v(HCOOK)}{V_{АЛИКВ.} + V_{P-PA}(KOH)} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{0,02 \text{ л} + 0,01 \text{ л}} = 0,067 \text{ моль/л.}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{КИСЛ.}}{[соли]}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}}{0,067 \text{ моль/л}}} = \sqrt{26,866 \cdot 10^{-18}} = 5,183 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(5,183 \cdot 10^{-9}) = 8,286.$$

3. После точки эквивалентности (система перетитрована) в растворе присутствуют формиат калия и избыток титранта – гидроксида калия.

Формиат калия – соль, гидролизующаяся по аниону, но ее гидролиз подавляется избытком сильного основания. Следовательно, после точки эквивалентности pH будет определяться именно содержанием сильного основания – гидроксида калия.

Расчет ведем по формуле (3.13):  $[OH^-] = [ОСН.]$ .

В точке конца скачка раствор перетитрован на 0,1 % относительно объема титранта в точке эквивалентности, т. е. добавлено 10,01 мл 0,2 Н KOH (избыток щелочи составляет 0,01 мл).

Применив основное уравнение титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ), получаем:

$$C_N(KOH) = \frac{C_N(KOH) \cdot V_{ИЗБ.}}{V_{АЛИКВ.} + V_{ТИТР.}} = \frac{0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,01 \text{ мл}}{20 \text{ мл} + 10,01 \text{ мл}} = 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(6,66 \cdot 10^{-5}) = 4,17.$$

$$pH = 14 - \lg[OH^-] = 14 - 4,17 = 9,83.$$

Таким образом, при титровании муравьиной кислоты раствором гидроксида калия pH в точке эквивалентности равен 8,29, область скачка лежит в интервалах pH от 6,75 до 9,83.

4. По таблице интервалов (диапазонов) перехода окраски индикаторов или показателей титрования индикаторов [9, с. 310] подбираем подходящий индикатор: тимоловый синий (интервал перехода окраски (синяя – желтая) лежит в интервале pH 8,0–9,6 (pT = 8,8), что вполне укладывается в диапазон скачка титрования) или крезоловый красный (интервал перехода окраски (янтарная желтая – пурпурно-красная) – 7,2–8,8, pT = 8).

Изобразим кривую титрования, отметив на графике область скачка, точку эквивалентности и pT предложенных индикаторов (рис. 10).

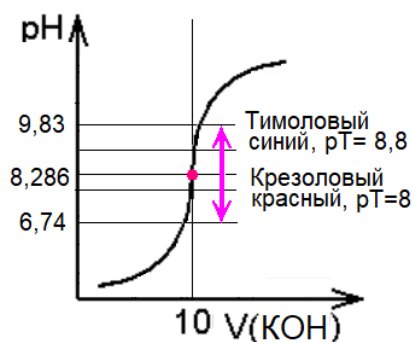


Рисунок 10 – Кривая титрования муравьиной кислоты гидроксидом калия

5. Определим тип и рассчитаем индикаторную ошибку при титровании с крезоловым красным.

Показатель титрования крезолового красного лежит на кривой титрования до точки эквивалентности (рис. 10), то есть в момент перехода окраски индикатора система недотитрована, в растворе присутствует избыток слабой кислоты. Наблюдается кислотная НАп-ошибка. Расчет ведем по формуле (10.5).

$$\text{НАп-ошибка} = \frac{10^{\text{pK}-\text{pT}}}{1+10^{\text{pK}-\text{pT}}} \cdot 100 \% = \frac{10^{3,75-8}}{1+10^{3,75-8}} \cdot 100 \% = 5,62 \cdot 10^{-5} \%$$

3. Рассчитайте величину скачка на кривой титрования 0,1000 Н раствора бензоата натрия 0,1000 Н раствором соляной кислоты при относительной погрешности измерения  $\pm 0,1 \%$  и предложите подходящий индикатор.

*Решение:*

Составим схему титрования (рис. 11) и запишем уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Если в условии не указано иное, объем аликвоты можно использовать произвольный. Удобно принимать объем раствора в колбе для титрования за 100 мл.

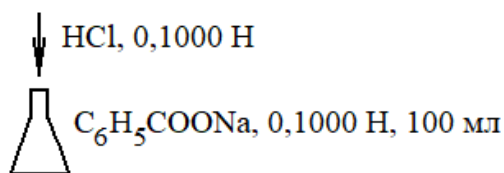
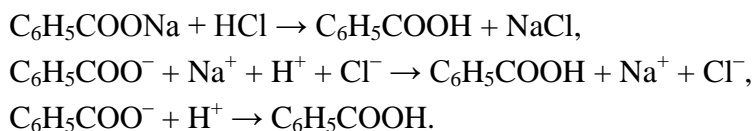


Рисунок 11 – Схема титрования бензоата натрия соляной кислотой



Из справочника [5; 10] выпишем значение константы ионизации слабого электролита, присутствующего в реакции – бензойной кислоты ( $K_{\text{д}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6,3 \cdot 10^{-5}$ ).

Проанализируем каждую из точек титрования, необходимых для построения кривой и расчета скачка титрования.



### 1. Точка эквивалентности.

В точке эквивалентности в колбе содержится смесь хлорида натрия (соль, не подвергающаяся гидролизу) и бензойной кислоты (слабый электролит). На значение рН влияет содержание бензойной кислоты и ее концентрация.

Рассчитаем концентрацию бензойной кислоты в точке эквивалентности ( $C_{N\text{ТЭ}}(C_6H_5COOH)$ ). По закону эквивалентов, используя объем аликвоты и конечного раствора, можем получить:

$$v_{\text{ЭКВ.}}(C_6H_5COOH) = v_{\text{ЭКВ.}}(C_6H_5COONa) = C_N(C_6H_5COONa) \cdot V(\text{аликвоты}).$$

Суммарный объем раствора в момент эквивалентности ( $V_{\text{ТЭ}}(p - pa)$ ) составит 200 мл, так как нормальность растворов титранта и определяемого вещества равны (по закону эквивалентов вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах). То есть объем раствора в точке эквивалентности в 2 раза превышает аликвоту:  $V_{\text{ЭКВ.}}(p - pa) = 200$  мл.

Применив основное уравнение титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ), получаем:

$$C_{N\text{ТЭ}}(C_6H_5COOH) = \frac{C_N(C_6H_5COOH) \cdot V(\text{аликвоты})}{V_{\text{ТЭ}}(p - pa)} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 100 \text{ мл}}{200 \text{ мл}} = 0,05 \text{ моль/л}.$$

По формулам (3.10) и (3.14) рассчитаем концентрацию ионов водорода и рН в точке эквивалентности:

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{КИСЛ.}} \cdot C_{\text{КИСЛ.}}} = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = \sqrt{3,15 \cdot 10^{-8}} = 1,775 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(1,775 \cdot 10^{-4}) = 3,75.$$

По значению рН видим, что точка эквивалентности смещена в кислую область.

### 2. Точка начала скачка (-0,1 %).

В указанной точке система недотитрована. В растворе присутствуют оставшаяся неоттитрованная часть бензоата натрия и бензойная кислота, что составляет буферную смесь – слабая кислота и ее соль. Расчеты ведем по формуле (5.1):

$$[H^+] = K_{\text{КИСЛ.}} \cdot \frac{C_{\text{КИСЛ.}}}{C_{\text{СОЛИ}}}.$$

В данной формуле отношение концентраций кислоты и ее соли можно заменить на доли этих компонентов в растворе, которые определяются процентом оттитровки.

По условию оттитровано 99,9 % соли, то есть 99,9 % ее превратилось в кислоту, а 0,1 % осталось в виде бензоата. Таким образом, отношение  $\frac{C_{\text{КИСЛ.}}}{C_{\text{СОЛИ}}}$  будет иметь вид:

$$\frac{C_{\text{КИСЛ.}}}{C_{\text{СОЛИ}}} = \frac{99,9}{0,1}.$$

Рассчитаем концентрацию ионов водорода и рН:

$$[H^+] = K_{\text{КИСЛ.}} \cdot \frac{C_{\text{КИСЛ.}}}{C_{\text{СОЛИ}}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{99,9}{0,1} = 6,29 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

$$pH = -\lg(6,29 \cdot 10^{-2}) = 1,2.$$

### 3. Точка конца скачка титрования (+0,1 %).

В указанной точке система перетитрована. В растворе присутствуют слабая бензойная кислота, хлорид натрия и избыток титранта – соляной кислоты.

Хлорид натрия – негидролизующаяся соль, ее присутствие на рН не оказывает влияния. Диссоциация слабой кислоты подавляется избытком сильной кислоты, и ей можно пренебречь. Следовательно, в данной точке рН будет определяться именно содержанием соляной кислоты в системе.

Расчет ведем по формуле (3.12):  $[H^+] = [KISL.]$ .

Рассчитаем концентрацию соляной кислоты в данной точке.

Объем добавленного титранта составляет 100,1 % от необходимого до эквивалентной оттитровки, то есть:

$$V(\text{титранта}) = 100 \text{ мл} \cdot 1,001 = 100,1 \text{ мл.}$$

Суммарный объем раствора в данный момент составит:

$$V_{\text{КОНЕЧ.}}(p-pa) = V(\text{аликвоты}) + V(\text{титранта}) = 200,1 \text{ мл.}$$

Объем избыточно добавленного раствора HCl составит 0,1 мл.

Применив основное уравнение титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ), получаем:

$$C_N(HCl) = \frac{C_N(HCl) \cdot V(\text{избыт. HCl})}{V_{\text{КОНЕЧ.}}(p-pa)} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ мл}}{200,1 \text{ мл}} = 4,998 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$[H^+] = [KISL.] = 4,998 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$pH = -\lg(4,998 \cdot 10^{-5}) = 4,3.$$

Таким образом, скачок титрования лежит в диапазоне рН от 1,2 до 4,3 с точкой эквивалентности при рН, равном 3,75.

По таблице интервалов (диапазонов) перехода окраски индикаторов или показателей титрования индикаторов, например, подбираем подходящий индикатор [9, с. 310]: метиловый фиолетовый интервал перехода окраски (синяя – фиолетовая) лежит в интервале рН 2,0–3,0, что вполне укладывается в диапазон скачка титрования, или бромтимоловый синий (желтая – синяя) – 3,0–4,6 (рис. 12).

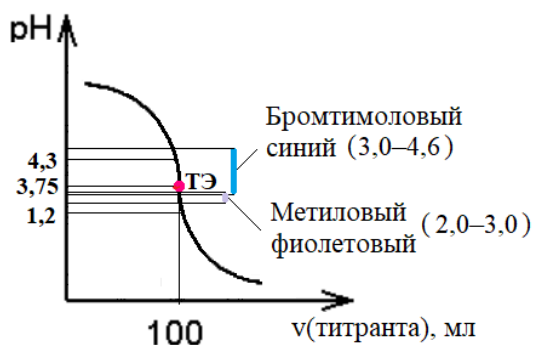


Рисунок 12 – Кривая титрования бензоата натрия соляной кислотой

4. Сделайте необходимые расчеты и составьте кривую титрования для прямого титрования 0,1 Н гидроксида аммония 0,1 Н соляной кислотой. Принять скачок титрования ( $\pm 0,1$  %)

*Решение:*

Составим схему титрования (рис. 13) и запишем уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Если в условии не указано иное, объем аликвоты можно использовать произвольный. Удобно принимать объем раствора в колбе для титрования за 100 мл.

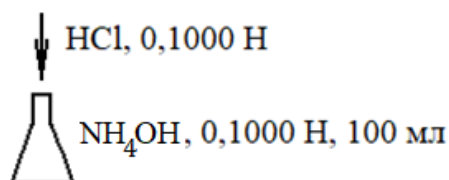
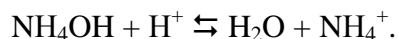
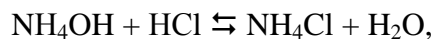


Рисунок 13 – Схема титрования гидроксида аммония соляной кислотой



Из справочника [5; 10] выпишем значение константы ионизации слабого электролита, присутствующего в реакции – гидроксида аммония ( $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ).

Для  $\text{NH}_4\text{OH}$  и для  $\text{HCl}$  фактор эквивалентности равен 1, поэтому для этих веществ  $C_{\text{М}} = C_{\text{N}}$ .

Расчет кривой целесообразно оформлять в виде таблицы (табл. 10).

Таблица 10 – Расчет кривой титрования слабого основания сильной кислотой

Прилито HCl	Объем раствора, определяющего pH, в общем объеме системы	Характеристика точки титрования, расчет pH раствора
1	2	3
0 мл	100 мл 0,1 М $\text{NH}_4\text{OH}$	Начальная точка титрования. В системе только 0,1 М $\text{NH}_4\text{OH}$ . По формуле (3.15): $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{осн}}} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,327 \cdot 10^{-3}$ моль/л. По формуле (3.11): $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(1,327 \cdot 10^{-3}) = 2,88$ . $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,88 = 11,12$
50 мл	50 мл 0,1 М $\text{NH}_4\text{OH}$ , 50 мл 0,1 М $\text{NH}_4\text{Cl}$ в 150 мл раствора	По уравнению реакции при равной нормальности растворов реагентов видим, что до точки эквивалентности должны быть слиты равные объемы растворов реагентов. В данном случае, при добавлении 50 мл кислоты прореагировала половина (50 мл) $\text{NH}_4\text{OH}$ , а вторая половина (50 мл) превратилась в $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то есть в системе в указанной точке присутствует: 50 мл 0,1 М $\text{NH}_4\text{OH}$ и 50 мл 0,1 М $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Занесем данные во второй столбец. Аналогичные рассуждения при заполнении второго столбца таблицы производятся при расчетах для недотитрованной системы, то есть до точки эквивалентности. Промежуточная точка титрования – буферная смесь слабого основания и его соли ( $\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) с соотношением компонентов <b>1 : 1</b> . По формуле (5.2): $[\text{OH}^-] = K_{\text{осн}} \cdot \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{1} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л. По формуле (3.11): $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(1,76 \cdot 10^{-5}) = 4,755$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,755 = 9,245$
99 мл	1 мл 0,1 М $\text{NH}_4\text{OH}$ , 99 мл 0,1 М $\text{NH}_4\text{Cl}$ в 199 мл раствора	Промежуточная точка титрования – буферная смесь $\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$ с соотношением компонентов <b>1 : 99</b> . По формуле (5.2): $[\text{OH}^-] = K_{\text{осн}} \cdot \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{99} = 1,78 \cdot 10^{-7}$ моль/л. По формуле (3.11): $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(1,78 \cdot 10^{-7}) = 6,75$ . $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 6,75 = 7,25$

1	2	3
99,9 мл	0,1 мл 0,1 М NH <sub>4</sub> OH, 99,9 мл 0,1 М NH <sub>4</sub> Cl в 199 мл раствора	Начало скачка титрования – буферная смесь NH <sub>4</sub> OH и NH <sub>4</sub> Cl с соотношением компонентов <b>0,1 : 99,9</b> . По формуле (5.2): $[\text{OH}^-] = K_{\text{осн.}} \cdot \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{99,9} = 1,76 \cdot 10^{-8}$ моль/л. По формуле (3.11): $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(1,76 \cdot 10^{-8}) = 7,75$ . $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 7,75 = 6,25$
100 мл	100 мл 0,1 М NH <sub>4</sub> Cl, в 200 мл раствора	По уравнению реакции видим, что слиты равные объемы растворов реагентов с равной нормальностью. В данном случае, весь (100 мл) 0,1 Н NH <sub>4</sub> OH прореагировал и превратился в NH <sub>4</sub> Cl, то есть в системе в указанной точке присутствует: 100 мл 0,1 Н или 0,1 М NH <sub>4</sub> Cl при общем объеме системы 200 мл. Занесем данные во второй столбец. Точка эквивалентности – соль, гидролизующаяся по катиону, рН определяется гидролизом соли. По формуле (3.11): $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{w}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн.}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,05 \text{ моль/л}}{1,76 \cdot 10^{-5}}} = 5,33 \cdot 10^{-6}$ моль/л. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(5,33 \cdot 10^{-6}) = 5,273$
100,1 мл	100 мл 0,1 М NH <sub>4</sub> Cl, 0,1 мл 0,1 М HCl в 200,1 мл раствора	По уравнению реакции видим, что при равной нормальности реагентов добавлен избыток в 0,1 мл титранта – сильной кислоты. То есть, весь 0,1 Н NH <sub>4</sub> OH (100 мл) прореагировал и превратился в NH <sub>4</sub> Cl, а 0,1 мл 0,1 Н HCl осталось в избытке, общий объем системы составил 200,1 мл. Занесем данные во второй столбец. Аналогичные рассуждения при заполнении второго столбца таблицы производятся при расчетах для перетитрованной системы, то есть после точки эквивалентности. Конец скачка титрования – смесь NH <sub>4</sub> Cl и избытка сильной кислоты. Гидролиз соли подавляется присутствием кислоты, то есть расчет ведем по формулам для растворов сильной кислоты. Для расчета концентрации HCl в полученной системе применим основное уравнение титриметрии ( $C_{\text{N}0} \cdot V_0 = C_{\text{N}1} \cdot V_1$ ), получаем: $C_{\text{N}1}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{N}0}(\text{HCl}) \cdot V_0(\text{HCl})}{V_1(\text{p-ра})} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ мл}}{200,1 \text{ мл}} = 4,998 \cdot 10^{-5}$ моль/л. По формуле (3.12): $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 4,998 \cdot 10^{-5}$ моль/л. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(4,998 \cdot 10^{-5}) = 4,301$
101 мл	100 мл 0,1 М NH <sub>4</sub> Cl, 1 мл 0,1 М HCl в 201 мл раствора	Промежуточная точка титрования после скачка – смесь NH <sub>4</sub> Cl и избытка сильной кислоты. Гидролиз соли подавляется присутствием кислоты, то есть расчет ведем по формулам для растворов сильной кислоты. Рассчитаем концентрацию HCl в полученной системе по уравнению $C_{\text{N}0} \cdot V_0 = C_{\text{N}1} \cdot V_1$ , получаем: $C_{\text{N}1}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{N}0}(\text{HCl}) \cdot V_0(\text{HCl})}{V_1(\text{p-ра})} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ мл}}{201 \text{ мл}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. По формуле (3.12): $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 4,975 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(4,975 \cdot 10^{-4}) = 3,303$
150 мл	100 мл 0,1 М NH <sub>4</sub> Cl, 50 мл 0,1 М HCl в 250 мл раствора	Промежуточная точка титрования после скачка – смесь NH <sub>4</sub> Cl и избытка сильной кислоты. Гидролиз соли подавляется присутствием кислоты, то есть расчет ведем по формулам для растворов сильной кислоты. Рассчитаем концентрацию HCl в полученной системе по уравнению $C_{\text{N}0} \cdot V_0 = C_{\text{N}1} \cdot V_1$ , получаем: $C_{\text{N}1}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{N}0}(\text{HCl}) \cdot V_0(\text{HCl})}{V_1(\text{p-ра})} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 50 \text{ мл}}{250 \text{ мл}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. По формуле (3.12): $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(2 \cdot 10^{-2}) = 1,699$

По рассчитанным точкам составим график зависимости рН от объема добавленного титранта, то есть кривую титрования (рис. 14).

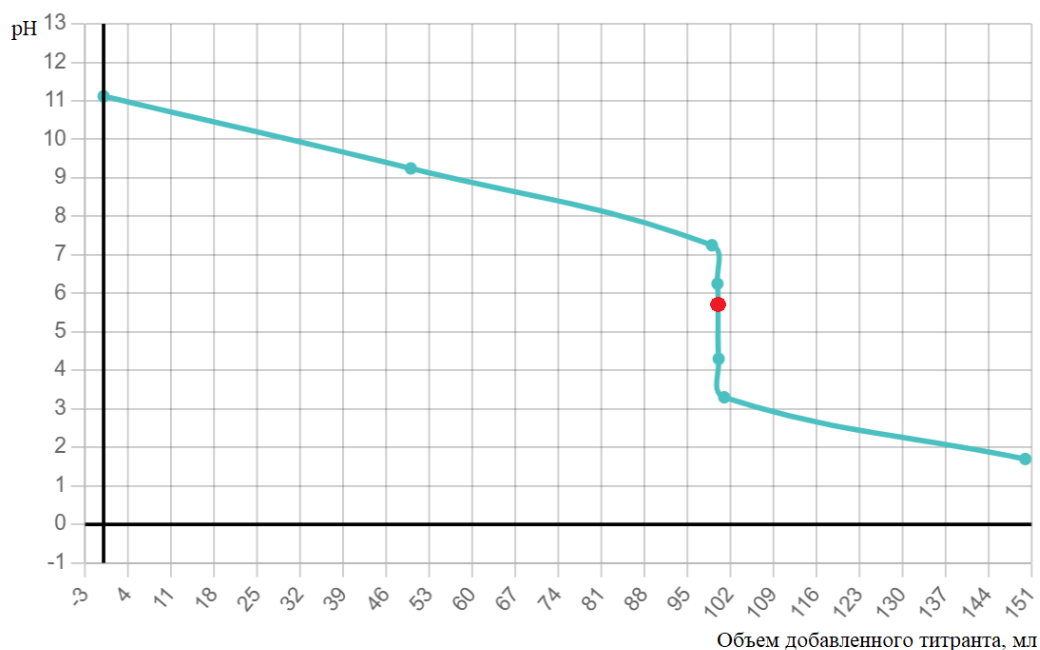


Рисунок 14 – Кривая титрования гидроксида аммония соляной кислотой

### Задачи для самостоятельного решения

- Постройте кривые титрования:
  - 0,2000 М раствора соляной кислоты 0,1000 М раствором гидроксида натрия;
  - 0,1000 М раствора муравьиной кислоты 0,1000 М раствором гидроксида натрия;
  - 0,1500 М раствора маннитборной кислоты 0,1000 М раствором гидроксида натрия;
  - 0,1000 М раствора фосфорной кислоты 0,1000 М раствором гидроксида натрия;
  - 0,1000 М раствора гидрокарбоната натрия 0,1000 М раствором соляной кислоты;
  - 0,05000 М раствора тетрабората натрия 0,10000 М раствором соляной кислоты;
  - 0,0100 М раствора гидрофосфата натрия 0,0100 М раствором соляной кислоты;
- Для каждого из указанных в задаче 1 веществ подберите такой индикатор, чтобы погрешность титрования не превышала 1 %.
- Рассчитайте погрешность титрования, если для проведения титрования (задача 1) в качестве индикаторов взяты:
  - нейтральный красный;
  - тимоловый синий;
  - фенолфталеин;
  - метиловый красный;
  - метиловый оранжевый;
  - фенолфталеин.

4. На титрование 50,00 мл раствора, содержащего соляную и фосфорную кислоты, израсходовано 25,00 мл 0,1000 М раствора гидроксида натрия в присутствии метилового красного. Если продолжить титрование в присутствии тимолового синего, то расходуется еще 10,0 мл раствора гидроксида натрия. Рассчитайте концентрации соляной и фосфорной кислот.

### Вопросы для самоконтроля

1. Почему раствор щелочи при титровании не должен содержать карбонат-ион? Назовите способы приготовления раствора щелочи, не содержащего карбонат-ион.

2. Как меняется вид кривой (величина скачка, положение точки эквивалентности) при изменении:

- а) концентрации растворов;
- б) констант кислотности и основности;
- в) температуры?

3. Каковы предельные значения кислотности (основности), при которых наблюдается скачок титрования?

4. Можно ли прямым методом титровать борную кислоту, соли аммония, соли уксусной, муравьиной, щавелевой кислот, угольную кислоту по второй ступени и фосфорную кислоту по третьей ступени?

5. При каком условии возможно отдельное титрование смеси кислот (или многоосновных кислот по ступеням)? Можно ли оттитровать по ступеням щавелевую, серную кислоту?

6. Изложите сущность ионной, хромофорной и ионно-хромофорной теорий индикаторов.

7. Рассмотрите равновесия в растворах индикаторов. Что такое кажущаяся константа индикатора? Что такое интервал перехода окраски индикатора? Что такое рТ?

8. Дайте характеристику индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина (формулу, интервал перехода окраски, цвет, показатель титрования).

9. Что такое индикаторная погрешность?

10. Как рассчитывают индикаторную погрешность при титровании? Какие виды индикаторных ошибок различают, как они определяются?

11. Опишите методы определения карбонат- и гидроксид-ионов при совместном присутствии.

12. Опишите метод определения карбонат- и бикарбонат-ионов при совместном присутствии.

## Раздел 11 КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

### Вопросы для теоретической подготовки

1. Реакции комплексообразования. Требования к реакциям в комплексометрии. Способы выражения констант устойчивости комплексных соединений. Функция образования. Степень образования комплекса и расчет равновесных концентраций.
2. Методы комплексометрии, сущность и задачи.
3. Классификация комплексометрических методов и их применение.
4. Важнейшие неорганические и органические титранты.
5. Особенности приготовления и стандартизации рабочих растворов.
6. Металлохромные индикаторы и их выбор.
7. Методы титрования в комплексометрии.
8. Комплексонометрия. Сущность метода комплексонометрического (хелато-метрического) титрования.
9. Понятие о комплексонатах металлов. Равновесия в водных растворах ЭДТА. Состав и устойчивость комплексонов металлов.
10. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Виды (приемы) комплексонометрического титрования (прямое, обратное, заместительное).
11. Кривые титрования, их расчет и построение, анализ. Влияние различных факторов на скачок на кривой титрования (устойчивость комплексонов, концентрация ионов металла и комплексона, рН раствора).
12. Ошибки метода, их происхождение, расчет, устранение.
13. Индикаторы комплексонометрии (металлохромные индикаторы), принцип их действия; требования, предъявляемые к металлохромным индикаторам; интервал изменения окраски индикаторов; примеры металлохромных индикаторов (эриохром черный Т, ксиленоловый оранжевый, мурексид и др.). Выбор металлохромных индикаторов.

### Примеры выполнения типовых заданий

1. Ионы серебра, содержащиеся в 25,00 мл пробы, связали в цианидный комплекс, добавив избыток раствора  $K_2[Ni(CN)_4]$ . На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 43,70 мл 0,0240 Н раствора ЭДТА. Напишите уравнения реакций, определите вариант титрования и рассчитайте концентрацию (г/л) серебра в растворе пробы.

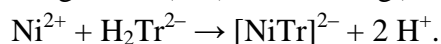
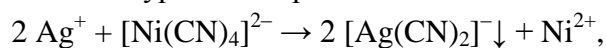
*Дано:*  $V(\text{пробы } Ag^+) = 20,0 \text{ мл}$      $C_N(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}) = 0,0240 \text{ моль/л}$

$V(\text{ЭДТА}) = 43,70 \text{ мл}$

*Найти:*  $C_N(Ag^+) = ?$

*Решение:*

Запишем уравнения реакций:



В задаче описан вариант косвенного титрования по заместителю. Составим схему титрования (рис. 15).

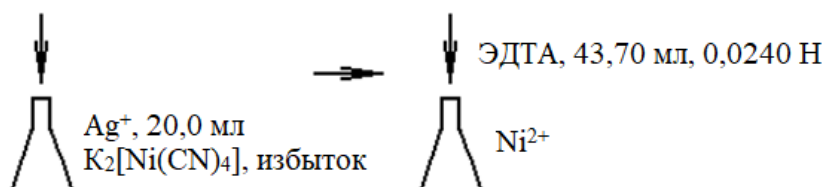


Рисунок 15 – Схема титрования по условию задачи 1

В схеме титрования и по уравнениям реакции видно, что ионы никеля являются заместителем титруемого вещества – ионов серебра, причем по закону эквивалентов их количества вещества эквивалентов равны. Кроме того, эквивалентны друг другу и количества эквивалентов титранта и титруемого никеля. Можем записать равенство эквивалентов и рассчитать нормальную концентрацию ионов серебра в растворе, используя закон эквивалентов и основное уравнение титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ):

$$C_N(\text{Ag}^+) = C_N\left(\frac{1}{2} \text{Ni}^{2+}\right) = \frac{C_N\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{Tr}^{2-}\right) \cdot V(\text{H}_2\text{Tr}^{2-})}{V(\text{Ag}^+)} = \frac{0,024 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 43,7 \text{ мл}}{25 \text{ мл}} =$$

$$= 0,04195 \text{ моль/л.}$$

По формулам (8.2) ( $C_N(\text{fX}) = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X}) \cdot f(\text{X}) \cdot V(\text{p-ра X})}$ ) и (3.3) ( $T(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{V(\text{p-ра X})}$ )

рассчитаем массовую концентрацию ионов серебра в пробе:

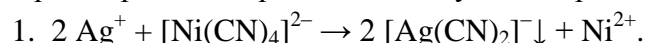
$$C_N(\text{fX}) = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X}) \cdot f(\text{X}) \cdot V(\text{p-ра X})} = \frac{T}{M(\text{X}) \cdot f(\text{X})}$$

$$T(\text{Ag}^+) = C_N(\text{Ag}^+) \cdot f(\text{Ag}^+) \cdot M(\text{Ag}^+) = 0,04195 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 1 \cdot 108 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 4,5308 \text{ г/л.}$$

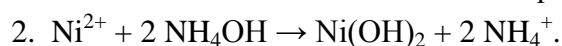
2. Напишите уравнения последовательных реакций, протекающих при определении содержания серебра: к раствору растворимой соли серебра добавляют избыток раствора  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  и последующее титрование ионов никеля раствором ЭДТА с мурексидом в присутствии аммонийного буферного раствора. Укажите аналитические сигналы в каждом процессе.

*Решение:*

При титровании протекают следующие процессы:



Оранжевый цвет раствора, обусловленный цианидным комплексом никеля, обесцвечивается и появляется зеленоватая окраска гидратированных ионов никеля (II).



Возможно образование яблочно-зеленого осадка гидроксида никеля (II).



3. Индикатор мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) – органическое соединение с достаточно сложной структурой (рис. 16).

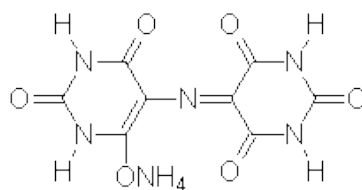
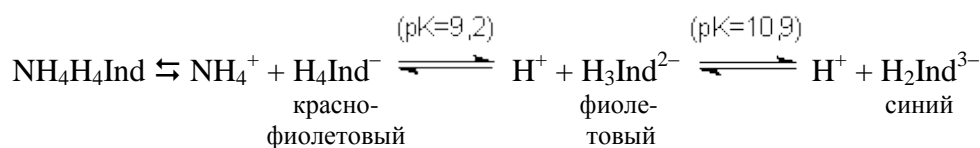
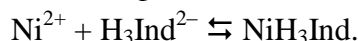


Рисунок 16 – Структурная формула мурексида

Если формулу мурексида сокращенно записать в виде  $\text{NH}_4\text{H}_4\text{Ind}$ , то равновесие в его растворе можно представить уравнением диссоциации:



Над стрелками указаны силовые показатели кислотности ионов мурексида ( $\text{p}K = -\lg K_{\text{дис.}}$ ). В аммиачном буферном растворе (при  $\text{p} \sim 10$ ) диссоциация мурексида останавливается на второй ступени, то есть индикатор в растворе преимущественно присутствует в виде ионов  $\text{H}_3\text{Ind}^{2-}$  сине-фиолетового цвета.



Образование желтого комплекса ионов никеля (II) с мурексидом.



Желтый комплекс никеля (II) с мурексидом разрушается, образуется бесцветный комплекс никеля (II) с ЭДТА. Индикатор выходит в раствор в форме, соответствующей заявленным в задании условиям –  $\text{H}_3\text{Ind}^{2-}$ . Цвет раствора, обеспечиваемый ионами мурексида, – сине-фиолетовый.

3. Сделайте необходимые расчеты и составить кривую титрования для прямого титрования 0,1 М хлорида магния 0,1 М раствором ЭДТА. Принять скачок титрования  $\pm 1 \%$ .

*Решение:*

Составим схему титрования (рис. 17) и запишем уравнения реакций в молекулярном и ионном видах. Примем объем раствора в колбе для титрования за 100 мл.

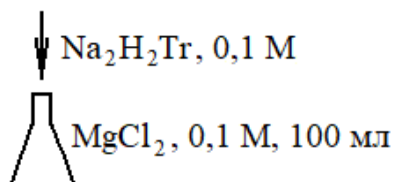
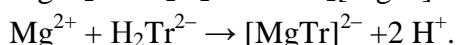
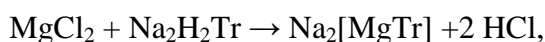


Рисунок 17 – Схема титрования хлорида магния 0,1 Н раствором Трилона Б



Из справочника [5; 9; 10] выпишем значение константы нестойкости комплексного иона магния с ЭДТА:  $K_{\text{нест.}}([\text{MgTr}]^{2-}) = 2,04 \cdot 10^{-9}$ .

Расчет кривой офорим в виде таблицы (табл. 12).

Таблица 12 – Расчет кривой титрования хлорида магния раствором ЭДТА

Прилито ЭДТА	Объем раствора, определяющего $[Mg^{2+}]$ , в общем объеме системы	Характеристика точки титрования, расчет $[Mg^{2+}]$
1	2	3
0 мл	100 мл 0,1 М $MgCl_2$	Начальная точка титрования. В системе только 0,1 М $MgCl_2$ – сильный электролит, диссоциирующий практически нацело. $[Mg^{2+}] = [MgCl_2] = 0,1$ моль/л, $pMg = -\lg[Mg^{2+}] = -\lg(10^{-1}) = 1$
50 мл		По уравнению реакции при равной молярности растворов видим, что до точки эквивалентности должны быть слиты одинаковые объемы растворов реагентов. В данном случае, при добавлении 50 мл ЭДТА прореагировала половина (50 мл) $MgCl_2$ , а вторая половина (50 мл) превратилась в $[MgTr]^{2-}$ , то есть в системе в указанной точке присутствует: 50 мл 0,1 М $MgCl_2$ и 50 мл 0,1 М $Na_2[MgTr]$ . Занесем данные во второй столбец. Аналогичные рассуждения при заполнении второго столбца таблицы производятся при расчетах для недотитрованной системы, то есть до точки эквивалентности
	50 мл 0,1 М $MgCl_2$ , 50 мл 0,1 М $Na_2[MgTr]$ в 150 мл раствора	Промежуточная точка титрования – смесь слабого сильного электролита $MgCl_2$ и слабого электролита – устойчивого комплекса $[MgTr]^{2-}$ , диссоциация которого подавлена присутствием избыточных $Mg^{2+}$ , то есть ею можно пренебречь. Для расчета концентрации $Mg^{2+}$ в полученной системе применим основное уравнение титриметрии ( $C_{N0} \cdot V_0 = C_{N1} \cdot V_1$ ). При равных факторах эквивалентности $MgCl_2$ и ЭДТА ( $f = \frac{1}{2}$ ) нормальность в уравнении можно заменить на молярность, получаем: $C_{M1}(MgCl_2) = \frac{C_{M0}(MgCl_2) \cdot V_0(MgCl_2)}{V_1(p-ra)} =$ $= \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 50 \text{ мл}}{150 \text{ мл}} = 3,333 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$ $[Mg^{2+}] = [MgCl_2] = 3,333 \cdot 10^{-2}$ моль/л $pMg = -\lg[Mg^{2+}] = -\lg(3,333 \cdot 10^{-2}) = 1,4772$
99 мл	1 мл 0,1 М $MgCl_2$ , 99 мл 0,1 М $Na_2[MgTr]$ в 199 мл раствора	Начало скачка титрования – в системе $MgCl_2$ и $[MgTr]^{2-}$ , диссоциация которого подавлена присутствием избыточных $Mg^{2+}$ , то есть ею можно пренебречь. Применим основное уравнение титриметрии, рассчитываем $[Mg^{2+}]$ : $C_{M1}(MgCl_2) = \frac{C_{M0}(MgCl_2) \cdot V_0(MgCl_2)}{V_1(p-ra)} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ мл}}{199 \text{ мл}} =$ $= 3,333 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$ $[Mg^{2+}] = [MgCl_2] = 5,025 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $pMg = -\lg[Mg^{2+}] = -\lg(5,025 \cdot 10^{-4}) = 3,2989$
100 мл		По уравнению реакции видим, что слиты равные объемы растворов реагентов с равной нормальностью. В данном случае, весь (100 мл) 0,1 М $MgCl_2$ прореагировал и превратился в $Na_2[MgTr]$ , то есть в системе в указанной точке присутствует: 100 мл 0,1 М $Na_2[MgTr]$ при общем объеме системы 200 мл. Занесем данные во второй столбец

1	2	3
	100 мл 0,1 М Na <sub>2</sub> [MgTr], в 200 мл раствора	<p>Точка эквивалентности – поставщиком ионов магния является прочный комплексный ион, диссоциация которого характеризуется константой нестойкости.</p> $C_{M1}(Na_2[MgTr]) = \frac{C_{M0}(Na_2[MgTr]) \cdot V_0(Na_2[MgTr])}{V_1(p-pa)} =$ $= \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 100 \text{ мл}}{200 \text{ мл}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$ <p>Запишем уравнения диссоциации комплексного соединения и комплексного иона (для иона нас интересует полная диссоциация с образованием Mg<sup>2+</sup>):</p> <p>– диссоциация комплексного соединения:  <math>Na_2[MgTr] \rightleftharpoons 2 Na^+ + [MgTr]^{2-} (\rightarrow)</math>.</p> <p>Эта реакция практически необратимо протекает в прямом направлении, так как связь между ионами внешней и внутренней сферы ионная. Соединение растворимо, является сильным электролитом;</p> <p>– диссоциация собственно комплексного иона:  <math>[MgTr]^{2-} \rightleftharpoons Mg^{2+} + Tr^{4-} (\leftarrow)</math>.</p> <p>В этом процессе равновесие смещено в обратном направлении, так как связь между ионами внутренней сферы (комплексобразователем и лигандами) ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму, ион диссоциирует незначительно. Соединение является слабым электролитом.</p> <p>Диссоциация комплексного иона описывается выражением константы нестойкости и характеризуется ее значением</p> $K_H = \frac{[Mg^{2+}] \cdot [Tr^{4-}]}{[MgTr]^{2-}} = 2,04 \cdot 10^{-9}.$ <p>В выражении константы нестойкости (константа равновесия для процесса диссоциации комплексного иона) участвуют равновесные молярные концентрации частиц в растворе.</p> <p>Статистическая концентрация комплексных ионов в растворе практически совпадает с концентрацией Na<sub>2</sub>[MgTr]. А концентрация этой соли уменьшилась в два раза по сравнению с первоначальной (100 мл 0,1 М Na<sub>2</sub>[MgTr], в 200 мл раствора) в связи с разбавлением раствора, то есть равна 0,05 моль/л.</p> $[[MgTr]^{2-}]_{\text{СТАТ.}} = [Na_2[MgTr]] = 0,1 \text{ моль/л.}$ <p>Равновесная же концентрация комплексного иона отличается от статистической за счет продиссоциировавшей части катионов тетраамминомагния:</p> $[[MgTr]^{2-}]_{\text{РАВН.}} = [[MgTr]^{2-}]_{\text{СТАТ.}} - [[MgTr]^{2-}]_{\text{ДИС.}}$ <p>Так как <math>[[MgTr]^{2-}]_{\text{ДИС.}}</math> значительно меньше 1 (степень диссоциации комплексного иона невелика, комплекс достаточно прочный), этой величиной можно пренебречь, т. е.</p> $[[MgTr]^{2-}]_{\text{РАВН.}} \approx [[MgTr]^{2-}]_{\text{СТАТ.}} = 0,05 \text{ моль/л.}$ <p>Введем переменные для расчета концентраций ионов магния и трилона в равновесной системе</p>
		<p>Пусть <math>[Mg^{2+}] = x</math> моль/л, тогда <math>[Tr^{4-}] = x</math> моль/л.</p> <p>Подставим найденные значения и введенные переменные в выражение константы нестойкости и решим уравнение:</p> $K_H = \frac{x \cdot x}{0,05} = 2,04 \cdot 10^{-9}.$ $x^2 = 2,04 \cdot 10^{-9} \cdot 0,05 = 1,02 \cdot 10^{-10},$ $x = \sqrt{1,02 \cdot 10^{-10}},$ $x = 1,009 \cdot 10^{-5};$ $[Mg^{2+}] = x = 1,009 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$ $[Tr^{4-}] = x = 1,009 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$ $pMg = -\lg[Mg^{2+}] = -\lg(1,009 \cdot 10^{-5}) = 4,9961$

1	2	3
101 мл		<p>После точки эквивалентности прилит избыток титранта объемом 1 мл. В данном случае, весь (100 мл) 0,1 М <math>\text{MgCl}_2</math> прореагировал и превратился в <math>\text{Na}_2[\text{MgTr}]</math>, и присутствует 1 мл избыточного 0,1 М трилона. То есть в системе в указанной точке содержится: 100 мл 0,1 М <math>\text{Na}_2[\text{MgTr}]</math> и 1 мл 0,1 М <math>\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}</math> при общем объеме системы 201 мл. Занесем данные во второй столбец.</p> <p>Аналогичным образом ведется расчет для любой точки после точки эквивалентности</p>
	100 мл 0,1 М $\text{Na}_2[\text{MgTr}]$ , 1 мл 0,1 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$ в 201 мл раствора	<p>Конец скачка титрования – смесь <math>\text{Na}_2[\text{MgTr}]</math> и избытка сильного электролита, содержащего лиганд, <math>\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}</math>. Диссоциация комплексного иона подавляется присутствием ЭДТА.</p> <p>Определим концентрацию <math>\text{MgTr}^{2-}</math> в полученной системе по уравнению <math>C_{\text{N}0} \cdot V_0 = C_{\text{N}1} \cdot V_1</math>, получаем:</p> $C_{\text{M}1}([\text{MgTr}]^{2-}) = \frac{C_{\text{M}0}([\text{MgTr}]^{2-}) \cdot V_0([\text{MgTr}]^{2-})}{V_1(\text{p-ра})} =$ $= \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 100 \text{ мл}}{201 \text{ мл}} = 4,975 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$ <p>Рассчитаем концентрацию избыточного лиганда, равную концентрации <math>\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}</math>, в полученной системе по уравнению <math>C_{\text{N}0} \cdot V_0 = C_{\text{N}1} \cdot V_1</math>, получаем:</p> $C_{\text{M}1}(\text{Tr}^{4-}) = \frac{C_{\text{M}0}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) \cdot V_0(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr})}{V_1(\text{p-ра})} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ мл}}{201 \text{ мл}} =$ $= 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$ <p>Незначительной диссоциацией комплексного иона можно пренебречь, а равновесные концентрации ионов принять равными статистическим.</p> <p>Выразим концентрацию ионов магния из выражения константы нестойкости, подставим имеющиеся величины и произведем расчет.</p> $K_{\text{H}} = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{Tr}^{4-}]}{[\text{MgTr}^{2-}]} = 2,04 \cdot 10^{-9}.$ $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{\text{H}} \cdot [\text{MgTr}^{2-}]}{[\text{Tr}^{4-}]} = \frac{2,04 \cdot 10^{-9} \cdot 4,975 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-4}} =$ $= 2,03 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$ $\text{pMg} = -\lg[\text{Mg}^{2+}] = -\lg(2,03 \cdot 10^{-7}) = 6,6925$
150 мл	100 мл 0,1 М $\text{Na}_2[\text{MgTr}]$ , 50 мл 0,1 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$ в 250 мл раствора	<p>Конец скачка титрования – смесь <math>\text{Na}_2[\text{MgTr}]</math> и избытка сильного электролита, содержащего лиганд, <math>\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}</math>. Диссоциация комплексного иона подавляется присутствием ЭДТА.</p> <p>Определим концентрацию <math>\text{MgTr}^{2-}</math> в полученной системе:</p> $C_{\text{M}1}([\text{MgTr}]^{2-}) = \frac{C_{\text{M}0}([\text{MgTr}]^{2-}) \cdot V_0([\text{MgTr}]^{2-})}{V_1(\text{p-ра})} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 100 \text{ мл}}{250 \text{ мл}} =$ $= 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$ <p>Рассчитаем концентрацию избыточного лиганда:</p> $C_{\text{M}1}(\text{Tr}^{4-}) = \frac{C_{\text{M}0}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) \cdot V_0(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr})}{V_1(\text{p-ра})} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 50 \text{ мл}}{250 \text{ мл}} =$ $= 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ <p>Рассчитаем концентрацию ионов магния:</p> $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{\text{H}} \cdot [\text{MgTr}^{2-}]}{[\text{Tr}^{4-}]} = \frac{2,04 \cdot 10^{-9} \cdot 4 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} = 4,08 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$ $\text{pMg} = -\lg[\text{Mg}^{2+}] = -\lg(4,08 \cdot 10^{-9}) = 8,3893$

По рассчитанным точкам составим график зависимости  $pMg$  от объема добавленного титранта, то есть кривую титрования (рис. 18).

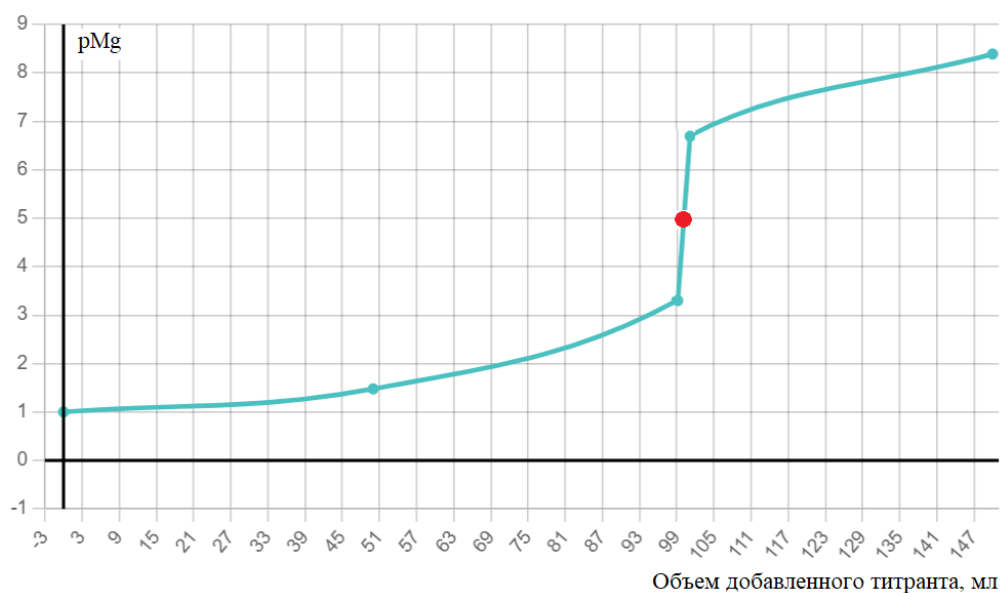


Рисунок 18 – Кривая титрования хлорида магния трилоном Б

Нужно учитывать, что концентрация титруемых трилоном Б ионов сильно зависит от условий титрования, в частности от характера среды. Примерные кривые титрования магния трилоном Б при различных значениях  $pH$  представлены на рис. 19.

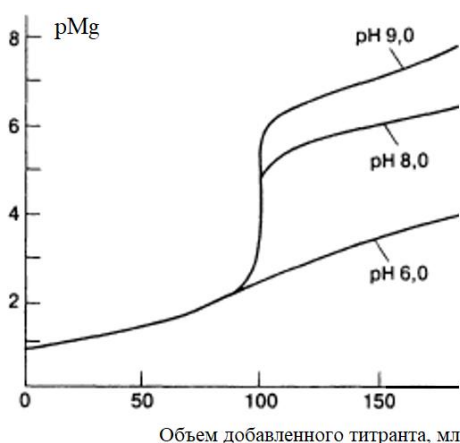


Рисунок 19 – Кривая титрования хлорида магния трилоном Б при различных значениях  $pH$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Титр раствора ЭДТА по оксиду кальция равен  $0,000560 \text{ г/см}^3$ . Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора.
2. Какую навеску динатриевой соли ЭДТА нужно взять для приготовления  $200 \text{ см}^3$  раствора с титром по стронцию, равным  $0,00080 \text{ г/см}^3$ ?
3. Какой массе магния соответствует  $1 \text{ см}^3$   $0,0500 \text{ Н}$  раствора ЭДТА?
4. Какой массе кобальта соответствует  $1 \text{ см}^3$   $0,0200 \text{ М}$  раствор ЭДТА?
5. Раствор ЭДТА приготовили растворением  $10,00 \text{ г}$  чистой этилендиаминтетрауксусной кислоты в небольшом объеме гидроксида натрия и разбавлением точно до  $500 \text{ см}^3$ . Рассчитайте для этого раствора молярную концентрацию, титр по кальцию,  $\text{мг/см}^3$  и титр по карбонату магния,  $\text{мг/см}^3$ .

6. Раствор ЭДТА приготовили растворением 4,45 г очищенного и высушенного дигидрата динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в подходящем объеме воды и разбавлением точно до 1 дм<sup>3</sup>. Рассчитайте молярность и нормальность полученного раствора, учитывая, что исходное вещество содержит 0,5 % влаги.

7. Концентрация рабочего раствора ЭДТА была установлена по раствору, содержащему в 1 дм<sup>3</sup> 25,00 двенадцативодного сульфата железа (III)-аммония. На титрование 10,00 см<sup>3</sup> этого раствора израсходовано 12,50 см<sup>3</sup> раствора ЭДТА. Рассчитайте для использованного раствора ЭДТА: а) молярную концентрацию; б) титр по оксиду железа (III); в) титр по оксиду кальция.

8. Рассчитать концентрацию магния в воде (в ммоль/дм<sup>3</sup>), если при титровании 200 см<sup>3</sup> воды ЭДТА при рН = 9,7 с хромогеном черным Т до синей окраски израсходовано 25,15 см<sup>3</sup> 0,01512 Н раствора.

9. Сколько граммов меди обнаружено в растворе, если на титрование этого раствора уходит 15,20 см<sup>3</sup> 0,0300 Н раствора ЭДТА в присутствии индикатора мурексида?

10. На титрование хлорида кальция при рН 9,3 в присутствии эриохрома черного Т израсходовано 25,20 см<sup>3</sup> 0,05 Н раствора ЭДТА. Рассчитать массу кальция в растворе.

11. На титрование при рН 2 раствора нитрата тория в присутствии пирокатехинового фиолетового израсходовано 15,20 см<sup>3</sup> 0,025 Н раствора ЭДТА. Рассчитайте массу тория в растворе.

12. Раствор хлорида кальция, рН которого доведен до 12, оттитрован 20,50 см<sup>3</sup> 0,045 Н раствора ЭДТА в присутствии мурексида. Рассчитайте массу кальция в растворе.

13. Рассчитайте массу алюминия в растворе по следующим данным: к раствору добавили 25,00 см<sup>3</sup> 0,040 Н раствора ЭДТА, избыток которого был оттитрован 5,00 см<sup>3</sup> 0,035 Н раствора сульфата цинка.

14. Исследуемый раствор хлорида никеля разбавлен до 250 см<sup>3</sup>. К 25,00 см<sup>3</sup> этого раствора добавлено 15,00 см<sup>3</sup> 0,015 Н раствора ЭДТА, избыток которого оттитровали 5,60 см<sup>3</sup> 0,015 Н раствора сульфата магния. Рассчитайте массу никеля в исследуемом растворе.

15. Навеску хлорида магния, равную 0,3100 г, растворили в мерной колбе вместимостью 250 см<sup>3</sup>. На титрование 25,00 см<sup>3</sup> этого раствора израсходовали 10,35 см<sup>3</sup> 0,0250 М раствора ЭДТА. Рассчитайте в процентах массовую долю хлорида магния в исследуемом образце соли.

16. Навеску нитрата ртути (II), равную 0,6865 г, растворили в 250 см<sup>3</sup> воды. На титрование 25,00 см<sup>3</sup> этого раствора в присутствии индикатора эриохрома черного Т израсходовано 8,50 см<sup>3</sup> 0,022 М раствора ЭДТА. Рассчитайте (в процентах) массовую долю нитрата ртути (II) в исследуемом образце соли.

17. Молибдат-ион осадили в виде молибдата кальция. В осадке оттитровали кальций 0,0450 М раствором ЭДТА (пошло 12,50 см<sup>3</sup>). Рассчитайте массу молибдат-иона в растворе.

### Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите основные требования к реакциям, применяемым в методе комплексометрического титрования?
2. Какие факторы влияют на величину скачка титрования?
3. Почему в комплексометрическом титровании редко используют неорганические реагенты?
4. Назовите способы обнаружения конечной точки титрования.
5. Изложите сущность метода комплексонометрии.
6. Объясните сущность прямого, обратного, вытеснительного и косвенного приемов комплексонометрического титрования. В каких случаях применяется каждый из названных приемов?
7. Что такое металлохромные индикаторы?
8. Напишите уравнения равновесий в растворе металлохромного индикатора.
9. Назовите важнейшие металлохромные индикаторы. Каким требованиям они должны удовлетворять?
10. Как повысить селективность комплексонометрического титрования? Приведите примеры.
11. Приведите графическую формулу ЭДТА. Какова дентатность ЭДТА?
12. Какова стехиометрия комплексов ЭДТА? Приведите графическую формулу комплексов двух- и трехзарядных ионов металлов с ЭДТА.
13. Какие вещества пригодны для стандартизации раствора ЭДТА?
14. В каких условиях проводят титрование ионов кальция раствором ЭДТА?
15. Как проводят комплексонометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии?
16. Почему следует удалить аммонийные соли при титровании кальция в присутствии магния?
17. В каких условиях проводят титрование железа (III) раствором ЭДТА? Укажите состав комплекса железа с сульфосалициловой кислотой в условиях проведения титрования.
18. В каких условиях проводят титрование алюминия (III) раствором ЭДТА? Объясните необходимость обратного титрования. Почему реакцию алюминия (III) с ЭДТА проводят при нагревании?
19. Как проводят определение сульфат-иона с помощью ЭДТА? Как проводят определение сульфата в присутствии кальция и магния?

**Раздел 12**  
**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ.**  
**РЕДОКСИМЕТРИЯ**

**Вопросы для теоретической подготовки**

1. Сущность метода. Классификация редокс-методов.
2. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования. Требования, предъявляемые к реакциям.
3. Виды окислительно-восстановительного титрования (прямое, обратное, заместительное) и расчеты результатов титрования.
4. Расчет окислительно-восстановительного потенциала системы до точки эквивалентности.
5. Расчет окислительно-восстановительного потенциала системы после точки эквивалентности.
6. Расчет окислительно-восстановительного потенциала системы в точке эквивалентности.
7. Обзор методов редоксиметрии.
8. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования. Классификация индикаторов.
9. Окислительно-восстановительные индикаторы (обратимые и необратимые), интервал изменения окраски индикатора. Примеры окислительно-восстановительных индикаторов, часто применяемых в анализе (дифениламин, фенантролиновая кислота, ферроин и др.).
10. Кривые окислительно-восстановительного титрования: расчет, построение, анализ. Выбор индикатора на основании анализа кривой титрования.
11. Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования, их происхождение, расчет, устранение.
12. Перманганатометрия. Иодометрия. Броматометрия. Хроматометрия. Особенности методов. Условия титрования.
13. Особенности приготовления и стандартизации рабочих растворов.
14. Задачи, решаемые методами редоксидиметрии.



## Расчетные формулы раздела

Таблица 13 – Расчетные формулы, используемые в редоксиметрическом титровании

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
11.1	Константа равновесия окислительно-восстановительного процесса	$K_{\text{равн.}} = 10^{\frac{(E_{\text{ок-ля}}^0 - E_{\text{в-ля}}^0) \cdot n_1 \cdot n_2}{0,059}}$ <p style="text-align: center;">или</p> $\lg K_{\text{равн.}}^0 = \frac{E_2^0 - E_1^0}{0,059} n_1 \cdot n_2$	$f$ – степень оттитровки при использовании заданного индикатора; $\Delta$ – индикаторная ошибка, %; $E_{\text{Ind}}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал индикатора (потенциал перехода окраски), В; $E_{\text{ок-ля}}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал окислителя, В; $E_{\text{в-ля}}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя, В; $n$ – количество принятых или отданных в полуреакции электронов
11.2	Степень оттитровки при использовании заданного индикатора [2]	$f = \frac{1 + 10^{\frac{E_{\text{Ind}}^0 - E_{\text{ок-ля}}^0}{0,059}}}{1 + 10^{\frac{E_{\text{в-ля}}^0 - E_{\text{Ind}}^0}{0,059}}}$	

### Примеры выполнения типовых заданий

**1.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности при титровании  $\text{Fe}^{2+}$  раствором  $\text{Ce}^{4+}$  в среде 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и погрешность титрования, если используют индикаторы с потенциалом перехода окраски 1,60 В и 1,0 В.

*Дано:*  $E_{\text{Ind 1}}^0 = 1,60 \text{ В}$      $E_{\text{Ind 2}}^0 = 1,0 \text{ В}$

*Найти:*  $E_{\text{ТЭ}} = ?$      $\Delta(\text{Ind}_1) = ?$      $\Delta(\text{Ind}_2) = ?$

*Решение:*

Составим схему титрования (рис 20) и запишем уравнения реакций (для окислительно-восстановительных процессов для расстановки коэффициентов удобно использовать метод полуреакций). Выпишем из справочника [5; 9; 10] стандартные окислительно-восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя.

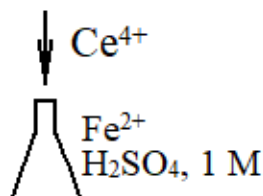
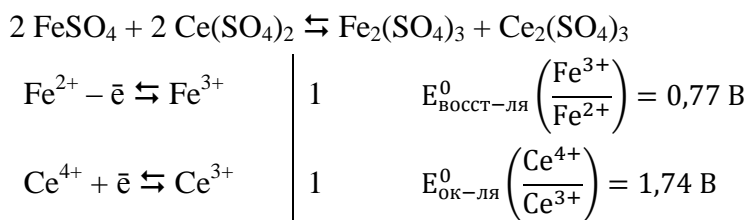


Рисунок 20 – Схема титрования по условию задачи 1



По уравнению (6.2) рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности:

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{1 \cdot 1,74 + 1 \cdot 0,77}{1 + 1} = 1,255 \text{ В.}$$

При использовании индикатора с  $E_{\text{Ind}}^0 = 1,60 \text{ В}$  степень оттитрованности достигнет согласно уравнению (4.2) величины

$$f = \frac{1 + 10^{(E_{\text{Ind}}^0 - E_{\text{ок-ля}}^0)/0,059}}{1 + 10^{(E_{\text{восст-ля}}^0 - E_{\text{Ind}}^0)/0,059}} = \frac{1 + 10^{(1,6 - 1,74)/0,059}}{1 + 10^{(0,77 - 1,6)/0,059}} = 1,0042$$

По формуле (10.6) рассчитаем индикаторную погрешность с предложенным индикатором:

$$\Delta = (1 - f) \cdot 100 \% = (1 - 1,0042) \cdot 100 \% = 0,42 \%.$$

Следовательно, в присутствии индикатора система будет перетитрована (погрешность положительная,  $f > E_{\text{ТЭ}}$ ) на 0,042 %, то есть результат титрования будет завышен на 0,42 %.

При использовании индикатора с  $E_{\text{Ind}}^0 = 1,0 \text{ В}$  степень оттитрованности достигнет согласно уравнению (11.2) величины

$$f = \frac{1 + 10^{(E_{\text{Ind}}^0 - E_{\text{ок-ля}}^0)/0,059}}{1 + 10^{(E_{\text{восст-ля}}^0 - E_{\text{Ind}}^0)/0,059}} = \frac{1 + 10^{(1,0 - 1,74)/0,059}}{1 + 10^{(0,77 - 1,0)/0,059}} = 0,9999 \text{ В.}$$

По формуле (10.6) рассчитаем индикаторную погрешность со вторым индикатором:

$$\Delta = (f - 1) \cdot 100 \% = (0,9999 - 1) \cdot 100 \% = -0,01 \%.$$

Следовательно, при отрицательной ошибке результат титрования будет занижен на 0,01 % (система недотитрована).

По значениям индикаторных погрешностей [1] можно сделать вывод, что более точное титрование реализуется с индикатором, потенциал перехода которого составляет 1,0 В.

**2.** Рассчитайте область скачка редокс-потенциала и его значение в точке эквивалентности при титровании  $100 \text{ см}^3$  0,1 Н раствора  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$  раствором титранта  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  той же концентрации (окисление протекает до уранил-сульфата). Разбавлением раствора в процессе титрования пренебречь. Концентрацию ионов водорода принять равной 1 моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитать константу равновесия реакции. Вычислите погрешность титрования, если титрование заканчивается при редокс-потенциале, равном 1,06 В (индикатор – фенантролин).

Дано:  $E_{\text{Ind}}^0 = 1,06 \text{ В}$

Найти:  $E_{\text{ТЭ}} = ?$      $E_{\text{начало скачка}} = ?$      $E_{\text{конец скачка}} = ?$      $\Delta(\text{Ind}) = ?$

Решение:

Составим схему титрования (рис. 21) и запишем уравнения реакций. Выпишем из справочника [5; 9; 10] стандартные окислительно-восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя.

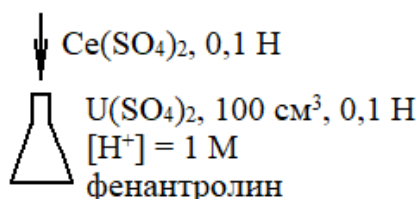
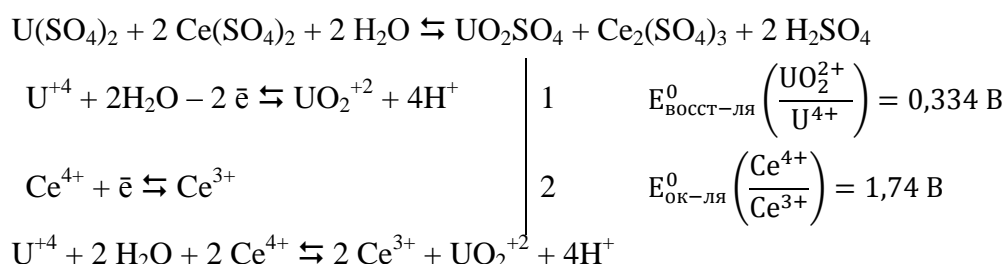
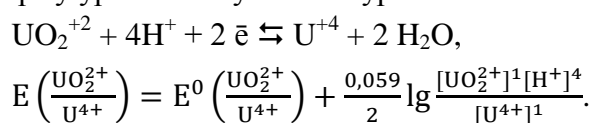


Рисунок 21 – Схема титрования по условию задачи 2



До наступления точки эквивалентности (система недотитрована) рассчитываем окислительно-восстановительный потенциал системы по уравнению Нернста (7.1) для редокс-пары определяемого вещества. Перепишем полуреакцию, переместив окисленную форму урана в левую часть уравнения:



Начало скачка титрования соответствует 99,9 % оттитровки определяемого вещества (раствор недотитрован на 0,1 %), то есть отношение окисленной и восстановленной форм урана  $\frac{[\text{UO}_2^{2+}]}{[\text{U}^{4+}]}$  равно  $\frac{99,9}{0,1}$ .

Подставим значения в уравнение Нернста и решим полученное уравнение:

$$\begin{array}{l}
 E \left( \frac{\text{UO}_2^{2+}}{\text{U}^{4+}} \right) = E^0 \left( \frac{\text{UO}_2^{2+}}{\text{U}^{4+}} \right) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{UO}_2^{2+}]^1 [\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]^1} = \\
 E \left( \frac{\text{UO}_2^{2+}}{\text{U}^{4+}} \right) = 0,334 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{99,9 \cdot 1^4}{0,1} = 0,42 \text{ В}.
 \end{array}$$

В точке эквивалентности, то есть при добавлении стехиометрически необходимого по реакции раствора титранта расчет ведется по формуле (7.2):

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{2 \cdot 0,334 + 1 \cdot 1,44}{2 + 1} = 0,70 \text{ В}.$$

После точки эквивалентности потенциал системы рассчитывается по формуле Нернста для редокс-пары титранта  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ .

Конец скачка титрования соответствует 100,1 % оттитровки определяемого вещества (раствор перетитрован на 0,1 %: 100 % титранта  $\text{Ce}^{4+}$  превратилось в  $\text{Ce}^{3+}$  и избыточно добавлено 0,1 %  $\text{Ce}^{4+}$ ), то есть отношение окисленной и восстановленной форм церия  $\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$  равно  $\frac{0,1}{100}$ .

По уравнению Нернста (6.1) [4, с. 72] для системы титранта рассчитаем редокс-потенциал в точке конца титрования:

$$E\left(\frac{\text{Ce}^{4+}}{\text{Ce}^{3+}}\right) = E^0\left(\frac{\text{Ce}^{4+}}{\text{Ce}^{3+}}\right) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]^1}{[\text{Ce}^{3+}]^1} = 1,44 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1}{100} = 1,26 \text{ В.}$$

Таким образом, скачок редокс-потенциала на кривой титрования составляет от 1,26 до 0,42 с точкой перегиба (точкой эквивалентности) 0,70 В.

Условно можем изобразить кривую титрования для данного процесса в координатах «окислительно-восстановительный потенциал системы – объем добавленного титранта» (рис. 22). На этой же кривой отметим точку перехода окраски заявленного в условии индикатора феноантролина ( $E = 1,06 \text{ В}$ ).

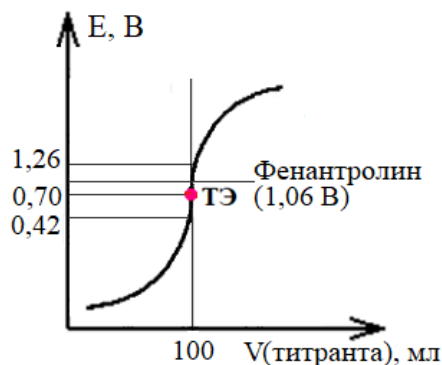


Рисунок 22 – Кривая титрования по условию задачи 2

Принцип расчетов для построения кривой титрования в методах редоксиметрии аналогичен решению данной задачи – нахождение окислительно-восстановительных потенциалов в различных точках титрования: в точке эквивалентности, в промежуточных точках титрования и точках начала и конца скачка титрования [1].

Константу равновесия реакции вычисляем по формуле (11.1):

$$\lg K_{\text{равн.}} = \frac{E_{\text{ок-ля}}^0 - E_{\text{в-ля}}^0}{0,059} \cdot n_1 \cdot n_2 = \frac{1,44 - 0,334}{0,059} \cdot 1 \cdot 2 = 37,5.$$

$$K_{\text{равн.}} = 10^{\lg K_{\text{равн.}}} = 10^{37} = 3,16 \cdot 10^{37}.$$

Большая величина  $K_{\text{равн}}$  говорит о том, что процесс идет практически необратимо и реакцию допустимо использовать в титриметрических определениях.

Для титрования может быть выбран редокс-индикатор, потенциал перехода окраски которого  $E_{\text{нд}}$  лежит в пределах скачка титрования (0,42–1,26 В). При этом индикаторная погрешность титрования должна быть меньше 0,1 % [2].

При использовании феноантролина титрование закончится при потенциале 1,06 В после наступления точки эквивалентности (0,70 В). Раствор будет перетитрован. Для расчета ошибки титрования рассчитаем степень оттитровки при использовании заданного индикатора (формула (10.2)) и индикаторную ошибку (формула (11.2)):

$$f = \frac{1 + 10^{(E_{\text{нд}}^0 - E_{\text{ок-ля}}^0)/0,059}}{1 + 10^{(E_{\text{в-ля}}^0 - E_{\text{нд}}^0)/0,059}} = \frac{1 + 10^{(1,06 - 1,44)/0,059}}{1 + 10^{(0,334 - 1,06)/0,059}} = 1,00003.$$

$$\Delta = (f - 1) \cdot 100 \% = (1,00003 - 1) \cdot 100 \% = 0,003 \%.$$

Судя по незначительной индикаторной погрешности, титрование с феноантролином будет достаточно точным.

3. Навеску сплава, содержащего свинец массой 0,3126 г, растворили в азотной кислоте. Осадили свинец в виде хромата. Затем хромат свинца (II) растворили в кислоте и добавили избыток иодида калия, выделившийся йод оттитровали 0,1012 Н раствором тиосульфата натрия, затратив 15,75 мл титранта. Вычислите массовую долю (%) свинца в сплаве.

Дано:  $m(\text{сплава}) = 0,3126 \text{ г}$

$C_N(1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1012 \text{ моль/л}$      $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 15,75 \text{ мл}$

Найти:  $\omega(\text{Pb}) = ?$

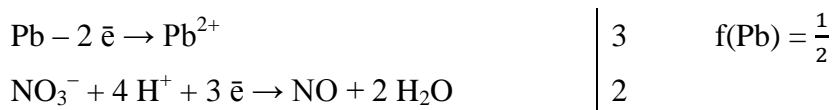
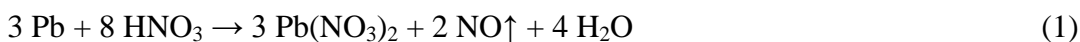
Решение:

В задаче описан вариант реверсивного титрования (по заместителю) и метод отдельных навесок.

Запишем уравнения реакций, по полуреакциям определим факторы эквивалентности веществ, участвующих в процессе титрования:

1. Переведение навески сплава в раствор.

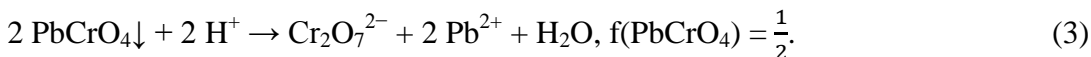
Рационально использовать разбавленную азотную кислоту, так как соляная и серная кислоты будут пассивировать свинец, образуя малорастворимые соли. Уксусная же кислота реагирует со свинцом очень медленно. Большого избытка азотной кислоты следует избегать, так как это увеличит растворимость осадка хромата свинца и, следовательно, потери осадка и погрешность определения.



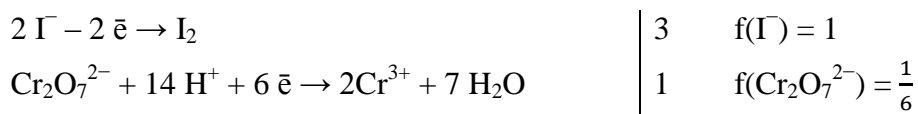
2. Осаждение свинца в виде хромата с последующим отделением осадка:



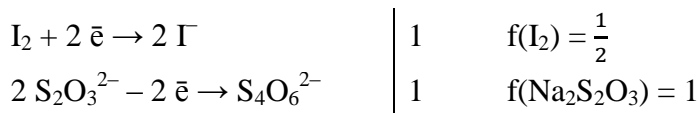
3. Растворение хромата свинца в кислоте:



4. Взаимодействие дихромат-ионов с иодидом (образование «заместителя»):



5. Оттитровка «заместителя»:



По уравнениям реакции видно, что йод является заместителем определяемого вещества – свинца, причем по закону эквивалентов их количества вещества эквивалентов равны. Кроме того, эквивалентны друг другу и количества эквивалентов титранта и титруемого йода. Можем записать равенство количеств вещества эквивалентов всех участников процессов и решить задачу по закону эквивалентов. Но, учитывая длинную, многоступенчатую «цепочку превращений» и сложность определения и

соотнесения друг с другом факторов эквивалентности веществ в начале «цепочки», можно решить задачу, перейдя на количество вещества и постепенно двигаясь по системе химических уравнений:

$$v(1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C_N(1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \\ = 0,1012 \text{ моль/л} \cdot 1 \cdot 0,01575 \text{ л} = 0,0015939 \text{ моль} = 1,5939 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = v(1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,5939 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$\text{По уравнению (5): } v(\text{I}_2) = \frac{1}{2} v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 7,9695 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

$$\text{По уравнению (4): } v(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{3} v(\text{I}_2) = 2,6565 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

$$\text{По уравнению (3): } v(\text{PbCrO}_4) = 2 v(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 5,313 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

$$\text{По уравнению (2): } v(\text{Pb}^{2+}) = v(\text{PbCrO}_4) = 5,313 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

$$\text{По уравнению (1): } v(\text{Pb}) = v(\text{Pb}^{2+}) = 5,313 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Рассчитаем массу и массовую долю свинца в сплаве:

$$m(\text{Pb}) = M \cdot v = 207,2 \text{ г/моль} \cdot 5,313 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 0,11008 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb})}{m(\text{сплава})} = \frac{0,11008 \text{ г}}{0,3126 \text{ г}} = 0,35216 \quad (35,216 \%).$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Приведите полуреакцию и рассчитайте молярную массу эквивалента для веществ, участвующих в следующих превращениях:

- а)  $\text{HNO}_3$  ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$ );
- б)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (в реакции с  $\text{KI}$ );
- в)  $\text{KMnO}_4$  (в кислой среде);
- г)  $\text{KMnO}_4$  (в щелочной среде);
- д)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (в кислой среде);
- е)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (до тетрагидрат-анионов);
- ж)  $\text{CuCl}_2$  (при йодометрическом определении);
- з)  $\text{I}_2$  (до гипоиодит-анионов);
- и)  $\text{I}_2$  (до иодид-анионов);
- к)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (в перманганатометрии).

2. Сколько требуется перманганата калия, содержащего 96,27 % чистого вещества, чтобы получить 12 дм<sup>3</sup> 0,1 Н раствора?

3. Сколько требуется перманганата калия чистотой 98,27 % для приготовления 1 дм<sup>3</sup> раствора с титром перманганата по железу (II), равным 0,01000 г/см<sup>3</sup>?

4. Сколько нужно 4,4 %-ного раствора перманганата калия, чтобы после разбавления до 4 дм<sup>3</sup> получить 0,01 Н раствора?

5. Сколько нужно прибавить воды к 4,25 см<sup>3</sup> 0,1 Н раствора перманганата калия с поправочным коэффициентом 1,039, чтобы получить точно 0,1000 Н раствор?

6. Сколько требуется пентагидрата тиосульфата натрия, чтобы получить 5 дм<sup>3</sup> раствора с титром тиосульфат-иона 0,01000 г/см<sup>3</sup>?

7. Рассчитайте массу йода (в граммах), чтобы получить 16 дм<sup>3</sup> точно 0,05 Н раствора?

8. Навеску магнетита в 1 г, содержащего 72,36 % железа, растворили в кислоте. До какого объема нужно разбавить полученный раствор, чтобы на титрование ионов, восстановленных до железа (II), в 25 см<sup>3</sup> этого раствора затрачивалось не более 15 см<sup>3</sup> 0,0335 Н раствора перманганата калия?

9. Навеску минерала сидерита в 0,9938 г растворили и довели в мерной колбе на 200 см<sup>3</sup>. На титрование ионов железа, восстановленных до железа (II), из 50 см<sup>3</sup> этого раствора затрачивается 20,5 мл раствора перманганата калия с титром по железу 0,05851 г/см<sup>3</sup>. Определить массовую долю железа в минерале.

10. Навеска образца щавелевой кислоты в 2,000 г растворена в 300 см<sup>3</sup> раствора. На титрование 25 см<sup>3</sup> этого раствора затрачено 24,50 см<sup>3</sup> 0,1064 Н раствора перманганата калия. Сколько процентов дигидрата щавелевой кислоты содержится в образце?

11. Какой объем 0,1525 Н раствора перманганата калия потребуется для титрования из навески 5,025 г сплава, содержащего 5 % железа?

12. Сколько процентов оксалата железа (II) содержит образец, если навеска его равна 0,2596 г, а на окисление его затрачивается 44,77 см<sup>3</sup> 0,1 Н раствора перманганата калия с поправочным коэффициентом 1,156?

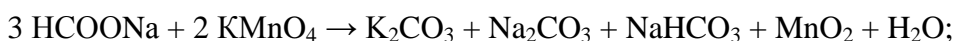
13. Сколько процентов сурьмы содержит сплав, если навеска его в 1,0000 г после растворения оттитрована 42,50 мл раствора перманганата калия с титром по сурьме 0,006124 г/мл?

14. Для определения массовой доли изопропанола в техническом продукте навеску его в 1,50 г обработали 50 мл 1 Н раствора дихромата калия в серноокислом растворе в течение 30 минут. Затем объем раствора довели до 500 см<sup>3</sup>, отобрали 25,00 см<sup>3</sup> и определили в нем йодометрически избыток дихромата калия: прибавили избыток иодида калия, выдержали 10 минут, выделившийся йод оттитровали 0,1000 Н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. На титрование израсходовано 12,45 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата. При взаимодействии изопропанола с дихроматом спирт окисляется до ацетона. Определить массовую долю изопропанола и дать заключение, соответствует ли ГОСТу этот продукт, если по ГОСТу содержание спирта должно быть не менее 99,0 %.

15. Для определения примеси этанола в эфире его отогнали из навески эфира в 3,500 г. Полученный дистиллят обработали 10,00 см<sup>3</sup> 0,2000 Н раствора дихромата калия в серноокислой среде при нагревании. После охлаждения и разбавления водой к раствору добавили 5 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора иодида калия, выделившийся йод оттитровали 0,1 Н раствором тиосульфата натрия, на титрование затрачено 14,85 см<sup>3</sup>. Определить массовую долю этанола. При взаимодействии этанола с дихроматом он окисляется до уксусной кислоты.

16. Навеску триоксида хрома в 0,0921 г растворили, обработали иодидом калия, и выделившийся йод оттитровали 23,75 мл раствора тиосульфата натрия с титром 0,01354 г/мл. Определите в процентах содержание триоксида хрома в образце.

17. Синтетическая уксусная кислота в виде примеси может содержать до 0,4 % муравьиной кислоты, определяемой йодометрически по следующей схеме (в слабощелочной среде):



Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Для анализа отбирают 50 см<sup>3</sup> 99 %-ной уксусной кислоты ( $\rho = 1,055$  г/мл), отгоняют из нее ацетальдегид, остаток разбавляют в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup>. К 100 см<sup>3</sup> приготовленного раствора прибавляют 50 см<sup>3</sup> 0,1 Н раствора перманганата калия, выдерживают смесь в темном месте 30 мин. Затем добавляют 0,5 г йодида калия, 50 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 1). На титрование выделившегося йода израсходовано 22,85 см<sup>3</sup> 0,1020 Н раствора тиосульфата натрия. Сделать заключение, соответствует ли данный образец техническим условиям на уксусную кислоту.

18. Для анализа стали на содержание хрома навеску в 1,017 г растворили и окислили. На восстановление получившейся хромовой кислоты взяли 40,00 см<sup>3</sup> раствора соли Мора. На титрование избытка восстановителя израсходовали 5,02 см<sup>3</sup> 0,02394 Н раствора перманганата калия. 10,00 см<sup>3</sup> раствора соли Мора эквивалентны 9,63 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия. Определить массовую долю хрома в образце.

19. Для определения массовой доли основного вещества в техническом феноле навеску в 1,0040 г растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят до метки водой, тщательно перемешивают; 10,00 см<sup>3</sup> пробы переносят в конус с притертой пробкой, прибавляют 5 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, 50,00 см<sup>3</sup> 0,1054 Н бромид-броматной смеси, выдерживают, периодически перемешивая в течение 15 минут, для полного завершения реакции:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH} + 3 \text{HBr}$ . Далее прибавляют 2 г йодида калия, выдерживают еще 5 минут, и выделившийся йод титруют 0,1000 Н раствором тиосульфата натрия. На титрование йода затрачено 40,57 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата. Вычислите массовую долю фенола в техническом продукте.

20. Навеску фенола в 2,456 г растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора гидроксида натрия, доводят до метки водой, тщательно перемешивают. Отбирают 10 см<sup>3</sup> анализируемого раствора в конус с притертой пробкой, прибавляют еще 2 см<sup>3</sup> 10 %-ного гидроксида натрия, нагревают при 50°C, вводят 45,00 см<sup>3</sup> 0,1000 Н раствора йода и выдерживают при 60°C до полного завершения реакции. Реакционную смесь затем подкисляют 5 %-ной соляной кислотой и непрореагировавший йод титруют 17,65 см<sup>3</sup> 0,09906 Н раствора тиосульфата натрия. Определить массовую долю фенола в образце.

21. Для определения водного числа, показывающего, сколько миллиграммов йода присоединяется к 1 г масла, навеску подсолнечного масла в 0,1335 г растворили в спирте и смешали с 25,00 см<sup>3</sup> рабочего раствора йода. На титрование остатка йода израсходовали 7,30 см<sup>3</sup> 0,1 Н тиосульфата натрия. 25,00 см<sup>3</sup> раствора йода реагируют с 20,90 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата. Вычислить водное число образца.



22. Для определения содержания глюкозы в препарате к навеске в 10,05 мг добавили избыток раствора йодной кислоты, а после завершения реакции  $C_6H_{12}O_6 + 5 HIO_4 \rightarrow C_6H_{12}O_5 + 5 HIO_3 + 5 HCOOH$  раствор нейтрализовали гидрокарбонатом натрия, добавили избыток ортоарсенита натрия. После завершения реакции  $HIO_4 + Na_3AsO_3 + NaHCO_3 \rightarrow NaIO_3 + Na_3AsO_4 + CO_2 + H_2O$  на титрование остатка арсенита затратили  $9,64 \text{ см}^3$   $0,0510 \text{ Н}$  раствора иода. Для определения количества добавленных йодной кислоты и ортоарсенита провели холостой опыт с такими же объемами растворов, но без образца препарата. При этом затрачено  $2,72 \text{ см}^3$  того же раствора йода. Вычислить массовую долю глюкозы в препарате.

### Вопросы для самоконтроля

1. Чем определяется величина скачка на кривой титрования? Приведите примеры приемов увеличения скачка титрования.
2. В каких случаях кривая титрования симметрична, а в каких асимметрична относительно точки эквивалентности?
3. Приведите примеры индикаторов, специфически реагирующих с одной из форм окислительно-восстановительной пары.
4. Приведите примеры окислительно-восстановительных индикаторов. Напишите уравнение для интервала потенциалов перехода окраски такого индикатора.
5. Как вычислить индикаторную погрешность титрования в методе окислительно-восстановительного титрования?
6. Что называется катализатором? Какова роль катализатора в реакции? Приведите примеры гомогенных каталитических реакций. Приведите примеры автокаталитических реакций.
7. Напишите реакции, протекающие при применении:
  - а) пероксида водорода в щелочной и кислой средах (окисление);
  - б) персульфата аммония.
8. Что используют в качестве катализатора в методах редоксиметрии?
9. Охарактеризуйте окислительно-восстановительную способность пары йод – иодид-ион.
10. Назовите первичные стандарты, применяемые для установления концентрации тиосульфата натрия.
11. Назовите индикаторы, применяемые в йодометрии.
12. Как получить и очистить молекулярный и кристаллический йод? Как приготовить раствор йода заданной концентрации? Как установить концентрацию раствора йода?
13. Как изменяется концентрация тиосульфата натрия во времени? Напишите реакции. Зачем при приготовлении раствора тиосульфата натрия прибавляют карбонат натрия?
14. Почему при использовании дихромата калия концентрацию тиосульфата натрия устанавливают косвенным методом? Является ли это необходимым при использовании других стандартных веществ?
15. Чем ограничена возможность проведения реакции тиосульфата с йодом в кислой и щелочной средах?

16. Опишите прямые и косвенные методы в йодометрии и дайте обоснование выбора того или иного метода.
17. Почему крахмал прибавляют в самом конце титрования?
18. Почему определение меди проводят в слабокислой среде? Почему необходим большой избыток иодида калия? Почему при определении меди в латуни необходимо после растворения полностью удалить азотную кислоту? Назовите другие источники погрешностей.
19. Укажите условия йодометрического определения мышьяка (III) и мышьяка (V). Охарактеризуйте окислительно-восстановительную систему мышьяк (III) – мышьяк (V). Почему определение мышьяка (III) следует проводить в буферном растворе? Как выбирают необходимое значение pH? Из каких компонентов создают буферную смесь? Ответ обосновать.
20. Укажите условия йодометрического определения:
- сульфидов и сульфатов;
  - нитритов;
  - железа (III);
  - пероксида водорода;
  - свободных брома и хлора;
  - хрома (VI) и хрома (III).
21. Назовите первичные стандарты, применяемые для установления концентрации перманганата калия.
22. Какими химическими реакциями, протекающими в растворе, обуславливается изменение концентрации перманганата калия?
23. Напишите схему взаимодействия перманганат-иона с оксалат-ионом.
24. Какие восстановители применяют для предварительного восстановления железа (II)? Напишите реакции.
25. Укажите условия перманганатометрического определения:
- пероксида водорода;
  - нитрит-иона;
  - диоксида марганца;
  - иона кальция;
  - марганца (II).
26. Укажите условия дихроматометрического определения железа (II) и железа (III).
27. Назовите стандартные вещества и индикаторы, применяемые в броматометрии.
28. Почему титрование раствором бромата проводят в кислой среде?

## Раздел 13

### ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. СЕДИМЕТРИЯ

#### Вопросы для теоретической подготовки

1. Реакции осаждения-растворения.
2. Способы выражения растворимости осадка. Произведение растворимости. Расчет растворимости осадков.
3. Расчет условий осаждения, растворения и превращения осадков.
4. Требования, предъявляемые к реакциям в методе осадительного титрования.
5. Сущность и задачи осадительного титрования.
6. Особенности приготовления и стандартизации рабочих растворов.
7. Способы фиксирования точки эквивалентности.
8. Индикаторы метода осадительного титрования: осадительные, металлохромные, адсорбционные. Условия применения и выбор адсорбционных индикаторов.
9. Виды осадительного титрования (прямое, обратное).
10. Кривые осадительного титрования, их анализ. Влияние различных факторов на скачок титрования (концентрация растворов реагентов, растворимость осадка и др.).
11. Расчет и построение кривой осадительного титрования прямым методом.
12. Классификация методов по природе реагента, взаимодействующего с определяемыми веществами (аргентометрия, тиоцианатометрия, меркурометрия, гексацианоферратометрия, сульфатометрия, бариметрия).
13. *Аргентометрическое титрование.* Сущность метода. Титрант, его приготовление, стандартизация. Разновидности методов аргентометрии (методы Гей-Люссака, Мора, Фаянса–Фишера–Ходакова, Фольгарда). Применение аргентометрии.
14. *Тиоцианатометрическое титрование.* Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Индикатор метода. Применение тиоцианатометрического титрования.
15. *Меркурометрическое титрование.* Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Индикаторы метода. Применение меркурометрии.
16. *Гексацианоферратометрическое титрование.* Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Применение гексацианоферратометрии.
17. *Сульфатометрическое титрование.* Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Индикаторы метода. Способ проведения титрования. Применение сульфатометрии.
18. Ошибки осадительного титрования. Их происхождение, расчет, устранение.

### Примеры выполнения типовых заданий

1. Вычислите  $pBr$  и  $pAg$  при титровании 100 мл 0,1 Н раствора  $KBr$  0,1 Н раствором  $AgNO_3$ : а) в точке эквивалентности; б) если добавлено 99 мл титранта; в) 101 мл титранта. ( $PP(AgBr) = 7,7 \cdot 10^{-13}$ ).

Найти:  $pBr = ?$       $pAg = ?$

Решение:

Составим схему титрования (рис. 23) и запишем уравнения реакций.

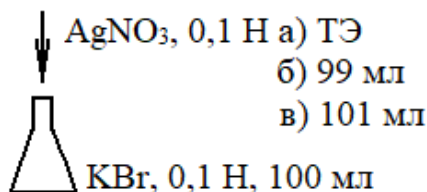
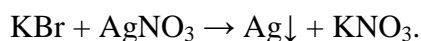


Рисунок 23 – Схема титрования по условию задачи 1



В растворе над осадком в любой момент титрования имеются ионы  $Ag^+$  и  $Br^-$ . Раствор над осадком является насыщенным, поэтому, зная  $PP$  образующейся соли  $AgBr$  и концентрацию реагирующих веществ, можно вычислить изменения концентраций ионов  $Ag^+$  и  $Br^-$  в различные моменты титрования.

1. В точке эквивалентности, т. е. при добавлении стехиометрически необходимого по реакции титранта (100 мл), ионы серебра и бромид-анионы поступают только при растворении (диссоциации) бромида серебра в его насыщенном растворе (растворе над осадком). Расчет ведется по формуле (8.4) (по условию не требуется учитывать ионную силу раствора):

$$S(A_aB_b) = \sqrt[a+b]{\frac{PP(A_aB_b)}{a^a \cdot b^b}}.$$

Учитывая, что фактор эквивалентности ионов  $Ag^+$  и  $Br^-$  равен 1,  $C_M = C_N$ .

$$[Ag^+] = [Br^-] = \sqrt[1+1]{\frac{PP(AgBr)}{1^1 \cdot 1^1}} = \sqrt{PP(AgBr)} = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

$$pAg = pBr = -\lg[Ag^+] = -\lg[Br^-] = -\lg(8,7 \cdot 10^{-7}) = 6,1.$$

2. В промежуточной точке титрования (добавлено 99 мл титранта, система недотитрована) по отношению к осадку в системе присутствует избыток сильного электролита, содержащего одноименный с осадком ион  $Br^-$ . Расчет ведется по формуле (8.3):

$$S(A_aB_b) = \frac{1}{a} \cdot \sqrt[a]{\frac{PP(A_aB_b)}{[B]_{изб.}^b}},$$

причем с растворимостью бромида серебра совпадет концентрация ионов серебра, так как именно они поступают в раствор из осадка. Подавляющее большинство бромид-ионов в растворе из недотитрованного сильного электролита – бромида калия.

Рассчитаем остаточное содержание бромид-ионов в растворе.

Раствор недотитрован на 1 мл относительно объема титранта в точке эквивалентности, т. е. избыток бромид-ионов составляет 1 мл ( $V_0$ ) в пересчете на 0,1 Н ( $C_{N_0}$ ) раствора в общем объеме раствора 199 мл ( $V_1$ ).

Применив основное уравнение титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ), получаем:

$$[\text{Br}^-] = C_N(\text{Br}^-) = \frac{C_{N0}(\text{Br}^-) \cdot V_0}{V_{\text{АЛИКВ.}} + V_{\text{ТИТР.}}} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ мл}}{100 \text{ мл} + 99 \text{ мл}} = 5,025 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Ag}^+] = S(\text{AgBr}) = \frac{1}{1} \cdot \frac{1}{\sqrt{[\text{Br}^-]_{\text{изб.}}^2}} \sqrt{\text{ПП}(\text{AgBr})} = \frac{\text{ПП}(\text{AgBr})}{[\text{Br}^-]} = \frac{7,7 \cdot 10^{-13}}{5,025 \cdot 10^{-4}} = 1,532 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

$$p\text{Br} = -\lg[\text{Br}^-] = -\lg(5,025 \cdot 10^{-4}) = 3,299.$$

$$p\text{Ag} = -\lg[\text{Ag}^+] = -\lg(1,532 \cdot 10^{-9}) = 8,815.$$

3. В промежуточной точке титрования (добавлено 101 мл титранта, система перетитрована) по отношению к осадку в системе присутствует избыток сильного электролита, содержащего одноименный с осадком ион  $\text{Ag}^+$ . Расчет ведется по формуле (8.4):

$$S(\text{A}_a\text{B}_b) = \frac{1}{b} \cdot \sqrt[b]{\frac{\text{ПП}(\text{A}_a\text{B}_b)}{[\text{A}]^a_{\text{изб.}}}},$$

причем с растворимостью бромида серебра совпадает концентрация бромид-ионов, так как именно они поступают в раствор из осадка. Подавляюще большинство ионов серебра в растворе из избыточно добавленного сильного электролита – нитрата серебра.

Рассчитаем избыточное содержание ионов серебра в растворе.

Раствор перетитрован на 1 мл относительно объема титранта в точке эквивалентности, то есть избыток нитрата серебра составляет 1 мл ( $C_{N0}$ ) в пересчете на 0,1 Н ( $V_0$ ) раствор в общем объеме раствора 201 мл ( $V_1$ ).

Применив основное уравнение титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ), получаем:

$$[\text{Ag}^+] = C_N(\text{Ag}^+) = \frac{C_{N0}(\text{Ag}^+) \cdot V_0}{V_{\text{АЛИКВ.}} + V_{\text{ТИТР.}}} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ мл}}{201 \text{ мл}} = 4,975 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Br}^-] = S(\text{AgBr}) = \frac{1}{1} \cdot \frac{1}{\sqrt{[\text{Ag}^+]_{\text{изб.}}^2}} \sqrt{\text{ПП}(\text{AgBr})} = \frac{\text{ПП}(\text{AgBr})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{7,7 \cdot 10^{-13}}{4,975 \cdot 10^{-4}} = 1,548 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

$$p\text{Br} = -\lg[\text{Br}^-] = -\lg(1,548 \cdot 10^{-9}) = 8,810.$$

$$p\text{Ag} = -\lg[\text{Ag}^+] = -\lg(4,975 \cdot 10^{-4}) = 3,303.$$

По рассчитанным точкам составим ориентировочный график зависимости силовых показателей ионов от объема добавленного титранта, то есть ориентировочную кривую титрования (рис. 24).

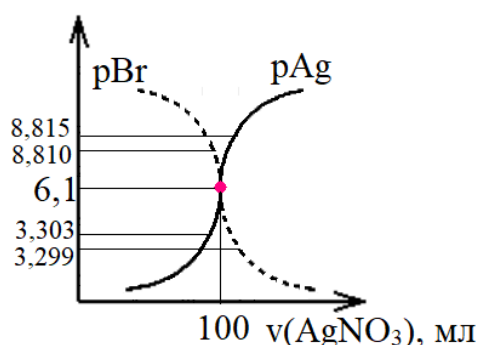


Рисунок 24 – Кривая титрования по условию задачи 1

Принцип расчетов для построения кривой титрования в методах седиметрии аналогичен решению данной задачи – нахождение концентрации и силовых показателей ионов в различных точках титрования: в точке эквивалентности, в промежуточных точках титрования и точках начала и конца скачка титрования.

2. Вычислите индикаторную погрешность (долю оставшихся неоттитрованных хлорид-ионов) при титровании аликвоты (10 мл) 0,1 М раствора KCl 0,1 М раствором AgNO<sub>3</sub> в присутствии 1 мл 0,25 М раствора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Будет ли титрование по указанной методике точным, если допустимая погрешность не должна превышать 0,02 %?

Дано: [KCl] = 0,1 моль/л V<sub>р-ра</sub>(KCl) = 10 мл [AgNO<sub>3</sub>] = 0,1 моль/л  
[K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>] = 0,25 моль/л V<sub>р-ра</sub>(K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) = 1 мл

Найти: Δ = ?

Решение:

Составим схему титрования (рис. 25) и запишем уравнения реакций.

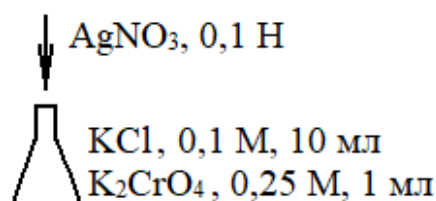
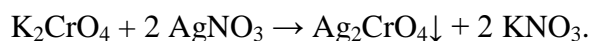
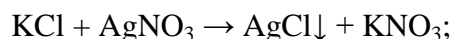


Рисунок 25 – Схема титрования по условию задачи 2



Рассчитаем, при каком значении концентрации хлорид-анионов начнется выпадение каждого из осадков.

Учитывая, что KCl и K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> – сильные электролиты, рассчитаем концентрации осаждаемых анионов:

[Cl<sup>-</sup>] = [KCl] = 0,1 моль/л, небольшим разбавлением за счет добавления к аликвоте 1 мл индикатора-реагента K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> можно пренебречь.

Хромат калия вносится в 10 мл хлорида калия, разбавляется примерно в 10 раз:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{K}_2\text{CrO}_4] = 0,025 \text{ моль/л.}$$

Запишем выражения и значения для ПР осадков:

$$\text{ПР} (\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

$$\text{ПР} (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,10 \cdot 10^{-12}.$$

Рассчитаем минимальную концентрацию ионов серебра, достаточную для выпадения каждого из осадков (проверим, действительно ли первым будет осаждаться белый хлорид):

$$[\text{Ag}^+]_{\text{Cl}^-} = \text{ПР} (\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} / 0,1 = 1,78 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{CrO}_4^{2-}} = \sqrt{\text{ПР} (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / [\text{CrO}_4^{2-}]} = \sqrt{1,10 \cdot 10^{-12} / 0,025} =$$

$$= 6,63 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, для начала выпадения осадка AgCl нужна меньшая концентрация ионов Cl<sup>-</sup>, и хлорид-анионы будут осаждаться первыми.

Рассчитаем концентрацию хлорид-анионов (остаточное содержание Cl<sup>-</sup>), при котором начинается осаждение хромата серебра:

Из выражения для произведения растворимости  $\text{AgCl}$ , зная концентрацию ионов серебра в момент начала осаждения хромата, выведем формулу и рассчитаем  $[\text{Cl}^-]$ :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\text{ПР}(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]_{\text{CrO}_4^{2-}}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{6,63 \cdot 10^{-6}} = 2,685 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, остаточная концентрация  $\text{Cl}^-$  в растворе в момент начала осаждения  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  превышает условное значение концентрации ионов при полном удалении их из смеси ( $10^{-6}$  моль/л). Следовательно, осаждение  $\text{Cl}^-$  считать полным нельзя.

Рассчитаем долю оставшихся неоттитрованных хлорид-ионов (индикаторную погрешность) по формуле (10.2):

$$\Delta = \left( \frac{[\text{неоттитр-го иона}]}{[\text{общее содержание иона}]} \right) \cdot 100 \%$$

$$\Delta = \left( \frac{2,685 \cdot 10^{-5}}{0,1} \right) \cdot 100 \% = 0,0002685 \%$$

Расчеты показывают, что индикаторная ошибка титрования мала, не превышает допустимую (0,02 %), следовательно, титрование хлорид-анионов в присутствии хромат-анионов можно считать точным.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько миллиграммов цианида калия находится в растворе, на титрование которого до появления исчезающей мути требуется  $26,05 \text{ см}^3$  раствора нитрата серебра с нормальностью  $0,1015 \text{ моль/дм}^3$ .

2. Определите массовую долю серебра в сплаве, если после растворения навески массой  $0,3000 \text{ г}$  в азотной кислоте на титрование полученного раствора израсходовано  $23,80 \text{ см}^3$   $0,1000 \text{ Н}$  раствора роданида аммония.

3. Сколько граммов хлорида калия содержится в  $250 \text{ см}^3$  раствора, если на титрование  $25,00 \text{ см}^3$  его затрачено  $34,00 \text{ см}^3$   $0,1050 \text{ Н}$  раствора нитрата серебра?

4. На титрование  $20,00 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ Н}$  раствора хлорида натрия ( $K = 0,9640$ ) израсходовано  $19,64 \text{ см}^3$  раствора нитрата серебра. Определите молярную концентрацию и титр раствора нитрата серебра.

5. Рассчитайте нормальную концентрацию нитрата ртути (II), если на титрование навески хлорида натрия массой  $0,0400 \text{ г}$  израсходовано  $25,00 \text{ см}^3$  этого раствора.

6. Сколько граммов дигидрата нитрата ртути (II) требуется для приготовления  $500 \text{ см}^3$   $0,025 \text{ Н}$  раствора?

7. В мерную колбу вместимостью  $500 \text{ см}^3$  поместили  $25,00 \text{ см}^3$  разбавленной хлороводородной кислоты и довели до метки дистиллированной водой. На титрование  $20 \text{ см}^3$  этого раствора израсходовано  $21,85 \text{ см}^3$   $0,1003 \text{ Н}$  раствора нитрата серебра. Сколько граммов хлороводорода содержится в  $1 \text{ дм}^3$  исследуемой кислоты?

8. Рассчитайте навеску поваренной соли с массовой долей хлорида натрия 40 %, которая необходима для приготовления  $1000 \text{ см}^3$   $0,1000 \text{ М}$  раствора.

9. Для полного осаждения хлорид-ионов из навески образца поваренной соли массой  $0,6325 \text{ г}$  потребовалось  $15,00 \text{ см}^3$   $1 \text{ М}$  раствора нитрата серебра. При этом образовалось  $1,7881 \text{ г}$  хлорида серебра. Рассчитайте массовую долю хлора в процентах.

10. К  $20 \text{ см}^3$  арсенита натрия с молярной концентрацией  $0,08 \text{ моль/дм}^3$  прилили  $80,0 \text{ см}^3$   $0,12 \text{ М}$  раствора нитрата серебра. Сколько миллиграммов мышьяка могло остаться в  $100 \text{ см}^3$  раствора после наступления равновесия?

11. Навеска химически чистого хлорида калия с массой  $1,2000 \text{ г}$  растворена в мерной колбе вместимостью  $250 \text{ см}^3$ . На титрование  $25 \text{ см}^3$  этого раствора расходуется  $19,50 \text{ см}^3$  раствора нитрата серебра. Определите молярную концентрацию и титр раствора нитрата серебра.

12. На титрование  $20,00 \text{ см}^3$  раствора хлорида натрия израсходовано  $25,00 \text{ см}^3$  раствора нитрата ртути (II);  $T(\text{NaCl}/\text{Cl}) = 0,00189 \text{ г/см}^3$ . Определите нормальность раствора нитрата ртути (II), его титр и поправочный коэффициент.

13. Навеску роданида калия массой  $4,856 \text{ г}$  растворили в мерной колбе вместимостью  $500 \text{ см}^3$ . На титрование  $25,00 \text{ см}^3$  этого раствора израсходовано  $24,95 \text{ см}^3$  раствора нитрата ртути (II). Определите нормальность, поправочный коэффициент и титр раствора нитрата ртути (II).

14. Сколько надо взять нитрата серебра для приготовления  $5 \text{ дм}^3$  раствора, чтобы  $1 \text{ см}^3$  полученного раствора соответствовал  $0,010 \text{ г}$  хлорида натрия?

15. К  $16,59 \text{ см}^3$  раствора соли бария прибавлен избыток серной кислоты. Получено  $0,2436 \text{ г}$  сульфата бария. Определите титр раствора бария.

16. Взяли навеску сплава массой  $0,8540 \text{ г}$ . После его растворения объем раствора довели до  $250 \text{ см}^3$ , а на титрование  $50,0 \text{ мл}$  этого раствора было израсходовано  $25,20 \text{ мл}$   $0,05 \text{ М}$  раствора роданида аммония. Определите массовую долю серебра в сплаве.

### Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите требования, предъявляемые к реакциям в осадительном титровании.

2. В каких случаях кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, а в каких асимметрична?

3. Чем определяется величина скачка титрования в методах седиметрии?

4. Объясните возможность титрования галогенидов при совместном присутствии.

5. Назовите способы обнаружения конечной точки осадительного титрования.

6. На чем основано применение адсорбционных индикаторов в методе осадительного титрования?

7. Как связана величина  $pK_a$  адсорбционного индикатора с интервалом  $pH$ , в котором возможно титрование с данным индикатором?



## Раздел 14 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### Вопросы для теоретической подготовки

1. Основы метода.
2. Основные понятия гравиметрического анализа.
3. Классификация методов гравиметрического анализа (метод осаждения, метод отгонки, метод выделения, термогравиметрический анализ).
4. Метод выделения. Общая характеристика.
5. Метод отгонки. Разновидности метода. Общая характеристика.
6. Термогравиметрический анализ. Общая характеристика.
7. Электрогравиметрический анализ. Общая характеристика. Значение напряжения при электролитическом выделении металлов.
8. Метод осаждения. Общая характеристика.
9. Основные этапы гравиметрического определения. Осаждаемая и гравиметрическая (весовая) формы; требования, предъявляемые к этим формам.
10. Требования к осадкам.
11. Понятие о природе образования осадков. Условия образования кристаллических и аморфных осадков.
12. Применение метода возникающих реагентов.
13. Требования, предъявляемые к осадителю, промывной жидкости.
14. Расчет величины навески.
15. Расчет количества осадителя.
16. Расчет объема промывной жидкости.
17. Обработка результатов гравиметрического анализа.
18. Примеры гравиметрических определений.
19. Вычисление процентного содержания определяемого компонента. Вывод формулы анализируемого соединения.

### Расчетные формулы раздела

Таблица 14 – Расчетные формулы, используемые в гравиметрии

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
13.1	Гравиметрический фактор пересчета (стехиометрический фактор)	$F = \frac{a \cdot M(\text{опред. комп.})}{b \cdot M(\text{гравиметр. формы})}$	a, b – количество вещества определяемого компонента и гравиметрической формы (стехиометрические коэффициенты) в схеме превращений, моль; M – молярная масса, г/моль

### Примеры выполнения типовых заданий

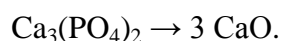
1. При определении содержания ортофосфата кальция в удобрении кальций выделили в виде оксалата кальция, осадок прокалили и взвесили в виде оксида кальция. Масса оксида кальция составила 0,2800 г при навеске удобрения 1,0000 г. Вычислите процентное содержание ортофосфата кальция в удобрении.

Дано:  $m(\text{навески}) = 1,0000 \text{ г}$      $m(\text{CaO}) = 0,2800 \text{ г}$

Найти:  $\omega(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = ?$

Решение:

Запишем схему превращения ортофосфата кальция в оксид кальция и уравняем ее по интересующему нас элементу, то есть по кальцию:



Рассчитаем гравиметрический фактор пересчета по формуле (13.1):

$$F(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{CaO}) = \frac{M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{3 \cdot M(\text{CaO})} = \frac{310,18}{3 \cdot 56,077} = 1,844.$$

Определим массу и массовую долю  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в удобрении:

$$m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = m(\text{CaO}) \cdot F(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{CaO}) = 0,2800 \text{ г} \cdot 1,844 = 0,51632 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{m(\text{навески})} = \frac{0,51632 \text{ г}}{1,0000 \text{ г}} = 0,5163 \text{ (51,63 \%)}.$$

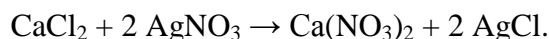
2. Сколько миллилитров 5 %-ного раствора нитрата серебра необходимо использовать для количественного осаждения всего хлора из 200 мл 0,01 М раствора хлорида кальция?

Дано:  $V_{\text{P-PA}}(\text{CaCl}_2) = 200 \text{ мл}$      $C_{\text{M}}(\text{CaCl}_2) = 0,01 \text{ моль/л}$      $\omega(\text{AgNO}_3) = 5 \%$

Найти:  $V_{\text{P-PA}}(\text{AgNO}_3) = ?$

Решение:

Запишем уравнение реакции и проведем расчеты по уравнению:



$$v(\text{CaCl}_2) = C_{\text{M}} \cdot V_{\text{P-PA}} = 0,01 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,002 \text{ моль}.$$

$$v(\text{AgNO}_3) = 2 \cdot v(\text{CaCl}_2) = 2 \cdot 0,002 \text{ моль} = 0,004 \text{ моль}.$$

$$m(\text{AgNO}_3) = v(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3) = 0,004 \text{ моль} \cdot 169,87 \text{ г/моль} = 0,67948 \text{ г}.$$

Принимая плотность довольно разбавленного раствора ( $\leq 5 \%$ ) за 1 г/мл, рассчитаем объем стехиометрически необходимого раствора нитрата серебра:

$$V_{\text{P-PA}}(\text{AgNO}_3) = m_{\text{P-PA}}(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{AgNO}_3)}{\omega(\text{AgNO}_3)} = \frac{0,67948 \text{ г}}{0,05} = 13,5896 \text{ мл}.$$

Поскольку нитрат серебра – нелетучий осадитель, для количественного осаждения хлорид-ионов используется полутора кратный избыток осадителя [6]. Таким образом, необходимый объем раствора осадителя составит:

$$V_{\text{P-PA}}(\text{AgNO}_3) = 1,5 \cdot 13,5896 \text{ мл} = 20,3844 \text{ мл}.$$

Учитывая цену деления мерной пипетки, округляем полученное значение до десятых долей мл, то есть объем осадителя составит 20,4 мл.

3. Рассчитайте потери от растворимости (погрешность анализа) при промывании 0,1578 г осадка сульфата стронция дистиллированной водой и 0,01 М раствором сульфата аммония, если расход промывной жидкости в каждом случае составляет 250 мл.

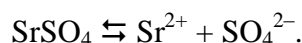
Дано:  $m(\text{SrSO}_4) = 0,1578 \text{ г}$   $V(\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ мл}$   $V_{\text{р-ра}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 250 \text{ мл}$

$C_{\text{M}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ моль/л}$

Найти:  $\Delta = ?$

Решение:

Запишем уравнение реакции, протекающей при растворении осадка при промывании (электролитическая диссоциация):



При промывке осадка промывная жидкость насыщается ионами, составляющими вещество осадка. Расчет ведем по формулам растворимости малорастворимых веществ.

Рассчитаем погрешность определения, связанную с потерями осадка при промывании водой, по формуле (8.1):

$$S(\text{A}_a\text{B}_b) = \sqrt[a+b]{\frac{\text{ПП}(\text{A}_a\text{B}_b)}{a^a \cdot b^b}}.$$

$$S(\text{SrSO}_4) = \sqrt[1+1]{\frac{\text{ПП}(\text{SrSO}_4)}{1^1 \cdot 1^1}} = \sqrt{3,3 \cdot 10^{-7}} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = C_{\text{M}}(\text{SrSO}_4).$$

$$m(\text{SrSO}_4)_{\text{потерь}} = C_{\text{M}} \cdot M \cdot V(\text{промывной жидкости}) =$$

$$= 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 184 \text{ г/моль} \cdot 0,25 \text{ л} = 0,0262 \text{ г}.$$

$$\Delta = \frac{m(\text{SrSO}_4)_{\text{потерь}}}{m(\text{SrSO}_4)} \cdot 100 \% = \frac{0,0262 \text{ г}}{0,1578 \text{ г}} \cdot 100 \% = 16,6 \%.$$

Потери при промывании водой слишком велики, многократно превышают допустимую погрешность (0,02 %). Следовательно, промывка от адсорбированных примесей водой недопустима, так как это приведет к сильно заниженным результатам.

Рассчитаем погрешность определения, связанную с потерями осадка при промывании сульфатом аммония (раствором электролита, содержащего одноименный с осадком ион), по формуле (8.3):

$$S(\text{A}_a\text{B}_b) = \frac{1}{a} \cdot \sqrt[a]{\frac{\text{ПП}(\text{A}_a\text{B}_b)}{[\text{B}]_{\text{изб.}}^b \cdot f^a(\text{A}) \cdot f^b(\text{B})}}.$$

$$S(\text{SrSO}_4) = \frac{1}{1} \cdot \sqrt[1]{\frac{\text{ПП}(\text{SrSO}_4)}{[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]^1}} = \frac{3,3 \cdot 10^{-7}}{0,01 \text{ моль/л}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = C_{\text{M}}(\text{SrSO}_4).$$

$$m(\text{SrSO}_4)_{\text{потерь}} = C_{\text{M}} \cdot M \cdot V(\text{промывной жидкости}) =$$

$$= 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 184 \text{ г/моль} \cdot 0,25 \text{ л} = 0,0015 \text{ г}.$$

$$\Delta = \frac{m(\text{SrSO}_4)_{\text{потерь}}}{m(\text{SrSO}_4)} \cdot 100 \% = \frac{0,0015 \text{ г}}{0,1578 \text{ г}} \cdot 100 \% = 0,95 \%.$$

Следовательно, потери массы осадка при его промывании разбавленным раствором осадителя значительно снизились, но они все еще превышают погрешность взвешивания на аналитических весах и допустимую погрешность количественных аналитических определений.

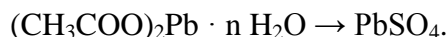
4. Вычислите число молекул воды в кристаллогидрате ацетата свинца, если из его навески 0,3243 г в гравиметрическом определении получено 0,2593 г сульфата свинца.

Дано:  $m((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot n \text{H}_2\text{O}) = 0,3243 \text{ г}$      $m(\text{PbSO}_4) = 0,2593 \text{ г}$

Найти:  $n = ?$

Решение:

Запишем схему превращений, протекающих в ходе анализа:



Рассчитаем количество вещества и молярную массу кристаллогидрата ацетата свинца:

$$\nu(\text{PbSO}_4) = \frac{m(\text{PbSO}_4)}{M(\text{PbSO}_4)} = \frac{0,2593 \text{ г}}{303,2 \text{ г/моль}} = 8,549 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

$$\nu((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot n\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{PbSO}_4) = 8,549 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

$$M((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot n \text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{\nu} = \frac{0,3243 \text{ г}}{8,549 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} = 379,34 \text{ г/моль}.$$

Составим и решим уравнение расчета молярной массы кристаллогидрата:

$$M((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot n \text{H}_2\text{O}) = M((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}) + n M(\text{H}_2\text{O}).$$

$$379,34 = 325,2 + 18 n, \quad n = 3.$$

Таким образом, исследуемым кристаллогидратом является тридрат ацетата свинца –  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .

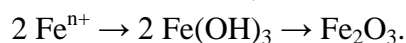
5. Рассчитайте допустимый и оптимальный общий объем воды, в гравиметрическом определении железа в виде оксида железа (III) из железосодержащего препарата в присутствии окислителя.

Дано:  $\text{Fe}^{n+} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

Найти:  $V(\text{H}_2\text{O}) = ?$

Решение:

Запишем схему превращений в анализе, учитывая, что определение ведется в присутствии окислителя, то есть в качестве осаждаемой формы будет гидроксид железа (III):



Расчет воды, используемой в анализе, производится из учета массы допустимых потерь (предела взвешивания аналитических весов), то есть 0,0002 г. Используем формулу растворимости осадка без учета ионной силы раствора (8.1) и формулу расчета молярной концентрации (9.1).

$$S(A_a B_b) = \sqrt[a+b]{\frac{\text{ПР}(A_a B_b)}{a^a \cdot b^b}}, \quad C_M(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(p - p_a X)}.$$

Величину ПР используем для осадка после старения.

$$C_M(\text{Fe}(\text{OH})_3) = S(\text{Fe}(\text{OH})_3) = \sqrt[1+3]{\frac{\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{1^1 \cdot 3^3}} = \sqrt[4]{\frac{3,2 \cdot 10^{-40}}{1^1 \cdot 3^3}} = 5,87 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

Из формулы (9.1) рассчитаем допустимый объем воды, равный объему насыщенного по отношению к  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  раствора, содержащего 0,0002 г трехзарядных ионов железа:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = V(p - p_a \text{Fe}^{3+}) = \frac{m(\text{Fe}^{3+})}{M(\text{Fe}^{3+}) \cdot C_M(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = \frac{0,0002 \text{ г}}{55,85 \text{ г/моль} \cdot 5,87 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}} = 61005,46 \text{ л}.$$

Таким образом, допустимый для анализа объем воды слишком большой, составляет 61005,46 л. Оптимальным в анализе является объем воды 200–250 мл, что вполне укладывается в допустимый [6].

### Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте величину гравиметрического фактора для следующих случаев:

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма
$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$
$\text{FeSO}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{SiO}_2$	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
$\text{Mn}$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
$\text{CuCl}_2$	$\text{AgCl}$
$\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{BaSO}_4$

2. Сравните относительную погрешность гравиметрического определения 0,5000 г кадмия, если его взвешивали:

а) в виде оксида ( $F = 0,8753$ );

б) в виде оксихинолината ( $F = 0,2805$ ).

3. Погрешность взвешивания на аналитических весах  $\pm 0,2$  мг.

4. При определении хлора взвешиванием его в виде хлорида серебра обычно желательно, чтобы осадок весил 0,4–0,6 г. Рассчитайте навеску вещества для анализа, если в ней содержится 30 % хлора.

5. Вычислите массовую долю (%) гигроскопической влаги по следующим данным: масса сухого тигля – 9,0005 г; масса тигля с навеской до высушивания – 9,4211 г; масса тигля с навеской после высушивания – 9,4143 г.

6. Сколько мл 9,13 %-ной серной кислоты (плотность 1,060 г/мл) требуется для осаждения всего бария в виде сульфата из раствора, содержащего 0,55 г чистого дигидрата хлорида бария?

7. При определении фосфора в чугуне после соответствующей обработки его перевели в фосфат-ион и осадил в виде  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ , осадок растворили в аммиаке, осадил молибдат-ион раствором ацетата свинца в виде молибдата свинца, по массе которого вычислили содержание фосфора (осаждаемая форма совпадает с гравиметрической). Вычислите гравиметрический фактор  $F$ .

8. Из навески чугунных стружек 2,8510 г после соответствующей обработки было получено 0,0824 г прокаленного осадка оксида кремния. Вычислите содержание кремния в чугуне и погрешность его определения.

9. При анализе сурьмяного блеска, основным компонентом которого является сульфид сурьмы (III), была взята навеска образца массой 0,1872 г. После соответствующей обработки сера переведена в сульфат-ион, который определили в виде сульфата бария. Масса осадка оказалась равна 0,3240 г. Рассчитайте содержание сульфида сурьмы (III) (%) в сурьмяном блеске.

10. Сколько грамм сульфата бария растворится при промывании его 250,0 мл дистиллированной воды и при промывании его 250,0 мл воды, содержащей 0,8300 г сульфата аммония? В каком случае потерями пренебречь нельзя и почему?

11. Для анализа чугуна на содержание серы навеску 5,9040 г обработали соляной кислотой, выделившийся из сульфида железа сероводород отогнали и поглотили раствором соли кадмия. Затем сульфид кадмия обработали избытком раствора сульфата меди (II) и полученный осадок сульфида меди (II) прокалили. При этом было получено 0,0732 г оксида меди (II). Определите массовую долю серы в чугуне (%).

12. Какой объем 4 %-ного раствора оксалата аммония требуется для осаждения кальция из раствора хлорида кальция, в котором содержится 0,0500 г кальция?

13. При определении кальция в виде оксида кальция гравиметрический фактор пересчета равен 0,7147, а в виде моногидрата оксалата кальция – 0,2743. Рассчитайте относительную погрешность взвешивания осадка при определении 1 г кальция в обоих случаях (погрешность взвешивания на аналитических весах принять равной  $\pm 0,2$  мг).

14. Масса смеси, состоящей из хлоридов железа (III) и алюминия, составляет 5,9500 г. Смесь растворили, осадили металлы в виде гидроксидов и прокалили осадок до оксидов. Масса прокаленного осадка составила 2,6200 г. Рассчитайте массовые доли (%) железа и алюминия в исходной смеси.

15. Для определения цинка его осадили и взвесили в виде гексацианоферрата (II) цинка.

А. Какова масса цинка в пробе, из которой получено 0,3480 г осадка?

Б. Какую массу осадка можно получить из 0,5000 г цинка?

16. Навеску образца бромида калия, содержащего примеси, массой 523,1 мг обработали избытком нитрата серебра и получили 814,5 мг бромида серебра. Какова степень чистоты образца?

17. Какова масса оксида железа (III), полученного из 0,4823 г железной проволоки с чистотой 99,89 %?

18. Из навески хлорида магния (степень чистоты 95 %) массой 0,1200 г осаждают хлорид-ионы в форме хлорида серебра. Рассчитайте необходимый для осаждения объем 0,1000 М нитрата серебра с учетом 10 %-ного избытка осадителя.

19. Для определения ионов аммония их осадили действием гексахлороплатината (IV) водорода в виде  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , осадок прокалили до металлической платины в соответствии с уравнением  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}\uparrow + 2 \text{Cl}_2\uparrow$  и взвесили ее. Рассчитайте массовую долю (%) ионов аммония в образце массой 1,0000 г, если из него получено 0,1000 г платины.

20. Определение хлорид-ионов в образце провели посредством осаждения и взвешивания хлорида серебра. Какую массу навески следует взять, чтобы масса осадка численно равнялась массовой доле (%) хлорид-ионов в образце?

21. Масса смеси, состоящей из оксидов бария и кальция, составляет 2,0000 г. Оксиды бария и кальция превратили в смесь соответствующих сульфатов, масса которой составила 4,0000 г. Рассчитайте массовые доли бария и кальция (%) в исходной смеси.

22. В смеси, состоящей из сульфатов бария и кальция, масса бария в два раза меньше массы кальция. Какова массовая доля сульфата кальция (%) в смеси?

23. Студент предложил определять барий гравиметрически, осаждая фторид бария при помощи фторида натрия. Насколько правомерно использование этой реакции в гравиметрии, если считать, что в осадок должно перейти не менее 99,9 % бария? Примите, что содержание бария в образце составляет 200 мг, а объем используемого в ходе осаждения раствора 100 мл.

24. Вы собираетесь определять фторид-ионы методом гравиметрии, осаждая их в виде фторида кальция. Осадитель – нитрат кальция берется в таком избытке, чтобы его концентрация в растворе после осаждения составляла 0,0150 М. Раствор содержит также 0,25 М нитрат натрия. Какая масса фторид-ионов останется в растворе после осаждения, если объем раствора составляет 250 мл?

### Вопросы для самоконтроля

1. Какие стандартные операции выполняют в ходе гравиметрического анализа? Охарактеризуйте кратко цель каждой из них.

2. Какими свойствами осадка должна обладать осаждаемая форма?

3. Какими способами можно получать гравиметрическую форму?

4. Укажите наиболее эффективные способы очистки осадков от примесей.

5. Для каких видов загрязнений применяют переосаждение?

6. С какой целью используют гомогенное осаждение или метод возникающих реагентов?

7. Назовите основные преимущества органических осадителей перед неорганическими.

8. Приведите схемы и примеры гравиметрических определений по методу отгонки (прямой и косвенный варианты).

9. Опишите оптимальные условия осаждения, позволяющие получить чистый и легко фильтрующийся осадок.

10. Какими соображениями руководствуются при выборе осадителя?

11. Какой осадитель (гидроксид натрия или раствор аммиака) нужно использовать при определении железа гравиметрическим методом. Ответ обоснуйте.

12. Какой реагент предпочтительней использовать при осаждении кальция: оксалат натрия или аммония? Почему?

13. Возможно ли осаждение гидроксида железа (III) в кислой среде? Ответ обоснуйте.

14. Какую цель преследуют, употребляя при осаждении избыток осадителя? Почему нельзя брать слишком большой избыток?

15. Что такое соосаждение? Перечислите виды соосаждения. Как можно предотвратить или устранить последствия соосаждения?

16. Что такое старение осадка? Для каких осадков его применяют и для чего оно необходимо?

17. Какие процессы происходят с кристаллическими осадками при их старении?

18. Почему необходимо промывать осадок после фильтрования?

19. Перечислите критерии выбора промывной жидкости.

20. Выбор промывной жидкости для осадка гидроксида железа (III). Обоснуйте выбор.

21. В каких случаях в промывную жидкость добавляют электролит? Каковы требования к этому электролиту?

22. В случае образования аморфных осадков необходимо присутствие электролита-коагулянта. Какой компонент выполняет эту роль при осаждении гидроксида железа (III)?

23. Чем может быть вызвано прохождение осадка сквозь фильтр при длительном промывании его водой?

24. Какими фильтрами пользуются в гравиметрическом анализе?

25. Когда потеря одного и того же количества осадка скажется сильнее на результат определения фосфора: если его взвешивают в виде  $Mg_2P_2O_7$  или в виде  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3$ ?  
Ответ подтвердите расчетами.

26. От каких ионов промывают осадок гидроксида железа (III) при гравиметрическом определении железа в растворе хлорида железа (III) и почему?



## Раздел 15 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### Вопросы для теоретической подготовки

#### *Общие вопросы инструментальных методов анализа*

1. Варианты количественных определений в инструментальных методах анализа:
  - а) метод сравнения (метод одного стандарта),
  - б) метод калибровочного (градуировочного) графика,
  - в) метод добавок стандарта.
2. Общая характеристика инструментальных (физико-химических) методов анализа, их классификация, достоинства и недостатки.

#### *Оптические методы анализа*

1. Общий принцип методов.
2. Классификация оптических методов анализа (по изучаемым объектам, по характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, по используемой области электромагнитного спектра, по природе энергетических переходов).
3. Абсорбционные оптические методы.
4. Молекулярный спектральный анализ в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Сущность метода. Цвет и спектр.
5. Основные законы светопоглощения Бугера. Объединенный закон светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера–Бернара. Оптическая плотность ( $A$ ) и светопропускание ( $T$ ), связь между ними. Коэффициент поглощения света ( $k$ ) и коэффициент погашения – молярный ( $\varepsilon$ ) и удельный ( $e$ ); связь между молярным коэффициентом погашения и коэффициентом поглощения света.
6. Принципиальная схема получения спектра поглощения. Понятие о происхождении электронных спектров поглощения.
7. Методы абсорбционного анализа: колориметрия, фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия.
8. Колориметрия. Метод стандартных серий, метод уравнивания окрасок, метод разбавления. Их сущность. Применение.
9. Фотоколориметрия, фотоэлектроколориметрия. Сущность методов, достоинства и недостатки, применение. Теоретические основы фотометрического анализа.
10. Количественный фотометрический анализ.
11. Условия фотометрического определения (выбор фотометрической реакции, аналитической длины волны, концентрации раствора и толщины поглощающего слоя, использование раствора сравнения).
12. Определение концентрации анализируемого раствора: метод градуировочного графика, метод одного стандарта, метод добавок стандарта, определение концентрации по молярному (или удельному) коэффициенту поглощения.

13. Фотометрическое титрование.
14. Погрешности спектрофотометрического анализа, их природа, устранение.
15. Практическое применение метода.
16. Люминесцентный анализ. Сущность метода. Классификация различных видов люминесценции.
17. Флуоресцентный анализ. Природа флуоресценции. Основные характеристики и закономерности люминесценции: спектр флуоресценции, закон Стокс–Ломмеля, правило зеркальной симметрии Левшина, квантовый выход флуоресценции, закон (правило) С.И. Вавилова.
18. Количественный флуоресцентный анализ: принципы анализа, условия проведения анализа, люминесцентные реакции. Способы определения концентрации вещества (метод градуировочного графика, метод одного стандарта). Применение флуоресцентного анализа.
19. Поляриметрия. Сущность метода, достоинства и недостатки, применение. Теоретические основы. Угол вращения плоскости поляризации, его связь с концентрацией.
20. Рефрактометрический анализ. Сущность метода, достоинства и недостатки, применение.
21. Теоретические основы рефрактометрии. Показатель преломления вещества, его зависимость от природы, длины волны света и от температуры.

#### ***Электрохимические методы анализа***

1. Общие понятия. Классификация электрохимических методов анализа. Прямые и косвенные электрохимические методы.
2. Кондуктометрический анализ (кондуктометрия). Принцип метода, основные понятия. Связь концентрации растворов электролитов с их электрической проводимостью.
3. Прямая кондуктометрия. Определение концентрации анализируемого раствора по данным измерения электропроводности (расчетный метод, метод градуировочного графика).
4. Кондуктометрическое титрование. Сущность метода. Типы кривых кондуктометрического титрования.
5. Понятие о высокочастотном кондуктометрическом титровании.
6. Потенциометрический анализ (потенциометрия). Принцип метода. Теоретические основы потенциометрии.
7. Электрохимические реакции.
8. Индикаторные электроды, электроды сравнения. Выбор индикаторного электрода. Требования, предъявляемые к электродам.
9. Определение концентрации анализируемого раствора в прямой потенциометрии (метод градуировочного графика, метод стандартных добавок). Применение прямой потенциометрии.
10. Потенциометрическое титрование. Сущность метода. Кривые потенциометрического титрования (интегральные, дифференциальные). Применение потенциометрического титрования для определения конечной точки титрования в кислотно-основном, окислительно-восстановительном, осадительном методах и методе комплексонометрии.

11. Полярографический анализ (полярография). Общие понятия, принцип метода.
12. Полярографические кривые, потенциал полуволны, связь величины диффузионного тока с концентрацией.
13. Количественный полярографический анализ; определение концентрации анализируемого раствора (метод градуировочного графика, метод стандартных растворов).
14. Условия проведения полярографического анализа.
15. Применение полярографии.
16. Амперометрическое титрование. Сущность метода.
17. Условия проведения амперометрического титрования. Кривые амперометрического титрования.
18. Применение амперометрического титрования. Понятие об амперометрическом титровании с двумя индикаторными электродами.
19. Кулонометрический анализ. Принципы метода.
20. Прямая кулонометрия. Сущность прямой кулонометрии при постоянном потенциале. Способы определения количества электричества, прошедшего через раствор в прямой кулонометрии.
21. Кулонометрическое титрование. Сущность метода. Условия проведения кулонометрического титрования. Индикация точки эквивалентности. Применение кулонометрического титрования.

### Расчетные формулы раздела

Таблица 15 – Расчетные формулы физико-химических определений

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1	2	3	4
<b>ВАРИАНТЫ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ В ФХМА</b>			
14.1	Метод сравнения (метод одного стандарта)	$\frac{C_X}{C_{Ст.}} = \frac{S_X}{S_{Ст.}}$ <p style="text-align: center;">или</p> $C_X = \frac{C_{Эт.} \cdot S_X}{S_{Эт.}}$	$C_X$ – концентрация определяемого компонента, моль/л, г/л, мг/мл, % и т.д; $C_{Ст.}$ ( $C_{Ст.}$ ) – концентрация определяемого компонента в эталонном (стандартном) растворе, моль/л, г/л, мг/мл, % и т.д;
14.2	Метод добавок (метод добавок стандарта)	$\frac{C_X}{C_{Ст.+X}} = \frac{S_X}{S_{Ст.+X}}$ <p style="text-align: center;">или</p> $C_{Эт.+X} = \frac{C_{Эт.} \cdot S_{Эт.+X}}{S_{Эт.}}$ $C_X = C_{Эт.+X} - C_{Эт.}$	$S_X$ и $S_{Эт.}$ ( $S_{Ст.}$ ) – аналитический сигнал исследуемого и эталонного (стандартного) растворов, безразмерная величина, В, А и т. д.

1	2	3	4
<b>СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ</b>			
14.3	Пропускание	$T = \frac{I}{I_0}$	T – пропускание, безразмерная величина (доли от единицы); I – интенсивность падающего света, безразмерная величина, люмен (лм, lm); I <sub>0</sub> – интенсивность поглощения или степень ослабления светового потока, безразмерная величина, люмен (лм, lm); A (D) – оптическая плотность, безразмерная величина;
14.4	Оптическая плотность	$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = -\lg T$	ε – молярный коэффициент поглощения, моль <sup>-1</sup> ·л·см <sup>-1</sup> , $\frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{см}}$ ;
14.5	Закон Бугера–Ламберта–Бера	$A = k \cdot C \cdot l$ или $I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot C \cdot l}$	e – удельный коэффициент поглощения, г <sup>-1</sup> ·л·см <sup>-1</sup> $\frac{\text{дм}^3}{\text{г} \cdot \text{см}}$
14.6	Молярный коэффициент поглощения	$\varepsilon = \frac{A}{C_m \cdot l}$	
14.7	Удельный коэффициент поглощения	$e = \frac{A}{\omega \cdot l}$	
<b>ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ</b>			
14.8	Потенциал одного электрода относительно другого (разность потенциалов, ЭДС)	$\Delta E(X/Y) = E(X_{\text{OX}}/X_{\text{RED}}) - E(Y_{\text{OX}}/Y_{\text{RED}})$ При определении ЭДС из потенциала катода вычитается потенциал анода (из потенциала окислителя вычитается потенциал восстановителя, из большего значения меньшее) [1]	$\Delta E(X/Y)$ , ε, φ – разность потенциалов, В; $E(X_{\text{OX}}/X_{\text{RED}})$ , $E(Y_{\text{OX}}/Y_{\text{RED}})$ – окислительно-восстановительные потенциалы электродов, измеренные относительно стандартного водородного электрода, В; X <sub>OX</sub> , Y <sub>OX</sub> – окисленная форма элементов потенциалоопределяющих пар; X <sub>RED</sub> , Y <sub>RED</sub> – восстановленная форма элементов потенциалоопределяющих пар

### Примеры выполнения типовых заданий

#### *Варианты количественных определений в ФХМА*

1. При определении магния в сплаве взяли навеску сплава массой 0,2000 г, растворили ее в смеси кислот и довели до метки в мерной колбе на 200 см<sup>3</sup>. Для анализа аликвоту в 10 см<sup>3</sup> перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл. Атомное поглощение этого раствора составило 35 единиц шкалы прибора при длине волны 285,2 нм. Стандартный раствор магния с концентрацией 1 мкг Mg в 1 мл раствора в этих условиях характеризуется поглощением в 40 делений шкалы. Определите массовую долю магния в сплаве.

Дано:  $m(\text{сплава}) = 0,2000 \text{ г}$       $V_{\text{р-ра}} = 200 \text{ мл}$   
 $V_{\text{АЛИКВ.}} = 10 \text{ мл}$     $V_{\text{РАЗВЕД.}} = 200 \text{ мл}$     $S_X = 35$   
 $T_{\text{СТ.}}(\text{Mg}) = 1 \text{ мкг/мл}$     $S_{\text{СТ.}} = 40$

Найти:  $\omega(\text{Mg}) = ?$

Решение:

В приведенном определении магния анализ производится по методу сравнения [1].  
 Используем для решения уравнение (14.1):

$$\frac{C_X}{C_{\text{СТ.}}} = \frac{S_X}{S_{\text{СТ.}}}$$

Рассчитаем массовую концентрацию магния в разведении.

Преобразуем формулу (14.1) под условие задачи, подставим найденное и приведенные в задаче значения и решим полученное уравнение:

$$\frac{T_X}{T_{\text{СТ.}}} = \frac{S_X}{S_{\text{СТ.}}}$$

$$T_X(\text{Mg}) = \frac{T_{\text{СТ.}} \cdot S_X}{S_{\text{СТ.}}} = \frac{1 \text{ мкг/мл} \cdot 35}{40} = 0,875 \text{ мкг/мл.}$$

Таким образом, массовая концентрация магния в разведении равна 0,875 мкг/мл.

Разведение получали, перенося аликвоту в 10 мл в мерную колбу на 100 мл, то есть концентрация исходного раствора уменьшалась в 10 раз. Следовательно, в исходном растворе титр магния составил:

$$T(\text{Mg}) = T_X(\text{Mg}) \cdot 10 = 0,875 \text{ мкг/мл} \cdot 10 = 8,75 \text{ мкг/мл.}$$

Рассчитаем массу магния в исходном растворе, то есть содержащегося в навеске сплава:

$$m(\text{Mg}) = V_{\text{р-ра}} \cdot T(\text{Mg}) = 200 \text{ мл} \cdot 8,75 \text{ мкг/мл} = 1750 \text{ мкг} = 1750 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Определим массовую долю магния в сплаве:

$$\omega(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{m(\text{сплава})} \cdot 100 \% = \frac{(1,75 \cdot 10^{-3}) \text{ г}}{0,2 \text{ г}} \cdot 100 \% = 0,875 \%.$$

**2.** Навеску стали 0,2500 г растворили в смеси кислот. Раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>. К 25 см<sup>3</sup> полученного раствора добавили для определения титана пероксид водорода, фосфорную кислоту и довели объем раствора до 50 см<sup>3</sup>. Оптическая плотность полученного желтого раствора равна 0,220. К другой порции 25 см<sup>3</sup> добавили раствор, содержащий 0,20 мг титана, и обработали аналогично первому. Оптическая плотность этого разведения составила 0,500. Чему равна массовая доля титана в стали?

Дано:  $m(\text{стали}) = 0,2500 \text{ г}$       $V_{\text{р-ра}} = 100 \text{ мл}$

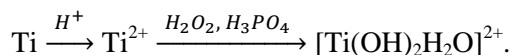
1)  $V_{\text{АЛИКВ.1}} = 25 \text{ мл}$  ( + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> )  $V_{\text{РАЗВЕД.1}} = 50 \text{ мл}$     $A_1 = 0,220$ ;

2)  $V_{\text{АЛИКВ.2}} = 25 \text{ мл}$  ( + m(Ti<sup>2+</sup>) = 0,20 мг + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> )  $V_{\text{РАЗВЕД.2}} = 50 \text{ мл}$   
 $A_2 = 0,500$ .

Найти:  $\omega(\text{Ti}) = ?$

Решение:

В задаче превращения протекают по схеме [7]:



Образующийся гидроксокомплекс титана (IV) имеет насыщенный желтый цвет, что позволяет определить в таком виде даже следовые количества титана.

В приведенном определении титана анализ производится по методу добавок [2]. Используем для решения уравнение (14.2):

$$\frac{C_X}{C_{\text{СТ.}+X}} = \frac{S_X}{S_{\text{СТ.}+X}}.$$

Рассчитаем массовую концентрацию титана, добавленного во второе разведение, т. е. концентрацию добавленного стандарта (эталона):

$$T_{\text{СТ.}(\text{Ti})} = \frac{m(\text{Ti})}{V_{\text{РАЗВЕД.2}}} = \frac{0,2 \text{ мг}}{50 \text{ мл}} = 0,004 \text{ мг/мл}.$$

Преобразуем формулу (14.2) под условие задачи, подставим найденное и приведенные в задаче значения и решим полученное уравнение:

$$\frac{T_X}{T_{\text{СТ.}+X}} = \frac{A_X}{A_{\text{СТ.}+X}}.$$

$$\frac{X}{0,004 + X} = \frac{0,22}{0,5}.$$

$$0,5X = 0,22(0,004 + X).$$

$$X = 0,0031 \text{ мг/мл}.$$

Таким образом, массовая концентрация титана, попавшего в разведение, равна 0,0031 мг/мл.

Разведения получали, перенося аликвоту в 25 мл в мерную колбу на 50 мл, то есть концентрация исходного раствора уменьшалась в 2 раза. Следовательно, в исходном растворе титр титана составил 0,0062 мг/мл.

Рассчитаем массу титана в навеске сплава, то есть попавшего в исходный раствор:

$$m(\text{Ti}) = V_{\text{р-ра}} \cdot T(\text{Ti}) = 100 \text{ мл} \cdot 0,0062 \text{ мг/мл} = 0,62 \text{ мг}.$$

Определим массовую долю титана в сплаве:

$$\omega(\text{Ti}) = \frac{m(\text{Ti})}{m(\text{стали})} \cdot 100 \% = \frac{(0,62 \cdot 10^{-3}) \text{ г}}{0,25 \text{ г}} \cdot 100 \% = 0,248 \%.$$

**3.** Для фотометрического определения молибдена в минерале с дитиолом приготовлен стандартный раствор молибдата аммония растворением 0,1000 г его в 500 см<sup>3</sup>. Аликвотные части стандартного раствора (V) после обработки реактивом и доведения объема до 50 мл отфотометрированы. Данные измерений приведены в таблице:

V, см <sup>3</sup>	0,5	1,0	1,5	2,0
A	0,231	0,465	0,690	0,940

Определите содержание  $\text{MoO}_3$  в минерале, если для анализа взята навеска 0,2400 г, растворенная в мерной колбе на 100 мл. К аликвоте в 10 мл прибавлен тот же реактив, объем доведен до 50 мл. Оптическая плотность полученного раствора равна 0,510.

$$\text{Дано: } m((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4) = 0,1000 \text{ г} \quad V_{\text{р-ра}}((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4) = 500 \text{ мл}$$

$$m(\text{минерала}) = 0,2400 \text{ г} \quad V_{\text{р-ра}} = 100 \text{ мл}$$

$$V_{\text{АЛИКВ.}} = 10 \text{ мл} + \text{реактив} \quad V_{\text{РАЗВЕД.}} = 50 \text{ мл} \quad A = 0,510$$

$$\text{Найти: } T(\text{MoO}_3) = ?$$

*Решение:*

В приведенном определении молибдена анализ производится по методу градуировочного (калибровочного) графика [2].

Рассчитаем содержание молибдена в виде  $\text{MoO}_3$  в приготовленном первичном стандарте через фактор пересчета:

$$m(\text{MoO}_3) = F(\text{MoO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4) \cdot m((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4) = \frac{M(\text{MoO}_3)}{M((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4)} \cdot m((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4) =$$

$$= \frac{143,94 \text{ г/моль}}{196,01 \text{ г/моль}} \cdot 0,1 \text{ г} = 0,0734 \text{ г.}$$

$$T(\text{MoO}_3) = \frac{m(\text{MoO}_3)}{V_{\text{р-ра}}((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4)} = \frac{0,0734 \text{ г}}{500 \text{ мл}} = 1,468 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл.}$$

Определим массовую концентрацию молибдена в виде  $\text{MoO}_3$  в разведениях.

1) 0,5 мл стандарта внесено в мерную колбу на 50 мл, то есть разбавление в 100 раз.

Титр  $\text{MoO}_3$  в первом разведении равен:

$$T_1(\text{MoO}_3) = \frac{T(\text{MoO}_3)}{100} = \frac{1,468 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}}{100} = 1,468 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл.}$$

2) 1 мл стандарта внесено в мерную колбу на 50 мл, то есть разбавление в 50 раз или в два раза крепче первого разведения. Титр  $\text{MoO}_3$  во втором разведении равен:

$$T_2(\text{MoO}_3) = T_1(\text{MoO}_3) \cdot 2 = 1,468 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл} \cdot 2 = 2,936 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл.}$$

$$3) T_3(\text{MoO}_3) = T_1(\text{MoO}_3) \cdot 3 = 1,468 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл} \cdot 3 = 4,404 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл.}$$

$$4) T_4(\text{MoO}_3) = T_1(\text{MoO}_3) \cdot 4 = 1,468 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл} \cdot 4 = 5,872 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл.}$$

Для удобства построения калибровочного графика в координатах  $A - T(\text{MoO}_3)$  дополним приведенную в условии таблицу.

$V, \text{ см}^3$	0,5	1,0	1,5	2,0
A	0,231	0,465	0,690	0,940
$T(\text{MoO}_3), \text{ г/мл}$	$1,468 \cdot 10^{-6}$	$2,936 \cdot 10^{-6}$	$4,404 \cdot 10^{-6}$	$5,872 \cdot 10^{-6}$
$T(\text{MoO}_3), \text{ мкг/мл}$	1,468	2,936	4,404	5,872

Построим калибровочный график и, отметив на нем оптическую плотность исследуемого раствора, определим титр оксида молибдена в разведении (рис. 26).

По графику определили, что титр  $\text{MoO}_3$  в исследуемом разведении составляет 3,25 мкг/мл или  $3,25 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл}$ .

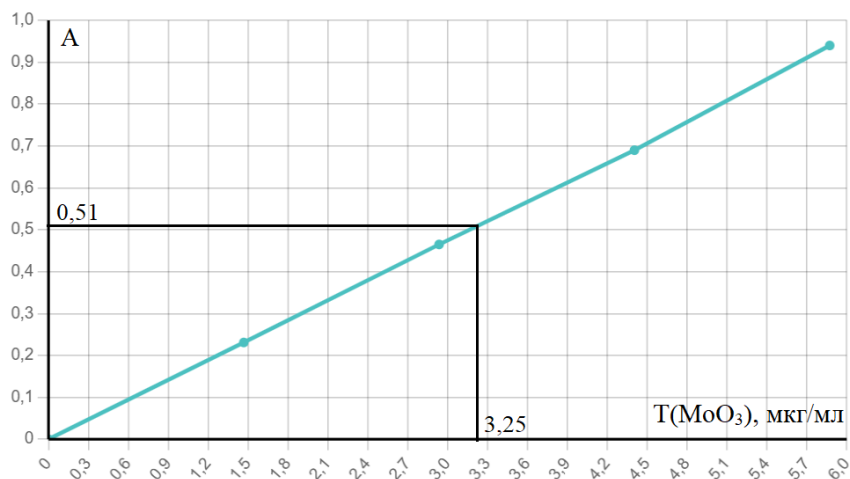


Рисунок 26 – Калибровочный график содержания молибдена в виде MoO<sub>3</sub>

4. Для определения никеля в катализаторе гидрирования жиров навеску катализатора, равную 0,215 г, растворили и довели до метки в мерной колбе вместимостью 200 см<sup>3</sup>. К 10 см<sup>3</sup> этого раствора добавили тартрат калия-натрия, аммиак, персульфат аммония, диметилглиоксим и подогревали в течение 5 минут. Объем раствора довели до 100 мл. По градуировочному графику определили, что в анализируемом растворе содержится 2,1 мг никеля. Определите массовую долю никеля в катализаторе.

Дано:  $m(\text{сплава}) = 0,215 \text{ г}$        $V_{\text{р-ра}} = 200 \text{ мл}$

$V_{\text{РАЗВЕД.}} = 100 \text{ мл}$        $m(\text{Ni}^{2+}) = 2,1 \text{ мг}$

$V_{\text{АЛИКВ.}} = 10 \text{ мл}$     (+ KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + NH<sub>3</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + диметилглиоксим (t<sup>0</sup>))

Найти:  $\omega(\text{Ni}) = ?$

Решение:

Образующийся при указанных условиях диметилглиоксимат никеля окрашивает раствор в красный цвет [7].

По результатам измерений найдено, что в аликвоте, используемой для приготовления разведения, содержится 2,1 мг никеля, причем аликвота является 1/20 частью приготовленного из навески раствора. То есть в пробе катализатора содержится никеля в 20 раз больше, то есть:

$$m(\text{Ni}) = m(\text{Ni})_{\text{АЛИКВ.}} \cdot 20 = 2,1 \text{ мг} \cdot 20 = 42 \text{ мг.}$$

$$\omega(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{m(\text{сплава})} \cdot 100 \% = \frac{(42 \cdot 10^{-3})\text{г}}{0,215 \text{ г}} \cdot 100 \% = 19,53 \%$$

### Спектрофотометрия

1. Светопропускание исследуемого раствора равно 80 %. Вычислите оптическую плотность этого раствора.

Дано:  $T = 80 \%$

Найти:  $A = ?$

Решение:

Воспользуемся формулой (14.4):

$$A = -\lg T = -\lg 0,8 = 0,097.$$



2. Рассчитайте минимально определяемую массу (в мг) железа (III) реакцией с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде. Для определения используется кювета с толщиной слоя 5 см, объем окрашенного раствора 5 см<sup>3</sup>. Для анализа имеются следующие данные: коэффициент молярного поглощения равен 4 000, минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

Дано:  $l = 5 \text{ см}$      $V = 5 \text{ см}^3$      $\varepsilon = 4000$      $A_{\text{MIN}} = 0,01$

Найти:  $m_{\text{MIN}}(\text{Fe}^{3+}) = ?$

Решение:

Железо (III) образует с сульфосалициловой (2-гидрокси-5-сульфобензойной) кислотой (рис. 27) в зависимости от характера среды комплексные соединения различного состава и, соответственно, различной окраски [7].

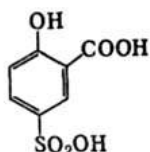


Рисунок 27 – Структура сульфосалициловой кислоты

Реакция идет по схеме (рис. 28):

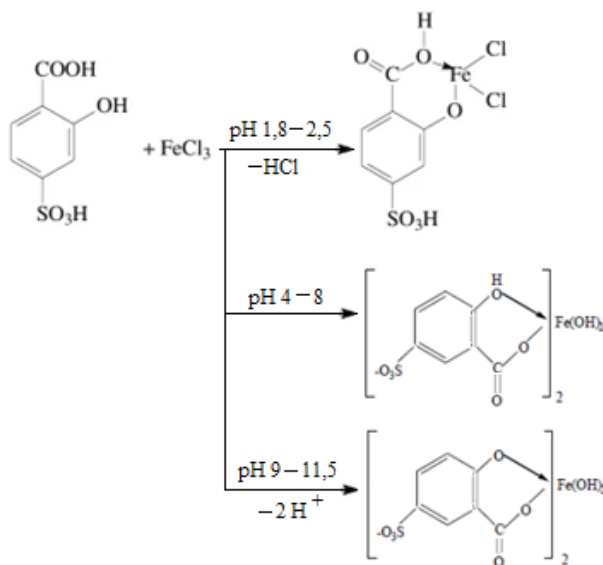


Рисунок 28 – Взаимодействие железа (III) образует с сульфосалициловой кислотой в зависимости от характера среды

В кислых растворах (pH 1,8–2,5) образуется устойчивый комплекс винно-красного цвета – моносульфосалицилат железа (III).

В средах, близких к нейтральным (pH 4–8), в растворе преобладает комплексный анион дисульфосалицилат железа (III) коричнево-оранжевого цвета.

В щелочных растворах (pH 9–11,5) образуется комплекс желтого цвета, образовавшегося при депротонировании дисульфосалицилата.

Определению железа (III) в виде сульфосалицилата не мешают другие ионы, в том числе и железа (II), за исключением фторид-анионов.

Минимально определяемую концентрацию железа (III) определим по закону Бугера–Ламберта–Бера (формула (14.5)):

$$A = k \cdot C \cdot l.$$

$$C_{\text{М MIN}}(\text{Fe}^{3+}) = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,011}{4\,000 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}} \cdot 5 \text{ см}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, навеска образца должна содержать железа (III) не меньше:

$$m_{\text{MIN}}(\text{Fe}^{3+}) = C_{\text{М MIN}} \cdot V \cdot M(\text{Fe}^{3+}) = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 55,85 \text{ г/моль} = 1,396 \cdot 10^{-7} \text{ г} = 1,396 \cdot 10^{-4} \text{ мг.}$$

### Потенциометрия

1. Вычислите потенциал медного электрода, помещенного в раствор сульфата меди (II), относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, если в 150 см<sup>3</sup> раствора содержится 24,2000 г тригидрата сульфата меди (II).

$$\text{Дано: } m(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 24,2 \text{ г} \quad V_{\text{р-ра}} = 150 \text{ см}^3$$

$$\text{Найти: } \Delta E(\text{Cu}/\text{XC}_{\text{нас.}}) = ?$$

Решение:

Из справочника [5; 9; 10] выпишем значение стандартных электродных потенциалов предложенных в условии электродов:  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ В}$ ,  $E^0(\text{XC}_{\text{нас.}}) = 0,201 \text{ В}$ .

Насыщенный хлорсеребряный электрод – электрод сравнения, его потенциал постоянен: зависит от температуры и концентрации хлорид-ионов в ампуле электрода ( $\text{AgCl}_{\text{тв.}} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^0_{\text{тв.}} + \text{Cl}^-$ ), которые указываются в условии задачи. Если не указано иное, условия измерения считают стандартными [8].

Медный электрод (индикаторный электрод), опущенный в раствор соли меди, является электродом первого рода, потенциал которого зависит от концентрации ионов потенциалоопределяющей пары ( $\text{Cu}^{2+}_{\text{р-р}} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^0_{\text{тв.}}$ ), то есть концентрации катионов меди (II). Определим ее по формуле (1.1):

$$C_{\text{М}}(\text{Cu}^{2+}) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{р-ра})} = \frac{24,2 \text{ г}}{141,6 \text{ г/моль} \cdot 0,15 \text{ л}} = 0,668 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем потенциал медного электрода по уравнению Нернста (формула (7.1)):

$$E\left(\frac{\text{ox}}{\text{red}}\right) = E^0\left(\frac{\text{ox}}{\text{red}}\right) + \frac{0,059}{n} \times \lg \frac{[\text{ox}]^x [\text{H}^+]^z}{[\text{red}]^y}.$$

$$E\left(\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}\right) = E^0\left(\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}\right) + \frac{0,059}{2} \times \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0,345 + \frac{0,059}{2} \times \lg 0,668 = 0,340 \text{ В.}$$

По формуле (14.8) рассчитаем ЭДС предложенной электродной пары:

$$\Delta E(\text{Cu}/\text{XC}_{\text{нас.}}) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{XC}_{\text{нас.}}) = 0,340 \text{ В} - 0,201 \text{ В} = 0,139 \text{ В.}$$

2. Потенциал хингидронного электрода по отношению к нормальному каломельному равен 0,170 В. Вычислите pH в исследуемом растворе.

$$\text{Дано: } \Delta E(\text{ХГ}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2,1\text{Н}}) = 0,170 \text{ В}$$

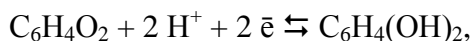
$$\text{Найти: } \text{pH} = ?$$

Решение:

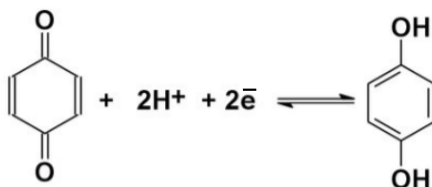
Из справочника [5; 9; 10] выпишем значение стандартных электродных потенциалов предложенных в условии электродов:  $E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2,1\text{Н}}/\text{Hg}) = 0,282 \text{ В}$ ,  $E^0(\text{ХГ}) = 0,699 \text{ В}$ .

Однонормальный каломельный электрод – электрод сравнения, его потенциал постоянен ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2\text{тв.}} + \bar{e} \rightleftharpoons 2 \text{Hg}_{\text{тв.}}^0 + 2 \text{Cl}^-$ ).

Хингидронный электрод (индикаторный электрод), его потенциал определяется концентрации ионов водорода (рН). Электрохимическая реакция имеет вид [8]:



или с использованием структурных формул:



Потенциал хингидронного электрода рассчитывается по уравнению Нернста (формула (7.1)):

$$E\left(\frac{\text{ок}}{\text{ред}}\right) = E^0\left(\frac{\text{ок}}{\text{ред}}\right) + \frac{0,059}{n} \times \lg \frac{[\text{ок}]^x [\text{H}^+]^z}{[\text{ред}]^y}.$$

$$E\left(\frac{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}\right) = E^0\left(\frac{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}\right) + \frac{0,059}{2} \times \lg [\text{H}^+]^2 = E^0\left(\frac{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}\right) + \frac{0,059}{2} \times (-2\text{pH}) = E^0\left(\frac{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}\right) - 0,059\text{pH}.$$

Зная разность потенциалов электродов, найдем окислительно-восстановительный потенциал хингидронного электрода (используем формулу (14.8)):

$$\Delta E(\text{ХГ}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2, \text{1Н}}) = E(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) - E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2, \text{1Н}}).$$

$$E(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = \Delta E(\text{ХГ}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2, \text{1Н}}) + E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2, \text{1Н}}) = 0,17 \text{ В} + 0,282 \text{ В} = 0,452 \text{ В}.$$

Выразим и рассчитаем рН исследуемого раствора:

$$\text{pH} = \frac{E^0\left(\frac{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}\right) - E\left(\frac{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}\right)}{0,059} = \frac{0,699 \text{ В} - 0,452 \text{ В}}{0,059} = 4,19.$$

**3.** Навеску железосодержащей руды массой 0,3241 г растворили в кислоте без доступа воздуха, перенесли в мерную колбу вместимостью 200 мл и довели объем до метки. Отобрали аликвоту полученного раствора 10 мл, поместили в стакан для титрования и оттитровали железо (II) потенциметрически 0,0500 Н раствором  $\text{KMnO}_4$ . По полученным результатам постройте интегральную и дифференциальную кривые титрования и рассчитайте массовую долю железа в руде.

V( $\text{KMnO}_4$ ), мл	2,5	2,6	2,7	2,8	2,85	2,9	3	3,1	3,2
E, мВ	585	570	550	530	410	180	165	155	145

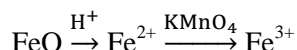
Дано:  $m(\text{руды}) = 0,3241 \text{ г}$      $V(\text{колбы}) = 200 \text{ мл}$      $V_{\text{АЛИКВ.}} = 10 \text{ мл}$

$$C_N\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = 0,0500 \text{ моль/л}$$

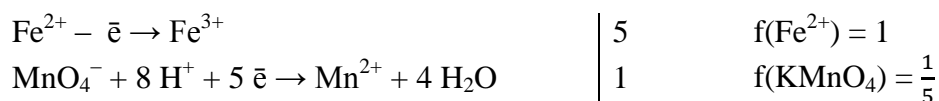
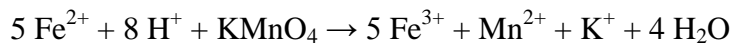
Найти:  $\omega(\text{Fe}) = ?$

Решение:

В условии описаны превращения железа [8]:



Запишем реакцию, протекающую при титровании, и полуреакции восстановления перманганат-аниона и окисления иона железа для определения их факторов эквивалентности:



По предложенным в условии данным построим интегральную кривую титрования в координатах  $E - V$  [11] (рис. 29) и определим ориентировочную точку эквивалентности.

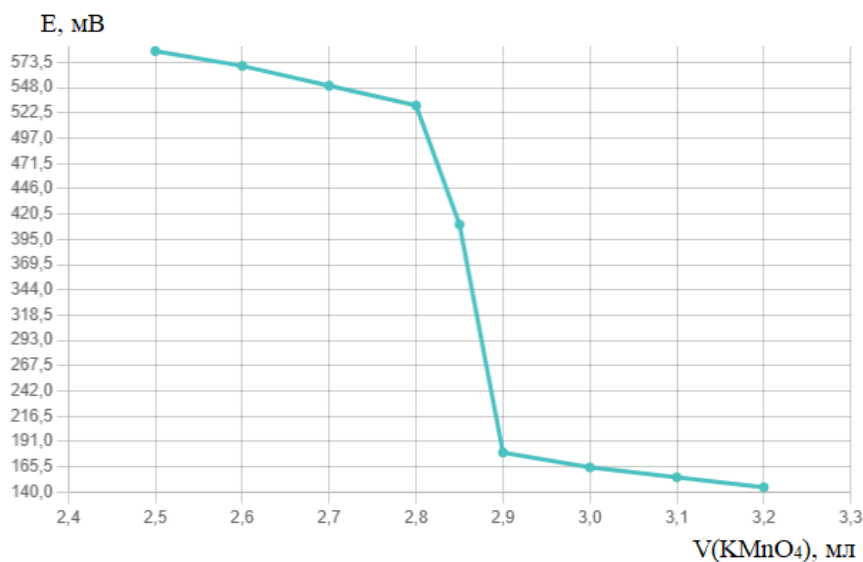


Рисунок 29 – Интегральная кривая потенциометрического титрования железа (II)

Точка эквивалентности определяется по точке перегиба кривой титрования. Объем титранта, израсходованный на оттитровку железа, лежит в диапазоне 2,8–2,9 мл.

Для более точного определения точки эквивалентности строится дифференциальная кривая титрования в координатах  $\Delta E/\Delta V - V$  (рис. 30) [11], для этого преобразуем таблицу с исходными данными:

V(KMnO <sub>4</sub> ), мл	2,5	2,6	2,7	2,8	2,85	2,9	3	3,1	3,2
$\Delta V$	–	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1
E, мВ	585	570	550	530	410	180	165	155	145
$\Delta E$	–	15	20	20	120	230	15	10	10
$\Delta E/\Delta V$	–	1,5	2,0	2,0	2400	4600	1,5	1,0	1,0

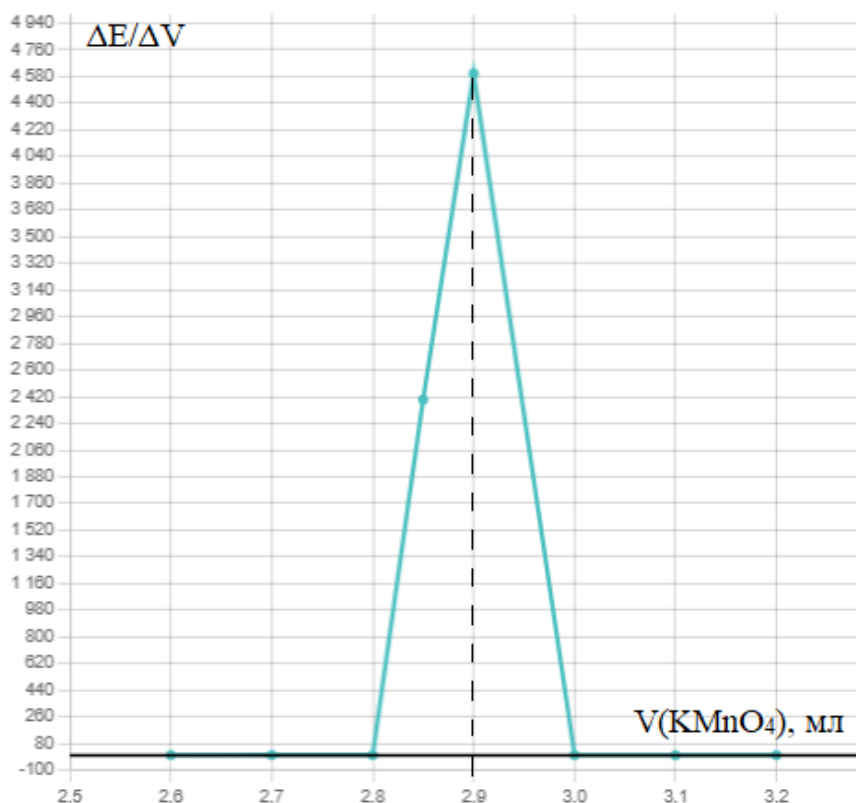


Рисунок 30 – Дифференциальная кривая потенциометрического титрования железа (II)

Точку эквивалентности находим по максимуму на дифференциальной кривой (рис. 30): объем  $\text{KMnO}_4$ , израсходованный на оттитровку железа, составляет 2,9 мл.

Применив основное уравнение титриметрии ( $C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$ ), рассчитаем нормальность раствора железа (II):

$$C_N(1 \text{ Fe}^{2+}) = \frac{C_N(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{аликв.})} = \frac{0,05 \text{ моль/л} \cdot 2,9 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,0145 \text{ моль/л}.$$

По формуле (1.2) рассчитаем массу железа, помещенного в мерную колбу при растворении руды:

$$C_N(fX) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot f(X) \cdot V(p-pa X)}.$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) = C_N(1\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \cdot f(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{колбы}) = \\ = 0,0145 \text{ моль/л} \cdot 55,845 \text{ г/моль} \cdot 1 \cdot 0,2 \text{ л} = 0,1620 \text{ г}.$$

Рассчитаем массовую долю железа в руде:

$$\omega(\text{Fe}^{2+}) = \frac{m(\text{Fe}^{2+})}{m(\text{руды})} \cdot 100 \% = \frac{0,1620 \text{ г}}{0,3241 \text{ г}} \cdot 100 \% = 49,98 \%.$$

### Задачи для самостоятельного решения

#### Спектрофотометрия

1. Оптическая плотность раствора при некоторой длине волны составляет 0,562. Рассчитайте пропускание того же раствора в процентах.

2. Пропускание раствора при некоторой длине волны составляет 50,85 %. Вычислите оптическую плотность того же раствора.

3. Удельный показатель поглощения перманганат-иона в кислом водном растворе при длине волны 528 нм составляет 202. Рассчитайте удельный и молярный показатели поглощения перманганата калия в том же растворе при той же длине волны.

4. По приведенным ниже значениям молярной концентрации и оптической плотности водных сернокислых растворов, содержащих дихромат-ион, рассчитайте средний молярный и средний удельный коэффициенты поглощения дихромат-иона в водном сернокислом растворе при длине волны 350 нм и толщине поглощающего слоя 1 см. Результаты представьте в виде доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95.

$C_M(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ , ммоль/л	15	20	25	30	35	40
A	0,225	0,298	0,378	0,447	0,527	0,598

5. Из анализируемого раствора объемом 100 мл, содержащего окрашенный аммиачный комплекс меди (II) с максимумом в спектре поглощения при длине волны 610 нм отобрали пробу и измерили ее оптическую плотность, которая составила 0,500 единиц в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см. Приготовили пять эталонных растворов, содержащих аммиачный комплекс меди (II), с точно известной концентрацией меди (II), измерили их оптическую плотность в той же кювете, при той же длине волны и получили следующие результаты:

$T(\text{Cu}^{2+})$ , мг/мл	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
A	0,158	0,316	0,474	0,632	0,790

Постройте градуировочный график в координатах  $A-T(\text{Cu}^{2+})$ , мг/мл по результатам, приведенным для эталонных растворов. Определите молярную концентрацию и массу меди (II) в анализируемом растворе.

6. Из анализируемого раствора объемом 50 мл, содержащего сульфосалицилатный комплекс железа (III) с максимумом в спектре поглощения при длине волны 416 нм ( $\text{pH} = 9-11,5$ ), отобрали пробу и измерили ее оптическую плотность, которая составила 0,350 единиц в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. При тех же условиях приготовили пять эталонных растворов, содержащих сульфосалицилатный комплекс железа (III) ( $\text{pH} = 9-11,5$ ) с точно известной концентрацией железа (III), измерили их оптическую плотность в той же кювете при той же длине волны и получили следующие результаты:

$T(\text{Fe}^{3+})$ , мг/л	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
A	0,093	0,186	0,279	0,372	0,465

Постройте градуировочный график в координатах  $A-C_M(\text{Fe}^{3+})$  (моль/л). Найдите концентрацию железа (III), моль/л и массу железа (III) (мг) в анализируемом растворе.

### Потенциометрия

1. Рассчитайте  $\text{pH}$  в растворе уксусной кислоты по следующим экспериментальным данным: была составлена электрохимическая цепь, в качестве индикаторного электрода использовали водородный электрод, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Схема установки имеет вид: *Водородный электрод* /  $\text{CH}_3\text{COOH}$  / 1 М  $\text{KCl}$  /  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}$ . Измеренная ЭДС составила 0,46 В при 25°C,  $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}\downarrow, \text{Cl}) = 0,22$  В.

2. Рассчитайте рН в растворе борной кислоты по следующим экспериментальным данным: была составлена электрохимическая цепь, в качестве индикаторного электрода использовали водородный электрод, в качестве электрода сравнения – каломельный. Схема установки имеет вид: *Водородный электрод / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / 1 М КСl / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg*. Измеренная ЭДС составила 0,59 В при 25°C.

3. Была приготовлена серия стандартных растворов нитрата калия и измерен потенциал калий-селективного электрода в этих растворах относительно хлорсеребряного электрода. Получены данные:

C(KNO <sub>3</sub> ), моль/л	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>
E, мВ	100	46,0	-7,0	-60,0

По этим данным построен градуировочный график.

Картофель измельчили на терке, взяли навеску 2,0000 г, перенесли количественно в мерную колбу вместимостью 1 л и довели до метки дистиллированной водой. Измерили потенциал E<sub>X</sub> калий-селективного электрода в этом растворе. Получили значение E<sub>X</sub> = -30,0 мВ. Рассчитайте массовую долю калия в исследованном образце картофеля.

4. Анализируемый раствор содержит нитрат-ионы. Для их определения составили гальваническую цепь из индикаторного нитрат-селективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, измерили ЭДС пяти эталонных растворов с известной концентрацией нитрат-ионов и получили следующие результаты:

C(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), моль/л	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1
ЭДС, мВ	330	275	225	170	120

В тех же условиях измерили ЭДС цепи с анализируемым раствором и нашли ее равной 250 мВ. Определите методом градуировочного графика титр нитрат-ионов в анализируемом растворе.

5. При потенциометрическом титровании 5 мл раствора органической кислоты 0,1000 М раствором NaOH получены следующие данные:

V(NaOH), мл	0	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50
pH	3,50	3,80	4,15	4,50	4,80	4,95	5,15
V(NaOH), мл	4,00	4,50	4,70	4,80	4,90	5,00	5,10
pH	5,45	5,95	6,15	6,35	6,60	7,00	8,70
V(NaOH), мл	5,20	5,50	6,00	6,50			
pH	9,90	10,70	11,00	11,20			

Рассчитайте константу диссоциации кислоты.

6. При потенциометрическом титровании 10 мл раствора  $\text{HCl}$  0,1000 М раствором  $\text{NaOH}$  получены следующие данные:

V( $\text{NaOH}$ ), мл	0	1,00	2,00	3,50	4,00	5,00	6,00
pH	1,47	1,68	1,70	1,83	1,86	2,05	2,10
V( $\text{NaOH}$ ), мл	7,30	7,50	7,70	7,90	8,10	8,30	8,50
pH	2,83	2,90	2,94	2,98	3,00	3,22	8,09
V( $\text{NaOH}$ ), мл	8,70	9,00	9,50	10,00	11,00		
pH	9,00	9,04	9,28	9,50	9,59		

Найдите содержание хлороводорода в 200 мл раствора.

7. Анализируемый образец соли Мора массой 0,3922 г растворили в серной кислоте с молярной концентрацией 0,5 моль/л, провели потенциометрическое титрование железа (II) стандартным раствором сульфата церия (IV) с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л и получили следующие результаты:

V(титранта), мл	10,00	18,00	19,80	20,00	20,20	22,00	30,00
ЭДС цепи. мВ	771	830	889	1110	1332	1391	1453

Определите массовую долю железа (II) в анализируемом образце графиче-ким и расчетными методами.

8. Анализируемый раствор хлороводородной кислоты объемом 25,00 мл разбавили дистиллированной водой до 100 мл и получили испытуемый раствор. Отобрали 20,00 мл испытуемого раствора, провели его потенциометрическое титрование стандартным 0,1000 моль/л раствором гидроксида натрия и получили следующие результаты:

V(титранта), мл	18,00	19,00	19,90	20,00	20,10	21,00	22,00
pH	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68

Определите молярную концентрацию хлороводородной кислоты в анализируемом растворе графическим и расчетными способами.

### Вопросы для самоконтроля

#### *Варианты количественных определений в ФХМА*

1. Какие различают методы в инструментальных методах анализа по получаемому аналитическому сигналу?
2. Какие варианты измерений используются при количественных определениях в инструментальных методах анализа?
3. Охарактеризуйте следующие варианты измерений:
  - а) метод прямых измерений;
  - б) метод калибровочного (градуировочного) графика;
  - в) метод добавок.
4. В каком случае рационально применять каждый из вариантов количественных определений в инструментальных методах анализа?



### ***Спектрофотометрия***

1. В чем сущность колориметрического, фотометрического и спектрофотометрического методов анализа?
2. Привести уравнение, связывающие коэффициент пропускания и оптическую плотность.
3. Какие факторы влияют на молярный коэффициент поглощения?
4. В каких координатах можно представить спектр поглощения?
5. Какова сущность закона Бугера–Ламберта–Бера?
6. Как проводится выбор оптимальных условий фотометрических определений:
  - а) длина волны;
  - б) толщина светопоглощающего слоя (кюветы);
  - в) концентрации.
7. Объясните сущность методов определения концентрации анализируемого вещества:
  - а) градуировочного графика;
  - б) метода добавок.
8. Назовите особенности спектрофотометрии в ультрафиолетовой области спектра и приведите примеры количественных определений.
9. На чем основан качественный анализ по поглощению в инфракрасной области спектра?
10. Назовите основные узлы приборов для анализов по светопоглощению. Каково назначение каждого из этих узлов?
11. Назовите фотометрические приборы, предназначенные для работы в:
  - а) видимом;
  - б) ультрафиолетовом;
  - в) инфракрасном участке спектра.
12. В каком спектральном интервале в качестве источника света используют лампу накаливания, водородную лампу, штифт Нернста, ртутную лампу?
13. Для каких областей спектра предназначены приборы, оптические детали которых выполнены из:
  - а) стекла;
  - б) кварца;
  - в) поваренной соли?

### ***Потенциометрия***

1. На чем основан потенциометрический метод анализа?
2. Что такое электродный потенциал? Какой вид имеет уравнение Нернста для электродного потенциала? Какие величины в него входят?
3. Какая электродная система используется в потенциометрическом методе анализа?
4. Какой вид имеет уравнение Нернста для потенциала хлорсеребряного электрода? Поясните, почему потенциал хлорсеребряного электрода имеет постоянное значение?
5. Какие индикаторные электроды применяют в потенциометрии?

6. Что такое стеклянный рН-электрод? Как его подготовить к работе? Уравнение Нернста для стеклянного электрода. Как определить стандартный потенциал этого электрода? Его достоинства и недостатки.

7. Какие основные типы ионоселективных электродов? Уравнение Нернста для потенциала ионоселективного электрода. Какие основные характеристики ионоселективных электродов?

8. Как экспериментально определить коэффициент селективности ионоселективного электрода?

9. Какова схема измерения потенциала индикаторного электрода?

10. Измерение рН.

11. Измерения с ионоселективными электродами.

12. Как проводятся аналитические определения с использованием ионоселективных электродов?

13. Сущность потенциометрического метода анализа.

14. Зависимость потенциала электрода от концентрации ионов.

15. Устройство и работа стеклянного электрода.

16. Виды и работа металлических электродов в потенциометрии.

17. Электроды сравнения, применяемые в потенциометрии.

18. Прямая потенциометрия: принцип, применение, достоинства метода.

19. Способы экспериментального установления зависимости потенциала электрода от концентрации.

20. Потенциометрическое титрование: сущность и преимущества метода.

21. Способы нахождения точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.

22. Возможность дифференцированного определения компонентов пробы при потенциометрическом титровании.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов химических специальностей педагогического вуза, изучающих курс аналитической химии. В пособии рассмотрены примеры заданий для самостоятельной работы студентов блоков «Качественный анализ», «Количественный анализ» и «Физико-химические методы анализа», приведены типовые задания и варианты их выполнения с подробным пояснением. Предложенные задания соответствуют программе дисциплины и требуют знания важнейших понятий курса общей химии, аналитической химии, понимание которых во многом определяет успешное усвоение студентами курса аналитической химии и многих последующих химических дисциплин.

Для теоретической подготовки к аудиторным занятиям составлены вопросы и задания. Приведено большое количество задач различных типов. Подобные задания по аналитической химии, как правило, вызывают затруднение у студентов. В пособии предложены задачи и вопросы для самоконтроля подготовки студентов, которые могут быть использованы и преподавателем.

Пособие будет полезно студентам, изучающим указанную дисциплину при подготовке к аудиторным занятиям, контрольным работам, коллоквиумам, а также при выполнении заданий и упражнений внеаудиторной работы. Пособие может быть использовано и студентами старших курсов при подготовке к занятиям многих химических дисциплин, таких как физическая и коллоидная химия, избранные главы общей химии, органический и неорганический синтез и другие, а также и в период прохождения педагогической практики. Данное пособие может быть использовано учащимися старших классов школ профильного обучения и учителями.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Основная литература

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: рабочая тетрадь / сост. И.Г. Карпенко; Министерство просвещения Российской Федерации, Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2024. – 176 с. – ISBN 978-5-907869-47-9. – Текст: непосредственный.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: в 2 т. Т. 1: учеб. для студ. учреждений высш. образования / [Ю.М. Глубоков и др.]; под ред. А.А. Ищенко. – 3-е изд., стер. – Москва: Академия, 2014. – 352 с. – (Сер. Бакалавриат). – ISBN 978-5-4468-1315-5.
3. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: учебник для вузов / А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, В.В. Кузнецов и др.; под ред. О.М. Петрухина. – Москва: Химия, 2001. – 496 с. – ISBN 7245-0953-9.
4. Логинов, Н.Я. Аналитическая химия: учеб. пособие для студентов химико-биол. и биолого-хим. специальностей пед. ин-тов / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. – 2-е изд., перераб. – Москва: Просвещение, 1979. – 480 с.
5. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): в 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учеб. для вузов / Ю.Я. Харитонов. – 2-е изд., испр. – Москва: Высшая школа, 2003. – 559 с. – ISBN 5-06-003965-X.

### Дополнительная литература

6. Воскресенский, А.Г. Сборник задач и упражнений по аналитической химии: учеб. пособие для студентов хим. и биол. спец. пед. ин-тов / А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин, Г.Ф. Семиколенов. – Москва: Просвещение, 1985. – 176 с.
7. Дорохова, Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – Москва: Мир, 2001. – 267 с. – ISBN 5-03-003358-0.
8. Задачник по аналитической химии / Н.В. Клещев, Е.А. Алферов, Н.В. Базалей [и др.]; под ред. Н.В. Клещева. – Москва: Химия, 1993. – 224 с. – ISBN 5-7245-0860-5.
9. Основы аналитической химии: в 2 т. Т. 1: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Т.А. Большова [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд., стер. – Москва: Академия, 2012. – 384 с. – ISBN 978-5-7695-9124-2.

### Справочные издания

10. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч; под ред. А.Т. Пилипенко. – Киев: Наукова думка, 1987. – 828 с.
11. Лидин, Р.А. Справочник по общей и неорганической химии / Р.А. Лидин. – Москва: Просвещение, 1997. – 256 с. – ISBN 5-09-007182-9.
12. Справочник химика: в 5 т. Т. 3 Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / под ред. Б.П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва–Ленинград: Химия, 1965. – 1008 с.
13. Справочные материалы по химии / сост. Е.Г. Турбина [и др.]. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Челябинск: Изд-во ЧГПУ, 2004. – 132 с.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: в 2 т. Т. 1: учеб. для студ. учреждений высш. образования / [Ю.М. Глубоков и др.]; под ред. А.А. Ищенко. – 3-е изд., стер. – Москва: Академия, 2014. – 352 с. – (Сер. Бакалавриат). – ISBN 978-5-4468-1315-5.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: в 2 т. Т. 2: учеб. для студ. учреждений высш. образования / [Н.В. Алов и др.]; под ред. А.А. Ищенко. – 3-е изд., стер. – Москва: Академия, 2014. – 416 с. – (Сер. Бакалавриат). – ISBN 978-5-4468-1316-2.
3. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – 2-е изд., стер. – Минск: Новое знание; Москва: ИНФРА-М, 2011. – 542 с. – ISBN 978-985-475-433-8 (Новое знание); ISBN 978-5-16-004685-3 (ИНФРА-М).
4. Задачник по аналитической химии / Н.В. Клещев, Е.А. Алферов, Н.В. Базалей [и др.]; под ред. Н.В. Клещева. – Москва: Химия, 1993. – 224 с. – ISBN 5-7245-0860-5.
5. Лидин, Р.А. Справочник по общей и неорганической химии / Р.А. Лидин. – Москва: Просвещение, 1997. – 256 с. – ISBN 5-09-007182-9.
6. Логинов, Н.Я. Аналитическая химия: учеб. пособие для студентов химико-биол. и биолого-хим. специальностей пед. ин-тов / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. – 2-е изд., перераб. – Москва: Просвещение, 1979. – 480 с.
7. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 1 / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – Москва: Химия, 1990. – 480 с. – ISBN 5-7245-0751-X.
8. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 2 / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – Москва: Химия, 1990. – 481 – 846 с. – ISBN 5-7245-0752-8.
9. Справочник химика: в 5 т. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / под ред. Б.П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва–Ленинград: Химия, 1965. – 1008 с.
10. Справочные материалы по химии / сост. Е.Г. Турбина [и др.]. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Челябинск: Изд-во ЧГПУ, 2004. – 132 с.
11. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): в 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учеб. для вузов / Ю.Я. Харитонов. – 2-е изд., испр. – Москва: Высшая школа, 2003. – 559 с. – ISBN 5-06-003965-X.

Учебное издание

Карпенко Ирина Геннадьевна

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

**ISBN 978-5-907869-93-6**

Работа рекомендована РИС ЮУрГГПУ  
Протокол № 33 от 2025 г.

Редактор Е.М. Сапегина  
Технический редактор О.М. Нежиренко

Издательство ЮУрГГПУ  
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69

---

Подписано в печать 16.10.2025 г.

Объем 6,9 уч.-изд. л. (17,32 усл.-печ.л.)

Тираж 100 экз.

Бумага офсетная

Формат 60x84 1/8

Заказ № \_\_\_\_\_

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии ЮУрГГПУ  
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69