

Министерство образования и науки Российской Федерации
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»**

М.И. ЛЕБЕДЕВА, И.В. ЯКУНИНА

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано Учёным советом университета
для направлений подготовки бакалавров
280700, 022000, 241000, 260100



Тамбов

• Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ» •
2012

УДК 543(076.5)
ББК Г4я73-5
ЛЗ3

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
А.Б. Климиник

Кандидат химических наук, доцент кафедры органической и
биологической химии ФГБОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»
С.В. Романцова

Лебедева, М.И.

ЛЗ3 Аналитическая химия : сборник задач / М.И. Лебедева, И.В. Якунина ; под общ. ред. М.И. Лебедевой. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 96 с. – 100 экз.
ISBN 978-5-8265-1145-9.

Сборник содержит задачи и вопросы по основным разделам курса аналитической химии. Он составлен по учебной программе дисциплин «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», «Физико-химические методы анализа» для направлений подготовки бакалавров 280700, 022000, 240700, 241000, 260100.

УДК 543(076.5)
ББК Г4я73-5

ISBN 978-5-8265-1145-9

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2012

ВВЕДЕНИЕ

Основой экологического мониторинга является совокупность различных химических наук, каждая из которых нуждается в результатах химического анализа, поскольку химическое загрязнение – основной фактор неблагоприятного антропогенного воздействия на природу. Целью аналитической химии становится определение концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах. Ими являются природные и сточные воды различного состава, донные отложения, атмосферные осадки, воздух, почвы, биологические объекты.

Аналитическая химия – это наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их структуры. Она является научной основой химического анализа.

Химический анализ – это получение опытным путём данных о составе и свойствах объектов. Впервые это понятие научно обосновал Р. Бойль в книге «Химик – скептик» (1661) и ввёл термин «анализ».

Аналитическая химия базируется на знаниях, полученных при изучении курсов неорганической, органической, физической химии; физики и математики.

Цель изучения аналитической химии – освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения народно-хозяйственных задач. Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии.

Оствальд В. писал: «Аналитическая химия, или искусство распознавать вещества или их составные части, занимает среди приложений научной химии особое место, так как вопросы, на которые она даёт возможность ответить, возникают всегда при попытке воспроизвести химические про-

цессы для научных или технических целей. Благодаря такому своему значению аналитическая химия с давних пор встречает постоянную заботу о себе...».

Данный сборник составлен применительно к стандартам и учебным программам по аналитической химии и физико-химическим методам анализа специальностей Тамбовского государственного технического университета.

В сборнике задач представлен теоретический и практический материал по основным разделам аналитической химии, который включает методы количественного анализа: нейтрализации, осаждения, комплексонометрии, окисления и восстановления, потенциометрического, электрогравиметрического и оптического.

Теоретическая часть, приведённая по каждому методу анализа, позволяет студентам лучше понять сущность метода, а решение типовых задач способствует закреплению теоретического материала.

Задачи для самостоятельной работы студентов развивают навыки самостоятельного освоения определённых разделов каждой темы по аналитической химии и физико-химическим методам анализа.

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

1.1. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На всех стадиях любого производства осуществляется *технический контроль*, т.е. проводятся работы по контролю качества продукции в ходе технологического процесса с целью предотвращения брака и выпуска продукции, соответствующей ТУ и ГОСТам.

Технический анализ делится на *общий* – анализ веществ, встречающийся на всех предприятиях (анализ воды, топлива, смазочных материалов) и *специальный* – анализ веществ, встречающихся только на данном предприятии (сырьё, полупродукты, отходы производства, конечный продукт).

С этой целью ежедневно тысячи химиков-аналитиков выполняют миллионы анализов согласно соответствующему международному ГОСТу.

Методика анализа – *подробное описание выполнения аналитических реакций с указанием условий их выполнения*. Её задачей является овладение навыками эксперимента и сущностью аналитических реакций.

1.1.1. Классификация методов анализа

1. *По объектам анализа*: неорганический и органический.

2. *По цели*: качественный и количественный.

Основоположителем качественного анализа считают английского учёного Роберта Бойля, который впервые описал методы обнаружения SO_4^{2-} и Cl^- -ионов с помощью Ba^{2+} и Ag^+ -ионов, а также применил органические красители в качестве индикаторов (лакмус).

Однако аналитическая химия начала формироваться в науку после открытия М.В. Ломоносовым закона сохранения веса веществ при химических реакциях и применения весов в химической практике. Таким образом, *М.В. Ломоносов – основоположник количественного анализа*.

Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ даёт возможность определить содержание отдельных компонентов анализируемого вещества или общее содержание определяемого вещества в исследуемом объекте.

Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определить в анализируемом веществе содержание отдельных элементов, называют *элементным анализом*; функциональных групп – *функциональным анализом*; индивидуальных химических соединений, характеризующихся определённой молекулярной массой, – *молекулярным анализом*.

Совокупность разнообразных химических, физических и физико-химических методов разделения и определения отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем, различающихся по своей

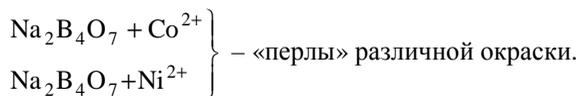
ствам и физическому строению и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, называют *фазовым анализом*.

3. *По способу выполнения*: химические, физические и физико-химические методы.

4. *По массе пробы*: макро – (0,1...1,0 г); полумикро – (0,01...0,10 г); микро – (0,001...0,010 г); ультрамикроанализ – (< 0,001 г).

1.1.2. Способы выполнения аналитической реакции

В основе аналитических методов – получение и измерение *аналитического сигнала*, т.е. любое проявление химических и физических свойств вещества в результате протекания химической реакции. Аналитические реакции можно проводить «сухим» и «мокрым» путём. Так, реакции окрашивания пламени (Na^+ – жёлтый; Sr^{2+} – красный; Ba^{2+} – зелёный), образование окрашенных «перлов» буры осуществляются «сухим» путём.



Чаще всего аналитические реакции проводят в растворах. Анализируемый объект (индивидуальное вещество или смесь веществ) может находиться в любом агрегатном состоянии (твёрдом, жидком, газообразном). Объект для анализа называется *образцом* или *пробой*. Один и тот же элемент в образце может находиться в различных химических формах. Например: S^0 , S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и т.д. В зависимости от цели и задачи анализа после переведения в раствор пробы проводят *элементный анализ* (определение общего содержания серы) или *фазовый анализ* (определение содержания серы в каждой фазе или в её отдельных химических формах).

Выполняя ту или иную аналитическую реакцию, необходимо строго соблюдать определённые условия её протекания (температура, pH раствора, концентрация и т.д.) с тем, чтобы она протекала быстро и имела достаточно низкий предел обнаружения.

2. МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Основным уравнением процесса нейтрализации является взаимодействие H^+ -ионов с ионами OH^- , сопровождающееся образованием слабого электролита H_2O :



Методы нейтрализации позволяют количественно определять кислоты, гидроксиды и другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с гидроксидами и кислотами, а также смеси кислот и гидроксидов.

Процесс нейтрализации можно представить графически в виде кривой титрования, изображающей изменение рН титруемого раствора по мере добавления к нему стандартного раствора титранта. На основании кривых титрования проводят выбор индикатора.

Момент эквивалентности устанавливают индикаторным методом по изменению окраски индикатора, 1–2 капли которого добавляют в титруемый раствор, или рН-метрически.

2.1. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25 °С

Соединение	Степень диссоциации	K
NH_4OH		$1,76 \cdot 10^{-5}$
NH_2OH		$9,67 \cdot 10^{-7}$
HNO_2		$4,00 \cdot 10^{-4}$
H_2CO_3	I	$4,50 \cdot 10^{-7}$
	II	$4,70 \cdot 10^{-11}$
$H_2C_2O_4$	I	$5,40 \cdot 10^{-2}$
	II	$5,40 \cdot 10^{-5}$
HCN		$7,90 \cdot 10^{-10}$
CH_3COOH		$1,78 \cdot 10^{-5}$
$HCOOH$		$1,77 \cdot 10^{-4}$
C_2H_5COOH		$1,40 \cdot 10^{-5}$
H_3BO_3	I	$5,30 \cdot 10^{-10}$
CH_3NH_2	I	$4,40 \cdot 10^{-4}$
$C_2H_5NH_2$	I	$5,60 \cdot 10^{-4}$

2.2. Формулы для вычисления в титриметрическом анализе

Исходные величины	Определение методом отдельных навесок		Выражение нормальности (н.) и титра (Т)
	отдельных навесок	штатирования	
1. Прямое титрование			
Молярность (с) стандартного раствора (c_B)	$m = \frac{V_B \cdot c_B \cdot M_A}{1000}$ (2.1)		$n_B = \frac{T_B \cdot 1000}{\mathcal{E}_B}$ (2.4)
Нормальность стандартного раствора (N_B)	$m = \frac{K_B \cdot V_B \cdot \mathcal{E}_A}{1000}$ (2.2)	$m = \frac{K_B \cdot V_B \cdot \mathcal{E}_A}{1000 \cdot V_A}$ (2.3)	$n_A = \frac{K_B \cdot V_B}{V_A}$ (2.5)
Титр стандартного раствора (T_B)	$m = \frac{\mathcal{E}_A \cdot V_B}{\mathcal{E}_B}$ (2.6)		$T = \frac{K_B \cdot \mathcal{E}_A}{1000}$ (2.8)
Титр стандартного раствора по определяемому веществу ($T_{B,A}$)	$m = T_{B,A} \cdot V_B$ (2.9)	$m = \frac{T_{B,A} \cdot V_B \cdot V_A}{\mathcal{E}_B}$ (2.7)	$T_{B,A} = \frac{T_B \cdot \mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B}$ (2.11)
2. Обратное титрование			
Нормальность стандартных растворов (N_B, N_B')	$m = \frac{(K_B \cdot V_B - K_B' \cdot V_{B'}) \cdot \mathcal{E}_A}{1000}$ (2.12)	$m = \frac{(K_B \cdot V_B - K_B' \cdot V_{B'}) \cdot \mathcal{E}_A \cdot V_A}{1000 \cdot V_B}$ (2.13)	
Титр стандартных растворов (T_B, T_{B1})	$m = \left(\frac{T_B \cdot V_B}{\mathcal{E}_{B1}} - \frac{T_B \cdot V_{B1}}{\mathcal{E}_B} \right) \cdot \mathcal{E}_A$ (2.14)	$m = \left(\frac{T_B \cdot V_B}{\mathcal{E}_B} - \frac{T_{B1} \cdot V_{B1}}{\mathcal{E}_{B1}} \right) \cdot \mathcal{E}_A \cdot \frac{V_A}{V_B}$ (2.15)	$n_B = \frac{T_B \cdot 1000}{\mathcal{E}_B}$ (2.16)
Определение содержания вещества А, ω, %			
	$\omega, \% = \frac{m \cdot 100}{a}$ (2.17)	$\omega, \% = \frac{m \cdot 100}{a}$ (2.18)	
<p>Примечание: m – масса вещества А, г; \mathcal{E} – масса эквивалента, г/моль; V_A – общий объём раствора, в котором растворена навеска; V_B – объём aliquотной части; a – навеска вещества, г.</p>			

2.1. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 2.1. Вычислите pH 0,05 М раствора КОН.

Решение. КОН – сильный электролит;

$$[\text{OH}^-] = c(\text{KOH}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 5 = 1,3;$$

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14; \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,3 = 12,7.$$

Пример 2.2. Вычислите концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ и pH 0,5 М раствора пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, если $K_{\text{к}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$.

Решение. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ – слабая кислота. Для слабых кислот $[\text{H}^+]$ вычисляется по формуле

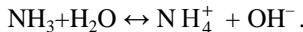
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{к}} c_{\text{к}}},$$

$$\text{тогда } [\text{H}^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = \sqrt{0,7 \cdot 10^{-5}} = 2,6 \cdot 10^{-3};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2,6 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 2,6 = 2,58.$$

Пример 2.3. Вычислите pH 0,01 М раствора аммиака, если $K_0 = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Решение. В водном растворе аммиака имеет место равновесие:



Поскольку $K_0 < 10^{-2}$, полагаем, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна его общей концентрации:

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3.$$

Для слабых оснований $[\text{H}^+]$ вычисляют по формуле

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_0 c_0}},$$

$$\text{тогда } [\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}} = 2,38 \cdot 10^{-11};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2,38 \cdot 10^{-11} = 11 - \lg 2,38 = 10,63.$$

Пример 2.4. К 80 см³ 0,1 н. раствора CH_3COOH прибавили 20 см³ 0,2 н. раствора CH_3COONa . Рассчитайте pH полученного раствора, если $K_{\text{к}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Объем раствора, полученного после сливания исходных растворов, равен $80 + 20 = 100 \text{ см}^3$;

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH}) V(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_{\text{раствора}}} = \frac{0,1 \cdot 80}{100} = 0,08 \text{ моль/дм}^3;$$

$$n(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COONa}) V(\text{CH}_3\text{COONa})}{V_{\text{раствора}}} = \frac{0,2 \cdot 20}{100} = 0,04 \text{ моль/дм}^3.$$

Для буферных растворов, образованных слабой кислотой и солью этой кислоты, $[H^+]$ находят по формуле

$$[H^+] = K_k \frac{c_k}{c_c};$$

$$[H^+] = 1,78 \cdot 10^{-5} \frac{0,08}{0,04} = 3,56 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pH = -\lg [H^+]; \quad pH = -\lg 3,56 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 3,56 = 4,45.$$

Пример 2.5. Формиатный буферный раствор имеет $pH = 2,75$. Рассчитайте соотношение концентраций муравьиной кислоты и формиата натрия в этом растворе, если $K_k = 1,77 \cdot 10^{-4}$.

Решение. $pH = 2,75$, $[H^+] = 10^{-2,75} = 10^{-3} \cdot 10^{0,25} = 1,77 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Из формулы примера 2.4 следует:

$$\frac{c(\text{HCOOH})}{c(\text{HCOONa})} = \frac{[H^+]}{K(\text{HCOOH})}; \quad \frac{c(\text{HCOOH})}{c(\text{HCOONa})} = \frac{1,77 \cdot 10^{-3}}{1,77 \cdot 10^{-4}} = 10.$$

Пример 2.6. Из 2,5000 г Na_2CO_3 приготовлено 500 см³ раствора. Вычислите титр, молярную и нормальную концентрации раствора.

Решение. Определяемое вещество (А) – Na_2CO_3

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль; $\Xi(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53$ г/моль;

$$T_A = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V} = \frac{2,5000}{500} = 0,005000 \text{ г/см}^3.$$

Молярную концентрацию c можно определить по формуле

$$c = \frac{T \cdot 1000}{M};$$

$$c = \frac{0,005000 \cdot 1000}{106} = 0,04717 \text{ моль/дм}^3.$$

Для определения нормальной концентрации (н.) воспользуемся формулой (2.4) табл. 2.2:

$$n = \frac{T \cdot 1000}{\Xi},$$

тогда $n = \frac{0,005 \cdot 1000}{53} = 0,09434$ моль/дм³;

Пример 2.7. Вычислите содержание K_2CO_3 (ω , %) в образце золы, если на нейтрализацию образца массой 0,4245 г израсходовано 20,25 см³ 0,2 н. раствора HCl .

Уравнение реакции: $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$.

Решение. HCl – титрант (В); K_2CO_3 – определяемое вещество (А).

$M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138$ г/моль; $\Xi(\text{K}_2\text{CO}_3) = 69$ г/моль;

Искомую величину ω , %, находим по формуле (2.17) табл. 2.2:

$$\omega, \% = \frac{m \cdot 100}{a},$$

где a – навеска вещества = 0,4245 г; m – масса K_2CO_3 , которая содержится в данной навеске, определённая по формуле (2.2) табл. 2.2:

$$m = \frac{0,2 \cdot 20,25 \cdot 69}{1000} = 0,2795 \text{ г},$$

тогда $\omega, \% = \frac{0,2795 \cdot 100}{0,4245} = 65,83\%$.

Пример 2.8. Вычислите нормальность раствора HCl , если на титрование 30 см^3 этого раствора израсходовано $15,8 \text{ см}^3$ $0,2 \text{ н.}$ раствора $NaOH$.

Решение. $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

HCl – определяемое вещество (А);

$NaOH$ – титрант (В).

Нормальность HCl определяем по формуле (2.5) табл. 2.2:

$$N_{HCl} = \frac{0,2 \cdot 15,8}{30} = 0,105 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 2.9. Раствор карбоната натрия титруют раствором HCl с титром $0,003650 \text{ г/см}^3$ в присутствии метилового оранжевого. Вычислите титр раствора HCl по определяемому веществу (Na_2CO_3).

Решение. А – определяемое вещество; Na_2CO_3 , $\Xi(Na_2CO_3) = 53 \text{ г/моль}$; В – титрант, HCl .

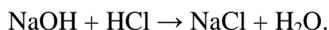
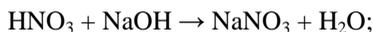
Тогда по формуле (2.11) табл. 2.2 получим

$$T_{HCl} = \frac{0,003650 \cdot 53}{36,50} = 0,005300 \text{ г/см}^3.$$

Пример 2.10. Навеску азотной кислоты массой $1,0100 \text{ г}$ перенесли в раствор, содержащий 25 см^3 $0,502 \text{ М}$ раствора $NaOH$. Оставшийся после реакции избыток $NaOH$ оттитровали $10,50 \text{ см}^3$ $0,101 \text{ М}$ раствора HCl . Вычислите содержание HNO_3 в кислоте ($\omega, \%$).

Решение.

Уравнения реакций:



Определяемое вещество (А) – HNO_3 ; $M = 63 \text{ г/моль}$;

Титранты: $NaOH$ (B_1) и HCl (B_2), их молярные концентрации равны нормальным.

Массу (m) HNO_3 определяем по формуле (2.12) табл. 2.2:

$$m(HNO_3) = \frac{(0,502 \cdot 25 - 0,101 \cdot 10,5) \cdot 63}{1000} = 0,7238 \text{ г}.$$

Массовая доля HNO_3 в навеске кислоты, рассчитанная по формуле (2.17) табл. 2.2, составит

$$\omega, \%(\text{HNO}_3) = \frac{0,7238 \cdot 100}{1,0100} = 71,67 \%$$

2.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

При решении задач используйте данные табл. 2.1 и 2.2.

1. Вычислите и сравните pH растворов: а) 0,1 М HCl и 0,1 М CH_3COOH ; б) растворов, содержащих 7 г/дм³ HCl и 7 г/дм³ CH_3COOH .

Ответ: а) 1 и 2,88; б) 0,72 и 2,85.

2. Вычислите концентрацию ионов HCOO^- , H^+ и pH в: а) 0,03 М HCOOH ; б) растворе ($\omega = 5,0\%$); в) растворе, содержащем 4,6 г/дм³ HCOOH .

Ответ: а) $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] = 2,24 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; pH = 2,65;

б) $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] = 1,39 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; pH = 1,86;

в) $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] = 4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; pH = 2,38.

3. Вычислите концентрацию ионов OH^- , H^+ и pH в:

а) 0,01 М NH_2OH ; б) растворе NH_2OH ($\omega = 0,1\%$).

Ответ: а) $[\text{H}^+] = 1,02 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³; $[\text{OH}^-] = 9,80 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; pH = 9,99; б) $[\text{H}^+] = 5,90 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³; $[\text{OH}^-] = 1,70 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; pH = 10,23.

4. При какой концентрации CH_3COOH диссоциирована на 30%?

Ответ: $1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

5. При какой концентрации HCOOH диссоциирована на 50%?

Ответ: $3,60 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

6. Титр раствора CH_3COOH равен $0,337 \cdot 10^{-4}$ г/см³. Вычислите молярную концентрацию этой кислоты.

Ответ: $5,62 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

7. Вычислите молярность раствора HCOOH , имеющего pH 3,0.

Ответ: $5,65 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

8. Определите молярность раствора HCN , имеющего pH 5,0.

Ответ: 0,127 моль/дм³.

9. Концентрация ионов H^+ в 0,1 М растворе CH_3COOH равна $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Вычислите константу и степень диссоциации кислоты.

Ответ: $1,71 \cdot 10^{-5}$; 1,3%.

10. Вычислите константу диссоциации HCOOH , если в растворе $\omega = 0,46\%$ она диссоциирована на 4,2%.

Ответ: $1,80 \cdot 10^{-4}$.

11. Вычислите константу диссоциации диметиламина, если в 0,2 М растворе он диссоциирован на 7,42 %.

Ответ: $1,20 \cdot 10^{-3}$.

12. Как изменится pH и степень диссоциации CH_3COOH в 0,2 М растворе, если к 100 см^3 этого раствора прибавили 30 см^3 0,3 М раствора CH_3COONa .

Ответ: $\text{pH} = 2,73$ и $\alpha = 0,94\%$; $\text{pH} = 4,42$ и $\alpha = 1,08\%$.

13. Рассчитайте pH раствора, если к 100 см^3 0,0375 М раствора CH_3COOH прибавили CH_3COONa массой 0,1020 г.

Ответ: 4,27.

14. Вычислите концентрацию ионов H^+ , OH^- и pH раствора, полученного смешением 25 см^3 0,2 М раствора CH_3COOH и 15 см^3 0,1 М раствора CH_3COONa .

Ответ: $[\text{H}^+] = 5,93 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм^3 ;
 $[\text{OH}^-] = 1,69 \cdot 10^{-10}$ моль/ дм^3 ; $\text{pH} = 4,23$.

15. Определите pH раствора, если в 1 дм^3 раствора содержится CH_3COOH и CH_3COONa массой 60,05 г и 82,03 г соответственно.

Ответ: 4,76.

16. Вычислите концентрацию ионов H^+ , OH^- и pH раствора полученного смешением 15 см^3 0,1 М раствора HCOOH и 12 см^3 0,2 М раствора HCOONa .

Ответ: $[\text{H}^+] = 1,12 \cdot 10^{-4}$ моль/ дм^3 ;
 $[\text{OH}^-] = 8,91 \cdot 10^{-11}$ моль/ дм^3 ; $\text{pH} = 3,95$.

17. Вычислите pH раствора если к 2 дм^3 воды прибавили HCOOH и HCOOK массой 23,00 и 21,00 г соответственно.

Ответ: 3,45.

18. В растворе объёмом $0,5 \text{ дм}^3$ содержится CH_3COONa массой 4,10 г. Вычислите pH и степень гидролиза (h) соли.

Ответ: $\text{pH} = 8,88$; $h = 7,6 \cdot 10^{-3}\%$.

19. В 200 см^3 раствора содержится CH_3COONa массой 4,10 г. Вычислите pH и степень гидролиза соли.

Ответ: $\text{pH} = 10,90$; $h = 1,59\%$.

20. К 30 см^3 воды прибавили 5 см^3 3 М раствора KNO_2 . Вычислите pH и степень гидролиза соли.

Ответ: $\text{pH} = 8,52$; $h = 7,62 \cdot 10^{-4}\%$

21. В 500 см^3 раствора содержится Na_2CO_3 массой 2,52 г. Определить pH и степень гидролиза соли.

Ответ: $\text{pH} = 9,50$; $h = 6,8 \cdot 10^{-2}\%$.

22. Вычислите pH и степень гидролиза соли в 0,05 М растворе Na_2CO_3 . Чему будет равен pH, если раствор разбавить водой в 5 раз?

Ответ: $\text{pH} = 9,53$; $h = 0,067\%$; $\text{pH} = 9,17$.

23. Вычислите pH и степень гидролиза соли в 0,05 М растворе Na_2CO_3 . Чему будет равен pH, если раствор разбавить водой в 10 раз?

Ответ: pH = 6,98; $h = 0,19 \cdot 10^{-3} \%$; pH = 6,48.

24. В растворе объемом 250 см^3 содержится NH_4Cl массой 0,54 г. Вычислите pH и степень гидролиза соли.

Ответ: pH = 5,32; $h = 1,2 \cdot 10^{-2} \%$.

25. Вычислите $[\text{H}^+]$ и pH 0,01 М и 0,05 н. растворов H_2SO_4 .

Ответ: $2 \cdot 10^{-2}$ моль/ дм^3 ; 1,70; $5 \cdot 10^{-2}$ моль/ дм^3 ; 1,30.

26. Вычислите $[\text{H}^+]$ и pH раствора H_2SO_4 с массовой долей кислоты 0,5% ($\rho = 1,00 \text{ г/см}^3$).

Ответ: 0,1 моль/ дм^3 ; 1,00.

27. Вычислите $[\text{H}^+]$ и pH раствора гидроксида калия, если в 2 дм^3 раствора содержится KOH массой 1,12 г.

Ответ: 12,00.

28. Вычислите $[\text{H}^+]$ и pH 0,5 М раствора гидроксида аммония.

Ответ: $3,37 \cdot 10^{-12}$ моль/ дм^3 ; 11,47.

29. Вычислите pH раствора, полученного при смешивании 500 см^3 0,02 М раствора CH_3COOH с равным объемом 0,2 М раствора CH_3COOK .

Ответ: 5,76.

30. Определите pH буферной смеси, содержащей равные объемы растворов NH_4OH и NH_4Cl с массовыми долями 5,0%.

Ответ: 9,41.

31. Вычислите, в каком соотношении надо смешать ацетат натрия и уксусную кислоту, чтобы получить буферный раствор с pH = 5,00.

Ответ: 1 : 1,8.

32. Чему равны молярные массы эквивалентов H_2SO_4 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реакциях полной и неполной нейтрализации? Напишите уравнения этих реакций.

33. Из Na_2CO_3 массой 5,3000 г приготовили 1 дм^3 раствора. Вычислите молярную, нормальную концентрации и титр раствора.

Ответ: 0,05 моль/ дм^3 ; 0,10 моль/ дм^3 ; 0,005300 г/ см^3 .

34. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора H_2SO_4 с титром 0,004900 г/ см^3 .

Ответ: 0,05 моль/ дм^3 ; 0,10 моль/ дм^3 .

35. Вычислите нормальную концентрацию раствора Na OH, если $T_{\text{NaOH/CaO}}$ равен 0,002914 г/ см^3 .

Ответ: 0,1039 моль/ дм^3 .

36. Определите $T_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, если $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}}$ составляет 0,005643 г/ см^3 .

Ответ: 0,004932 г/ см^3 .

37. Определите молярную, нормальную концентрации и $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO}}$, если $T_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ равен $0,004852 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $0,04947 \text{ моль/дм}^3$; $0,09894 \text{ моль/дм}^3$; $0,002774 \text{ г/см}^3$.

38. К 550 см^3 $0,1925 \text{ М}$ раствора HCl прибавили $50,00 \text{ см}^3$ раствора HCl с титром $0,023700 \text{ г/см}^3$. Вычислите нормальную концентрацию и титр полученного раствора.

Ответ: $0,2306 \text{ моль/дм}^3$; $0,008408 \text{ г/см}^3$.

39. Вычислите нормальную концентрацию раствора H_2SO_4 , титр которого равен $0,024460 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $0,4988 \text{ моль/дм}^3$.

40. Какую массу щёлочи, содержащей NaOH ($\omega = 98,0\%$) и индифферентные примеси ($\omega = 2,0\%$), необходимо взять для приготовления 200 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора.

Ответ: $0,8160 \text{ г}$.

41. Определите содержание Na_2CO_3 (ω , %) в образце загрязнённой соды, если на нейтрализацию образца массой $0,2848 \text{ г}$ израсходовано $42,45 \text{ см}^3$ $0,197 \text{ М}$ раствора HCl .

Ответ: $89,63\%$.

42. Какой объём $0,15 \text{ н}$. раствора NaOH пойдёт на титрование:

а) $21,00 \text{ см}^3$ $0,1133 \text{ н}$ раствора HCl ;

б) $21,00 \text{ см}^3$ раствора HCl с титром $0,003810 \text{ г/см}^3$?

Ответ: а) $15,86 \text{ см}^3$; б) $14,61 \text{ см}^3$.

43. На титрование $20,00 \text{ см}^3$ HNO_3 затрачено $15,00 \text{ см}^3$ $0,12 \text{ М}$ раствора NaOH . Вычислите нормальную концентрацию, титр раствора HNO_3 и массу HNO_3 в 250 см^3 раствора.

Ответ: $0,09 \text{ моль/дм}^3$; $0,005670 \text{ г/см}^3$; $1,4175 \text{ г}$.

44. На титрование образца технической соды массой $0,2240 \text{ г}$ в присутствии метилового оранжевого израсходовано $18,00 \text{ см}^3$ стандартного раствора HCl с титром $0,003646 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте содержание Na_2CO_3 в исходном образце соды (ω , %).

Ответ: $42,59\%$.

45. Азотную кислоту неизвестной концентрации разбавили в мерной колбе вместимостью 250 см^3 . На титрование $25,00 \text{ см}^3$ полученного раствора израсходовано $32,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH с $T_{\text{NaOH/HNO}_3}$ равным $0,063000 \text{ г/см}^3$. Вычислите массу HNO_3 .

Ответ: $20,16 \text{ г}$.

46. Навеску извести массой $0,7500 \text{ г}$ обработали 100 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора HCl ; избыток кислоты оттитровали $20,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH с титром $0,004216 \text{ г/см}^3$. Вычислите содержание CaO в извести (ω , %).

Ответ: $29,50\%$.

47. На титрование образца технической буры массой 0,2298 г израсходовано $10,60 \text{ см}^3$ $0,106 \text{ М}$ раствора HCl . Определите содержание $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в образце (ω , %).

Ответ: 93,24 %.

48. Определите нормальность раствора KOH , если на титрование $15,00 \text{ см}^3$ его израсходовали $18,70 \text{ см}^3$ раствора HCl ($T_{\text{HCl}} = 0,002864 \text{ г/см}^3$).

Ответ: $0,09787 \text{ моль/дм}^3$.

49. Определите объём раствора HCl ($\omega = 30,14 \%$, $\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$), который следует взять для приготовления 1 дм^3 раствора с титром HCl , равным $0,003650 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $10,53 \text{ см}^3$.

50. Из навески буры $0,6227 \text{ г}$ приготовили 200 см^3 раствора. $20,00 \text{ см}^3$ этого раствора оттитровали $19,50 \text{ см}^3$ раствора HCl . Вычислите нормальную концентрацию раствора буры и молярную концентрацию раствора HCl .

Ответ: $0,01633 \text{ моль/дм}^3$; $0,01675 \text{ моль/дм}^3$.

51. Вычислите величину навески CaCO_3 (х. ч.), если после обработки её $50,00 \text{ см}^3$ $0,2 \text{ М}$ раствора HCl на титрование избытка кислоты израсходовано $10,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH . Установлено, что на титрование $25,00 \text{ см}^3$ NaOH расходуется $24,00 \text{ см}^3$ HCl .

Ответ: $404,32 \text{ мг}$.

52. Вычислите нормальность раствора HCl , если на титрование $20,00 \text{ см}^3$ его израсходовано $19,20 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора NaOH , приготовленного из фиксанала.

Ответ: $0,09600 \text{ н.}$

53. Какой объём раствора HCl ($\omega = 38,0\%$, $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления $1,0 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ М}$ раствора.

Ответ: $8,00 \text{ см}^3$.

54. Вычислите нормальную концентрацию и титр раствора HCl , если на титрование буры массой $0,4217 \text{ г}$ израсходовано $17,50 \text{ см}^3$ кислоты.

Ответ: $0,1264 \text{ моль/дм}^3$; $0,004607 \text{ г/см}^3$.

55. Какую навеску кальцита, содержащего CaCO_3 ($\omega = 60\%$), нужно взять для анализа, чтобы на титрование её израсходовать $15,00 \text{ см}^3$ раствора HCl с титром $0,003820 \text{ г/см}^3$?

Ответ: $0,1311 \text{ г}$.

56. Навеску карбоната натрия $0,1054 \text{ г}$ обработали $25,00 \text{ см}^3$ $0,20 \text{ М}$ раствора HCl . Избыток кислоты оттитровали $25,40 \text{ см}^3$ $0,12 \text{ М}$ раствора NaOH . Вычислите содержание Na_2CO_3 в исходном образце (ω , %).

Ответ: $98,10\%$.

57. Определите временную жёсткость воды, если на титрование с метиловым оранжевым 200 см^3 исследуемой воды израсходовано $10,00 \text{ см}^3$ раствора HCl с титром $0,001760 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $2,4 \text{ мэкв/дм}^3$.

58. Определите молекулярную массу монокарбоновой кислоты, если известно, что на титрование 0,1500 г её расходуется 10,56 см³ 0,05 М раствора КОН.

Ответ: 284 а.е.м.

59. Для нейтрализации смеси гидрокарбонатов калия и натрия массой 8,8000 г потребовалось 500 см³ 0,2 М раствора HCl. Определите состав смеси.

Ответ: 2,5000 г KHCO₃; 6,3000 г NaHCO₃.

60. Можно ли титровать 0,01 н. HCl 0,01 н. раствором NaOH с бромфеноловым синим (pT = 3,8)?

Ответ: Нет.

61. Чему равна индикаторная ошибка титрования 0,1 н. раствора NaOH 0,1 н. раствором HCl с метиловым красным (pT = 5)?

Ответ: 0,02%.

62. Можно ли оттитровать 0,01 н. раствора CH₃COOH 0,01 н. раствором NaOH с нейтральным красным (pT = 7)?

Ответ: Да.

63. Навеску технической буры 2,0712 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 см³ и довели до метки дистиллированной водой. На титрование 20,00 см³ полученного раствора (аликвоты) израсходовали 21,80 см³ HCl (T_{HCl/NaOH} = 0,000397 г/см³). Вычислите содержание Na₂B₄O₇ · 10H₂O в исходном образце (ω, %).

Ответ: 99,71%.

64. Какую навеску NaOH нужно взять, чтобы на титрование её раствора израсходовать 22,00 см³ раствора HCl (T_{HCl/Na₂O} = 0,003514 г/см³)?

Ответ: 0,0998 г.

65. На титрование раствора, содержащего технический КОН массой 3,1580 г, израсходовано 27,45 см³ раствора HCl (T_{HCl/NaOH} = 0,07862 г/см³). Вычислите содержание КОН в исходном образце (ω, %).

Ответ: 95,87%.

66. Навеску щелочи 0,5341 г, содержащую NaOH (ω = 92,0%) и индифферентные примеси (ω = 8,0%), растворили в мерной колбе вместимостью 100 см³ и довели до метки дистиллированной водой. Определите нормальность, T_{HCl}, T_{HCl/NaOH}, если на титрование 15,00 см³ полученного раствора NaOH израсходовано 19,50 см³ кислоты.

Ответ: n(HCl) = 0,09446 моль/дм³; T_{HCl} = 0,003444 г/см³;
T_{HCl/NaOH} = 0,003778 г/см³.

67. На нейтрализацию смеси, состоящей из карбонатов кальция и бария массой 0,2140 г, израсходовали 15,00 см³ 0,2 н. раствора соляной кислоты. Вычислите содержание CaCO₃ и BaCO₃ в смеси (ω, %).

Ответ: 39,44% CaCO₃; 60,56% BaCO₃.

68. К 50,00 см³ 0,1012 н. раствора MgSO₄ прибавили 25,00 см³ 0,2514 н. раствора NaOH и смесь разбавили водой в мерной колбе вместимостью 100 см³ и отфильтровали. Затем 50,00 см³ фильтрата оттитровали 0,1046 н. раствором HCl. Определите объём кислоты, израсходованной на титрование.

Ответ: 5,86 см³.

69. Рассчитайте навеску K₂CO₃, если на титрование её раствора израсходовано 20,00 см³ 0,05 М раствора H₂SO₄.

Ответ: 0,1382 г.

70. Чему равна масса серной кислоты, содержащейся в растворе, если на её титрование расходуется 23,50 см³ раствора NaOH с титром 0,005764 г/см³?

Ответ: 166,1 мг.

71. На титрование с метиловым оранжевым образца технической кальцинированной соды массой 0,3240 г израсходовано 32,54 см³ 0,1594 н. раствора HCl. Определите содержание Na₂CO₃ в образце (ω, %).

Ответ: 84,85%.

72. Сколько HCl содержится в растворе, если на его нейтрализацию требуется 22,00 см³ 0,114 М раствора Na₂CO₃?

Ответ: 182,8 мг.

73. Рассчитайте массовую долю Na₂B₄O₇ · 10H₂O (ω, %) в её загрязнённом образце, если на титрование раствора, содержащего 0,8750 г буры, требуется 20,40 см³ 0,212 н. раствора HCl.

Ответ: 94,2%.

74. Навеску карбоната марганца 0,2308 г растворили в 50,00 см³ 0,102 н. раствора серной кислоты. Избыток кислоты оттитрован 11,30 см³ раствора NaOH (T = 0,004124 г/см³). Определите содержание MnCO₃ в образце (ω, %), если известно, что присутствующие в карбонате марганца примеси не реагирует с кислотой и щёлочью.

Ответ: 98%.

75. К раствору, содержащему H₂C₂O₄ · 10H₂O массой 0,7500 г, добавили 25,00 см³ раствора KOH, а затем избыток последнего оттитровали 4,02 см³ 0,125 н. раствора HCl. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора KOH.

Ответ: 0,4950 моль/дм³.

76. Определите содержание (NH₄)₂SO₄ в растворе, если после обработки раствора 20,00 см³ 0,23 н. раствора NaOH на титрование избытка последней израсходовано 8,30 см³ 0,10 н. раствора HCl.

Ответ: 0,2490 г.

77. Какую навеску щавелевой кислоты H₂C₂O₄ · 2H₂O нужно взять, чтобы на титрование её раствора потребовалось 20,00 см³ 0,1 н. раствора NaOH?

Ответ: 0,1261 г.

78. Какой объём соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления $2,0 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора?

Ответ: $6,0 \text{ см}^3$.

79. Рассчитайте молярную концентрацию HCl , если на титрование раствора, содержащего $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой $0,4668 \text{ г}$, требуется $18,38 \text{ см}^3$ раствора HCl ?

Ответ: $0,1332 \text{ моль/дм}^3$.

80. Вычислите $T_{\text{HCl/СаО}}$ для $0,1143 \text{ М}$ раствора HCl .

Ответ: $0,003205 \text{ г/см}^3$.

81. Какой объём раствора серной кислоты ($\omega = 95,82\%$, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления $2,5 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ М}$ раствора?

Ответ: $13,9 \text{ см}^3$.

82. Какую навеску Na_2CO_3 следует взять для приготовления 1 дм^3 раствора с титром $0,005300 \text{ г/см}^3$?

Ответ: $5,3000 \text{ г}$.

83. Какую навеску буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) следует взять для приготовления $0,5 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ М}$ раствора?

Ответ: $19,0685 \text{ г}$.

84. Сколько раствора H_2SO_4 ($\omega = 14,73\%$, $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) следует взять для приготовления 2 дм^3 $0,1 \text{ М}$ раствора?

Ответ: 121 см^3 .

85. Какой объём воды следует добавить к $0,5 \text{ дм}^3$ $0,2 \text{ М}$ раствора HCl , чтобы получить раствор с титром $0,000730 \text{ г/см}^3$?

Ответ: $4,50 \text{ дм}^3$.

86. Сколько 1 М раствора NaOH следует добавить к 1 дм^3 $0,1 \text{ М}$ раствора NaOH , чтобы получить $0,2 \text{ М}$ раствор?

Ответ: 125 см^3 .

87. Вычислите содержание раствора Na_2CO_3 (ω , %) в образце технической соды массой $0,2005 \text{ г}$, если на титрование раствора с метилоранжем израсходовано $20,00 \text{ см}^3$ $0,101 \text{ М}$ раствора HCl .

Ответ: $53,39\%$.

88. К раствору, содержащему азотную кислоту массой $1,0100 \text{ г}$, добавили $25,00 \text{ см}^3$ $0,502 \text{ М}$ раствора NaOH . На титрование избытка NaOH израсходовано $10,50 \text{ см}^3$ $0,101 \text{ М}$ раствора HCl . Вычислите содержание HNO_3 в исходном растворе (ω , %).

Ответ: $71,69\%$.

89. Навеску уксусной кислоты массой $1,0000 \text{ г}$ растворили в мерной колбе вместимостью 200 см^3 . На титрование 20 см^3 этого раствора израсходовано $15,50 \text{ см}^3$ раствора NaOH с титром $0,004088 \text{ г/см}^3$. Вычислите содержание CH_3COOH в образце (ω , %).

Ответ: $95,12\%$.

90. Вычислите массу азотной кислоты HNO_3 в 10 см^3 её раствора, если на титрование этого раствора израсходовано $12,50 \text{ см}^3$ $1,01 \text{ М}$ раствора NaOH .

Ответ: 0,7955 г.

91. Вычислите титр раствора HCl , если на титрование $10,00 \text{ см}^3$ его расходуется $12,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH с титром $0,004000 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $0,04375 \text{ г/см}^3$.

92. Вычислите титр и молярную концентрацию раствора HNO_3 , если на титрование $15,00 \text{ см}^3$ расходуется $10,00 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ раствора KOH .

Ответ: $0,004201 \text{ г/см}^3$; $0,06667 \text{ моль/дм}^3$.

93. Навеску Na_2CO_3 массой $0,5300 \text{ г}$ растворили в мерной колбе вместимостью 250 см^3 ; $25,00 \text{ см}^3$ этого раствора оттитровали $24,50 \text{ см}^3$ раствора HCl в присутствии метилового оранжевого. Вычислите нормальную концентрацию раствора карбоната натрия и молярную концентрацию раствора HCl .

Ответ: $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,04001 \text{ моль/дм}^3$; $c_{\text{HCl}} = 0,04082 \text{ моль/дм}^3$.

94. Вычислите величину навески химически чистого CaCO_3 , если после обработки её $50,00 \text{ см}^3$ $0,2 \text{ М}$ раствора HCl на титрование остатка кислоты израсходовано $10,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH . Установлено, что на титрование $25,00 \text{ см}^3$ NaOH расходуется $24,00 \text{ см}^3$ HCl .

Ответ: 404,3 мг.

95. Навеску азотной кислоты массой $1,0100 \text{ г}$ перевели в раствор, содержащий $25,00 \text{ см}^3$ $0,5020 \text{ М}$ раствора NaOH . Оставшийся после реакции избыток NaOH оттитровали $10,50 \text{ см}^3$ $0,1010 \text{ М}$ HCl . Вычислите массовую долю HNO_3 в кислоте.

Ответ: 71,69%.

96. Навеску карбоната натрия массой $0,1054 \text{ г}$ обработали $25,00 \text{ см}^3$ $0,20 \text{ М}$ раствора HCl ; избыток кислоты оттитровали $25,40 \text{ см}^3$ $0,12 \text{ М}$ раствора NaOH . Вычислите массовую долю Na_2CO_3 (ω , %) в образце.

Ответ: 76,42%.

97. Вычислите pH раствора при титровании 100 см^3 $0,02 \text{ н.}$ раствора HCl $0,2 \text{ н.}$ раствором NaOH , когда оттитровано: а) 90%; б) 101%.

Ответ: а) 2,74; б) 10,26.

98. Вычислите pH раствора при титровании 100 см^3 $0,02 \text{ н.}$ раствора HCl $0,2 \text{ н.}$ раствором NaOH , когда оттитровано: а) 99,9%; б) 110%.

Ответ: а) 4,74; б) 11,26.

99. Вычислите pH раствора при титровании 100 см^3 $0,1 \text{ н.}$ раствора CH_3COOH $0,1 \text{ н.}$ раствором NaOH , когда оттитровано: а) 90%; б) 101%.

Ответ: а) 5,69; б) 11,00.

100. Вычислите pH раствора при титровании 20 см^3 $0,1 \text{ н.}$ раствора NH_4OH $0,1 \text{ н.}$ раствором HCl , когда прибавлено HCl : а) 15 см^3 ; б) 25 см^3 .

Ответ: а) 8,77; б) 1,95.

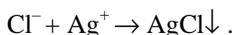
3. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

В методах осаждения определяемый компонент какой-либо реакцией переводят в малорастворимое соединение. Образующийся осадок отделяют от раствора, промывают, сушат, прокаливают при высокой температуре и взвешивают. Если химическая формула взвешиваемого соединения известна, легко рассчитать и количество входящего в его состав нужного компонента. Методы очень точны, но длительны и трудоёмки.

Теория гравиметрических методов анализа включает учение об образовании осадков, формулирует требования к гравиметрическим формам и т.д. Основная операция в гравиметрическом анализе – количественное осаждение определяемого компонента. Получаемый осадок должен быть свободен от загрязнений; необходимо, чтобы он легко отделялся от раствора, т.е. отфильтровывался и промывался. Осадок должен либо сам быть соединением постоянного состава, который не трудно взвесить, либо переводиться в такое соединение высушиванием или прокаливанием.

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются константой равновесия – так называемым *произведением растворимости* (ПР). *Это постоянная величина, равная произведению активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.*

Пример:



Образуется белый коллоидный осадок AgCl.

В насыщенном водном растворе имеет место



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

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

В растворах малорастворимых веществ концентрации ионов малы и мало отличаются от активности ионов, коэффициенты активности близки к 1, следовательно, ПР (AgCl) можно записать в виде следующего выражения:

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]. \quad (3.1)$$

В общем виде для малорастворимого электролита A_aB_b :

$$\text{ПР}(\text{A}_a\text{B}_b) = [\text{A}]^a [\text{B}]^b . \quad (3.2)$$

Величины ПР даны в справочных таблицах (табл. 3.1).

3.1. Производство растворимости (ПР) важнейших малорастворимых веществ при 25 °С

Формула вещества	ПР	pПП= -lgПП
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ⁻)	$1 \cdot 10^{-32}$	32,0
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
Bi(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-32}$	31,5
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40
CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$	6,57
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-3}$	3
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,20
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,00
Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$	37,5
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	17,3
HgS (чёрный)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,8
Mg(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-11}$	10,92
MnS	$7,0 \cdot 10^{-10}$	9,60
Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	14,89
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,79
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,98
Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$	19,98
PbS	$1 \cdot 10^{-7}$	7,0
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$	17,15

Осадок выпадает из пересыщенного раствора, т.е. если произведение концентрации ионов, способных образовывать малорастворимое вещество, больше величины ПР данного вещества.

Если же произведение концентраций ионов меньше величины ПР, то осадок не образуется, а при внесении в такой раствор твёрдого вещества будет наблюдаться его растворение.

Для электролитов типа АВ растворимость (S) равна

$$S, \text{ моль/дм}^3 = \sqrt{\text{ПР}} \quad (3.3)$$

Растворимость малорастворимого электролита состава A_aB_b равна

$$S = a^{+b} \sqrt{\frac{\text{ПР}}{a^a b^b}}. \quad (3.4)$$

Растворимость AgCl при избытке Cl^- -ионов составит

$$S = \text{ПР}/[\text{Cl}^-]_{\text{изб.}} \quad (3.5)$$

3.2. Значения коэффициентов активности f в зависимости от ионной силы раствора μ

Ионы	Значения f при μ					
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,10	0,20
$\text{Me}^{1+};$ An^{1-}	0,97	0,93	0,90	0,81	0,76	0,70
$\text{Me}^{2+};$ An^{2-}	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
$\text{Me}^{3+};$ An^{3-}	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04

3.1. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 3.1. Вычислите растворимость CaCO_3 и выразите её в моль/дм³ и в г на 100 г насыщенного раствора, если $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 1,70 \cdot 10^{-8}$.

Решение. $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{насыщ. раствор}} \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$;

$$\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,70 \cdot 10^{-8}.$$

Поскольку в насыщенном растворе концентрации $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$ равны x , и тогда $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = x^2$; $x = \sqrt{\text{ПР}(\text{CaCO}_3)} = 1,30 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, т.е. растворимость CaCO_3 составит $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Растворимость S (г) получим, умножив растворимость в моль/дм³ на молярную массу CaCO_3 , т.е. на 100 г/моль:

$$S = 1,30 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ г/дм}^3 = 1,30 \text{ г/100 см}^3.$$

Приняв плотность такого разбавленного раствора равной 1, получим растворимость CaCO_3 , равную $1,30 \cdot 10^{-3}$ г/100 г.

Пример 3.2. Вычислите растворимость $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ и выразите её в моль/дм³ и г/дм³, если $\text{PP}(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 7,9 \cdot 10^{-43}$.

Решение.



$$\text{PP}(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Pb}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Растворимость малорастворимого вещества состава A_aB_b равна

$$S = a^{+b} \sqrt[a^a b^b]{\text{PP}(\text{A}_a \text{B}_b)}, \quad (3.4)$$

тогда растворимость $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ составит

$$S = \sqrt[3+2]{\frac{\text{PP}(\text{Pb}_3\text{PO}_4)_2}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{7,9 \cdot 10^{-43}}{108}} = \sqrt[5]{7,31 \cdot 10^{-45}} = 1,064 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Растворимость S (г) получим, умножив растворимость на молярную массу в г/моль ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, т.е. на 811 г/моль. Тогда растворимость $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ составит $8,62 \cdot 10^{-7}$ г/дм³.

Пример 3.3. Вычислите $\text{PP}(\text{BaSO}_4)$, если растворимость его составляет $2,33$ мг/дм³.

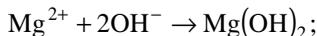
Решение. $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$. Так как $[\text{Ba}^{2+}]$ равна $[\text{SO}_4^{2-}]$ и равна концентрации BaSO_4 моль/дм³, то необходимо рассчитать последнюю величину, для чего $2,33$ мг/дм³ = $2,33 \cdot 10^{-3}$ г/дм³ нужно разделить на молярную массу BaSO_4 , равную $233,4$ г/моль, т.е.

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 2,33 \cdot 10^{-3} / 233,4 = 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Произведение растворимости BaSO_4 составит $1,00 \cdot 10^{-5} \cdot 1,00 \cdot 10^{-5} = 1,00 \cdot 10^{-10}$.

Пример 3.4. Может ли образоваться осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если смешать равные объёмы $0,5$ М раствора MgCl_2 и $0,1$ М раствора NaOH ?

Решение. При сливании двух равных объёмов суммарный объём раствора увеличится вдвое, а концентрация уменьшится вдвое, т.е. концентрация раствора MgCl_2 будет равной $0,5/2 = 0,25$ моль/дм³, а концентрация NaOH – равной $0,1/2 = 0,05$ моль/дм³.



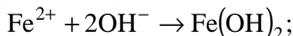
$$\text{PP}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 6,00 \cdot 10^{-10} \text{ (табл. значение).}$$

С учётом условия задачи находим произведение концентраций ионов $[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 0,25 \cdot 0,05^2 = 6,25 \cdot 10^{-4}$. Сопоставляя полученную величину с табличным значением, находим, что рассчитанное произведение кон-

центраций ионов превышает $\text{PP}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, т.е. раствор пересыщен и осадок должен образоваться.

Пример 3.5. При каком значении pH начнется образование осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ из 0,1 М раствора FeSO_4 при добавлении раствора щёлочи?

Решение. Ионное уравнение реакции



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

Так как FeSO_4 – сильный электролит, то $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ моль/дм³, и тогда, исходя из выражения ПР, получим

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\text{ПР}/0,1} = 10^{-8};$$

$$\text{pOH} = -\lg 10^{-8} = 8;$$

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

Пример 3.6. Вычислите растворимость BaSO_4 (моль/дм³) в 0,1 М растворе серной кислоты; $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,10 \cdot 10^{-10}$.

Решение. $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$. Пусть $x = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$, тогда растворимость (BaSO_4) в воде будет равна $\sqrt{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)} = 1,00 \cdot 10^{-5} = 1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. В присутствии 0,1 М H_2SO_4 – сильного электролита, $[\text{SO}_4^{2-}] = (x + 0,1)$ моль/дм³, тогда $\text{PP} = x(x + 0,1) = 1,10 \cdot 10^{-10}$, откуда $x = 1,10 \cdot 10^{-10}/(x + 0,1)$. Поскольку $x \leq 0,10$, то можно сделать упрощение:

$$x = 1,10 \cdot 10^{-10}/0,1 = 1,10 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Или в общем виде растворимость S малорастворимого вещества в присутствии одноименного иона равна

$$S = \frac{\text{ПР}}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{изб}}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 10^{-9}. \quad (3.5)$$

Таким образом, растворимость (BaSO_4) в 0,1 М растворе H_2SO_4 снизилась в 10 000 раз.

Пример 3.7. Какую навеску чугуна, содержащего серу ($\omega = 2\%$), следует взять для её гравиметрического определения в виде BaSO_4 , чтобы при анализе можно было получить 0,5 г осадка?

Решение. Вычисляем фактор пересчёта

$$F = \frac{M(S)}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{32}{233} = 0,1373.$$

Умножив F на массу весовой формы, получаем массу серы:

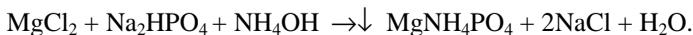
$$0,5 \cdot 0,1373 = 0,0686 \text{ г.}$$

Вычисляем навеску чугуна, учитывая массовую долю серы:

$$(0,0686 \cdot 100)/2 = 3,4300 \text{ г.}$$

Пример 3.8. Рассчитайте объём 0,05 М раствора Na_2HPO_4 , необходимый для осаждения ионов магния в виде MgNH_4PO_4 из 100 см^3 0,02 М раствора MgCl_2 , если взят 20%-ный избыток раствора Na_2HPO_4 .

Решение.



Из уравнения реакции следует, что на один моль MgCl_2 расходуется 1 моль Na_2HPO_4 . Количество MgCl_2 в растворе составит $0,02 \cdot 100/1000 = 0,002$ моль. Находят объём 0,05 М раствора Na_2HPO_4 , в котором содержится 0,002 моль этой соли: $V = 0,002/0,05 = 0,04 \text{ дм}^3 = 40 \text{ см}^3$. С учетом 20% избытка общий объём Na_2HPO_4 составит 48 см^3 .

Пример 3.9. Для промывания осадка BaSO_4 массой 0,5000 г используют 250 см^3 воды. Вычислите потери осадка (ω , %) за счет промывания и растворения.

Решение. Растворимость осадка составит $1,10 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм^3 , тогда масса BaSO_4 , растворяющегося в 250 см^3 воды, составит

$$m = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,25 \text{ дм}^3 \cdot 233 \text{ г/моль} = 0,0006 \text{ г.}$$

Массовая доля потерь осадка составит

$$\omega, \% = \frac{m100}{m_{\text{ос}}} = \frac{0,0006}{0,5000} = 0,12\% .$$

Пример 3.10. Вычислите число молекул воды в кристаллогидрате ацетата свинца, если из его навески массой 0,3243 г получено 0,2593 г сульфата свинца.

Решение. Пусть молярная масса кристаллогидрата

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, будет $M(x)$. $M(\text{PbSO}_4) = 303$ г/моль;

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль; $M(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 325$ г/моль.



$$0,2593 \text{ г} - 0,3243 \text{ г}$$

$$303 \text{ г/моль} - y \text{ г/моль}$$

$$y = \frac{303 \cdot 0,3243}{0,2593} = 379 \text{ г/моль.}$$

Поскольку $M(x) = M(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2) + xM(\text{H}_2\text{O})$

$$x = \frac{379 - 325}{18} = 3.$$

Таким образом, формула кристаллогидрата – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Пример 3.11. Чему равна концентрация ионов Ba^{2+} в растворе, если к 100 см^3 0,05 М раствора BaCl_2 прибавлено 100 см^3 0,06 М раствора K_2SO_4 ?

Решение. $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \downarrow \text{BaSO}_4$.

Количество ионов Ba^{2+} в 0,05 М растворе BaCl_2 составит $0,1 \cdot 0,05 = 0,005$ моль. Количество SO_4^{2-} -ионов в 0,06 М растворе K_2SO_4 равно $0,1 \cdot 0,06 = 0,006$ моль. Тогда избыток SO_4^{2-} -ионов будет равен $0,006 \cdot 0,005 = 0,001$ моль, а молярная концентрация избытка SO_4^{2-} -ионов в полученном растворе составит

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,001}{0,1+0,1} = 0,005 \text{ моль/дм}^3.$$

Применяя формулу (3.5), получим

$$x = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,005} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 3.12. Для определения содержания серы навеску руды массой 2,0000 г с содержанием серы, равным 20%, сплавляли с Na_2O_2 . Плав растворили в 200 см³ воды. Какой объём 0,25 М раствора BaCl_2 потребуется для осаждения серы в виде BaSO_4 из 20 см³ полученного раствора?

Решение. Масса серы в навеске руды равна $0,2 \cdot 2 = 0,4$ г. В 20 см³ полученного раствора масса серы составит

$$m(S) = \frac{0,4 \cdot 20}{200} = 0,04 \text{ г, или } \frac{0,04 \cdot 20}{32} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Следовательно, количество SO_4^{2-} -ионов составит $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль-ионов.

По закону эквивалентов следует, что количество BaCl_2 тоже равно $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль. Объём раствора BaCl_2 составит

$$V(\text{BaCl}_2) = \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{0,25} = 0,005 \text{ дм}^3 = 5 \text{ см}^3.$$

Пример 3.13. При осаждении ионов Ba^{2+} создан избыток карбонат-ионов, равный 10^{-3} моль/дм³. Сколько граммов Ba^{2+} останется в растворе, если осаждение проводили в объёме 200 см³?

Решение. $\text{PR}(\text{BaCO}_3) = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-10}$ (табл. значение),
отсюда $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{PR}(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{4 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$

Тогда количество Ba^{2+} -ионов равно

$$v(\text{Ba}^{2+}) = 4 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2 = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль,}$$

а масса

$$m(\text{Ba}^{2+}) = v(\text{Ba}^{2+}) M(\text{Ba}^{2+}) = 0,8 \cdot 10^{-7} \cdot 137,33 = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

Пример 3.14. Какой объём раствора HCl ($\omega = 15\%$, $\rho = 0,99853 \text{ г/см}^3$) требуется для растворения 1,5 г MgO ?

Решение. $2\text{HCl} + \text{MgO} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

$$\omega(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{\rho V} \cdot 100\% \rightarrow V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100}{\omega(\text{HCl}) \rho}$$

Количество молей MgO, содержащихся в 1,5 г оксида, равно

$$v(\text{MgO}) = \frac{1,5}{40,305} = 0,0372 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

тогда

$$v(\text{HCl}) = 0,074 \cdot 10^{-3} \text{ моль}, m(\text{HCl}) = 0,074 \cdot 10^{-3} \cdot 36,5 = 2,72 \text{ г.}$$

Отсюда

$$v(\text{HCl}) = \frac{2,72 \cdot 100}{15} \cdot 0,99853 = 18,11 \text{ см}^3.$$

3.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

При решении задач используйте табл. 3.1 и 3.2.

101. Вычислите произведение растворимости: а) хромата серебра, если в 500 см^3 воды растворяется 0,0110 г Ag_2CrO_4 ; б) бромата серебра, если в 200 см^3 воды растворяется 0,3500 г AgBrO_3 ; в) пиррофосфата бария, если в 100 см^3 воды растворяется $8,78 \cdot 10^{-3}$ г $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$; г) PbClF если в 250 см^3 воды растворяется $3,52 \cdot 10^{-4}$ моль этой соли; д) селенита цинка, если в 200 см^3 воды растворяется $1,95 \cdot 10^{-2}$ г ZnSeO_3 .

Ответ: а) $1,15 \cdot 10^{-12}$; б) $5,5 \cdot 10^{-5}$; в) $3 \cdot 10^{-11}$; г) $2,8 \cdot 10^{-9}$; д) $2,6 \cdot 10^{-7}$.

102. Вычислите растворимость (моль/дм³): а) AgCl в воде; б) AgCl в 0,01 М KCl ; в) CaC_2O_4 в воде; г) CaC_2O_4 в 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; д) SrSO_4 в воде.

Ответ: а) $1,3 \cdot 10^{-5}$; б) $1,78 \cdot 10^{-8}$; в) $4,8 \cdot 10^{-5}$; г) $2,3 \cdot 10^{-7}$; д) $5,66 \cdot 10^{-4}$.

• В задачах 103 – 115 рассчитайте ПР по данным растворимости малорастворимых веществ.

103. 500 см^3 насыщенного раствора содержит $9,33 \cdot 10^{-4}$ г AgCl .

Ответ: $1,7 \cdot 10^{-10}$.

104. Из 2 дм^3 насыщенного раствора после выпаривания получен BaCrO_4 массой 0,0072 г.

Ответ: $2,02 \cdot 10^{-10}$.

105. Растворимость CaCO_3 равна 6,20 мг/дм³.

Ответ: $3,84 \cdot 10^{-9}$.

106. Растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равна $2,00 \cdot 10^{-8}$ г/дм³.

Ответ: $3,30 \cdot 10^{-38}$.

107. 2,5 дм³ насыщенного раствора содержит MgNH₄PO₄ массой 21,5 мг.

Ответ: 2,50·10⁻¹³.

108. Растворимость AgI равна 2,87·10⁻³ мг/дм³.

Ответ: 1,49·10⁻¹⁶.

109. Насыщенный раствор содержит PbSO₄ массой 3,84 мг в 100 см³.

Ответ: 1,61·10⁻⁸.

110. В 2 дм³ насыщенного раствора содержится CaCO₃ массой 0,1240 г.

Ответ: 3,84·10⁻⁷.

111. Растворимость PbI₂ равна 6,50·10⁻⁴ моль/дм³.

Ответ: 1,00 10⁻⁹.

112. Насыщенный раствор содержит CaSO₄ массой 40,80 мг в 100 см³.

Ответ: 9,00·10⁻⁶.

113. Растворимость Ag₃PO₄ равна 1,96·10⁻³ г/дм³.

Ответ: 1,3·10⁻²⁰.

114. Растворимость CaC₂O₄ равна 4,8·10⁻⁵ моль/дм³.

Ответ: 2,3·10⁻⁹.

115. В 200 см³ раствора содержится BaCrO₄ массой 0,57 мг.

Ответ: 1,25·10⁻¹⁰.

116. В 20 см³ раствора содержится K₂CrO₄ массой 20 мг и K₂SO₄ массой 15 мг соответственно. К раствору прибавляют малыми порциями Pb(NO₃)₂. Какая соль будет осаждаться первой?

Ответ: PbCrO₄.

117. На основании произведения растворимости рассчитайте, сколько граммов BaCrO₄ содержится в 500 см³ насыщенного раствора этой соли.

Ответ: 1,6·10⁻³ г.

118. Какие навески сплава, содержащего около 65% Pb и 15% Sn, потребуются для определения этих элементов, если свинец определяют в виде PbSO₄ (масса осадка 0,5000 г), а олово в виде SnO₂ (масса осадка 0,2000 г).

Ответ: 0,53 г; 1,05 г.

119. Какую навеску вещества, содержащего около 20% NaCl и 30% KCl, следует взять для определения хлорида в виде AgCl (масса осадка 0,5000 г)?

Ответ: 0,4600 г.

120. Технический хлорид бария содержит около 97% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Какую навеску следует взять для получения 0,3000 г осадка BaSO_4 ?

Ответ: 0,3200 г.

121. Сульфат алюминия содержит около 88% $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте навеску, необходимую для определения алюминия в виде Al_2O_3 массой 0,1000 г.

Ответ: 0,7400 г.

122. Какое вещество начнет осаждаться первым при постепенном приливании AgNO_3 к раствору, в 1 дм^3 которого содержится 0,01 моля KCl и 0,10 моля K_2CrO_4 ?

Ответ: AgCl .

123. В 100 см^3 раствора содержится 200 мг-ионов Ba^{2+} и 1 мг-ион Pb^{2+} . Какое вещество будет осаждаться первым при постепенном приливании K_2CrO_4 ? Можно ли количественно разделить указанные катионы в этом растворе с помощью хромата калия?

Ответ: PbCrO_4 ; нельзя.

124. Какую навеску пирита FeS_2 содержащего около 30% серы, нужно взять для анализа, чтобы получить 0,3000 г осадка BaSO_4 ?

Ответ: 0,1400 г.

125. Из навески 0,1500 г серного колчедана получили осадок BaSO_4 массой 0,5155 г. Каково содержание (ω , %) серы в колчедане? Пересчитайте содержание серы на абсолютно сухое вещество, если влажность колчедана 2,55%.

Ответ: 47,20%; 48,43%.

126. Вычислите содержание Co в сплаве (ω ,%), если из навески массой 0,2100 г после осаждения кобальта α -нитрозо- β -нафтолом получили прокалённый осадок Co_3O_4 массой 0,1012 г?

Ответ: 35,38%.

127. Вычислите содержание Na_2SO_4 и NaCl в техническом сульфате натрия (ω ,%), если из навески массой 0,3500 г было получено 0,4839 г BaSO_4 и 0,0417 г AgCl .

Ответ: 84,30% Na_2SO_4 ; 4,85% NaCl .

128. Вычислите содержание Ag (ω ,%), если из навески анализируемого сплава массой 0,2466 г после соответствующей обработки получили осадок AgCl массой 0,2675 г.

Ответ: 81,62%.

129. Вычислите содержание NaCl (ω ,%) в техническом хлориде натрия, если из навески массой 0,3000 г получили осадок AgCl массой 0,6280 г. Каково содержание NaCl в абсолютно сухом веществе, если влажность технического продукта 3,58%?

Ответ: 85,41%; 88,58%.

130. Вычислите число молекул воды в молекуле кристаллогидрата хлорида бария, если из его навески массой 0,3245 г получили 0,3100 г BaSO_4 .

Ответ: 2.

131. Сколько молекул воды содержится в молекуле кристаллогидрата сульфата магния, если из его навески массой 0,5520 г получили $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ массой 0,2492 г?

Ответ: 7.

132. Сколько молекул воды содержится в молекуле кристаллогидрата сульфата алюминия, если из его навески массой 0,7000 г получили Al_2O_3 массой 0,1073 г?

Ответ: 18.

133. Вычислите число молекул воды в молекуле кристаллогидрата сульфата кобальта, если из его навески массой 0,4800 г получили BaSO_4 массой 0,3985 г.

Ответ: 7.

134. Определите формулу кристаллогидрата сульфата хрома, если из его навески массой 0,8500 г получили Cr_2O_3 массой 0,1803 г.

Ответ: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

135. Вычислите число молекул воды в молекуле железозамонийных квасцов, если из навески квасцов массой 0,5020 г получили Fe_2O_3 массой 0,0891 г.

Ответ: 24.

136. Определите формулу кристаллогидрата сульфата марганца, если из его навески массой 0,3240 г получили BaSO_4 массой 0,3137 г.

Ответ: $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

137. Сколько молекул воды содержится в молекуле кристаллогидрата хлорида кальция, если из его навески массой 1,0000 г получили CaO массой 0,2560 г?

Ответ: 6.

138. Из навески частично выветрившегося сульфата натрия массой 0,4000 г получили BaSO_4 массой 0,3262 г. Определите формулу кристаллогидрата.

Ответ: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

139. Какую навеску $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ надо взять для анализа, чтобы получить прокалённый осадок CaO массой 0,3000 г?

Ответ: 0,5500 г.

140. Смесь содержит по массе около 50% Cl^- -ионов. Какую навеску этой смеси надо взять, чтобы получить AgCl массой 0,5000 г?

Ответ: 0,2480 г.

141. Какую навеску карналлита ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) надо взять для анализа, чтобы получить прокалённый осадок $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ массой 0,1200 г? Известно, что карналлит содержит по массе около 20% прочих примесей.

Ответ: 0,3700 г.

142. Вычислите массу Cr^{+3} -ионов, оставшихся в 200 cm^3 раствора после осаждения хромата свинца, если концентрация ионов свинца при этом составляет 10^{-3} моль-ионов.

Ответ: $1,87 \cdot 10^{-10}$ г.

143. Рассчитайте навеску фосфорита, содержащего около 20% P_2O_5 , необходимую для получения $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ массой 0,3000 г.

Ответ: 0,9600 г.

144. Какую навеску цемента, содержащего около 20% магнезия, следует взять для анализа, чтобы получить осадок оксихинолята магнезия $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ массой 0,3000 г?

Ответ: 0,1200 г.

145. Какую навеску смеси, содержащей по массе 40% MgSO_4 и 60% CoSO_4 , надо взять для получения прокалённого осадка BaSO_4 массой 0,2500 г?

Ответ: 0,1500 г.

146. Сколько вещества, содержащего около 50% железа, следует взять для анализа, чтобы масса прокалённого осадка Fe_2O_3 была 0,1000 г?

Ответ: 0,1400 г.

147. Какую навеску Fe_3O_4 следует взять для получения Fe_2O_3 массой 1,0000 г?

Ответ: 0,9700 г.

148. Какой объём 0,10 М раствора AgNO_3 потребуется для осаждения хлорид-ионов из навески NaCl массой 0,1200 г?

Ответ: 21 cm^3 .

149. Из глины массой 0,6254 г после обработки и прокаливании получили CaO и MgO массами 0,2484 г и 0,0754 г соответственно. Вычислите массовую долю кальция и магнезия (ω , %) в глине.

Ответ: 28,37%; 7,24%.

150. Рассчитайте объём раствора осадителя ($\omega((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4\%$; $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$), необходимый для осаждения кальция из раствора хлорида кальция, в котором предполагается содержание 0,0500 г Ca^{2+} ?

Ответ: 4,5 cm^3 .

151. Сплав массой 0,4000 г, содержащего по массе 20% серебра, растворили в HNO_3 и Ag^+ -ионы осадил 0,30 М раствором KSCN . Какой объём осадителя затратили при этом?

Ответ: 2,5 cm^3 .

152. Какой объём HCl ($\rho = 1,20 \text{ г/см}^3$) требуется для растворения 10,0000 г известняка, содержащего 95,5% CaCO_3 и 4,5% индифферентных (не растворяющихся в соляной кислоте) примесей?

Ответ: 5,81 см^3 .

153. Из 25,00 см^3 раствора сульфата меди получен осадок CuSCN массой 0,2144 г. Вычислите содержание меди (г/дм^3 раствора).

Ответ: 4,480 г/дм^3 .

154. В растворе бромида натрия осадил Br^- -ионы в виде AgBr . После высушивания масса осадка составила 0,2510 г. Вычислите содержание NaBr в растворе.

Ответ: 0,1375 г.

155. Из навески чугунных стружек массой 2,8510 г после соответствующей обработки был получен прокалённый осадок SiO_2 массой 0,0824 г. Вычислите содержание кремния ($\omega, \%$) в анализируемом чугуне.

Ответ: 1,35%.

156. Для определения сульфатной серы в минерале его навеску массой 1,1850 г перевели в раствор и отделили мешающие примеси, а сульфат-ионы осадил в виде BaSO_4 . Осадок промыли, высушили и прокалили. Масса BaSO_4 составила 0,1321 г. Вычислите массу и массовую долю серы в минерале.

Ответ: 0,0182 г; 1,5%.

157. Для определения влажности взяли образец массой 0,5436 г. После высушивания масса составила 0,5246 г. Вычислите массовую долю воды в образце (влажность).

Ответ: 3,5%.

158. Из навески соли железа получен прокалённый осадок Fe_2O_3 массой 0,1652 г. Вычислите содержание: а) Fe^{3+} и б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворе.

Ответ: а) 0,1156 г; б) 0,4130 г.

159. Какой объём раствора HCl ($\omega = 36\%$; $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) следует взять для осаждения серебра в виде AgCl из сплава массой 2,0000 г при содержании в нём серебра 22%.

Ответ: 0,35 см^3 .

160. Вычислите массовую долю Fe_3O_4 в магнитном железняке, если из технического железняка массой 0,6000 г получили Fe_2O_3 массой 0,4326 г.

Ответ: 69,6%.

161. Какова будет потеря массы осадка PbSO_4 при промывании его 0,003 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ объёмом 200 см^3 ?

Ответ: 0,32 мг.

162. Сколько сульфата бария растворится при промывании его:

а) 250 см^3 чистой воды;

б) 250 см^3 воды, содержащей $0,8300 \text{ г}$ сульфата аммония.

Ответ: а) $0,6 \text{ мг}$; б) $0,0163 \text{ мг}$.

163. Осадок BaSO_4 промыт 200 см^3 воды. Сколько граммов BaSO_4 потеряно при промывании?

Ответ: $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ г}$.

164. Сколько BaSO_4 растворится в 250 см^3 промывной жидкости, приготовленной из 500 см^3 воды и 2 см^3 $0,1 \text{ н.}$ раствора H_2SO_4 .

Ответ: $16,1 \cdot 10^{-6} \text{ г}$.

165. Какова будет потеря массы осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при промывании его 500 см^3 дистиллированной воды?

Ответ: $0,0155 \text{ г}$.

166. Вычислите потери PbSO_4 (г и %) за счёт растворимости осадка, полученного при добавлении 20 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и полуторного избытка $0,1 \text{ М}$ раствора H_2SO_4

Ответ: $1,212 \cdot 10^{-5} \text{ г}$; $0,002\%$.

167. Вычислите потери BaSO_4 (моль/ дм^3) за счёт растворимости осадка при осаждении бария эквивалентным количеством сульфат-ионов. Какова потеря от растворимости, если концентрацию SO_4^{2-} -ионов повысить до $0,01$ моль/ дм^3 ?

Ответ: $1,049 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм^3 ; $1,1 \cdot 10^{-8}$ моль/ дм^3 .

168. $5,0 \text{ см}^3$ $0,10 \text{ н.}$ раствора H_2SO_4 разбавили водой до 1 дм^3 . Полученным раствором промыли $0,45 \text{ г}$ осадка сульфата бария, затратив на это 300 см^3 раствора. Рассчитайте массовую долю осадка, растворённого в ходе промывания, при условии полного насыщения солью.

Ответ: $0,001\%$.

169. Для промывания осадка CaCO_3 массой $0,3000 \text{ г}$ используют 250 см^3 воды. Вычислите потери осадка (ω , %) за счёт растворимости.

Ответ: $0,58\%$.

170. Вычислите потери осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (ω , %) за счёт его растворимости, если при промывании осадка массой $0,2000 \text{ г}$ используется 250 см^3 воды.

Ответ: $3,87\%$.

171. Во сколько раз растворимость BaCO_3 в $0,01 \text{ М}$ растворе KNO_3 выше по сравнению с его растворимостью в воде?

Ответ: $1,4$.

172. Во сколько раз растворимость хромата бария в воде больше, чем в $0,01 \text{ М}$ растворе K_2CrO_4 ?

Ответ: 790 .

173. Во сколько раз растворимость CaC_2O_4 в $1,0 \cdot 10^{-2}$ М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ меньше, чем в воде?

Ответ: 209.

174. Сколько молей ионов Sr^{2+} останется в 500 см^3 насыщенного раствора при осаждении SrSO_4 , если концентрация сульфат-ионов при этом 10^{-2} моль/дм³?

Ответ: $1,6 \cdot 10^{-5}$.

175. Произведение активностей $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равно $3,5 \cdot 10^{-11}$. Вычислите с учётом коэффициентов активности растворимость $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и концентрацию Ag^+ в насыщенном растворе.

Ответ: $6,7 \cdot 10^{-2}$ г/см³; $4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

176. Вычислите ионную силу растворов:

а) 0,02 М MgSO_4 ; б) 0,75 М KCl ; в) 0,01 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; г) 2,10 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; д) 0,01 М NaNO_3 и 0,03 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в одном растворе.

Ответ: а) 0,08; б) 0,75; в) 0,15; г) 6,3; д) 0,1.

177. После растворения KCl , MgSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в воде молярная концентрация этих солей равна соответственно: 0,05, 0,02 и 0,01 М. Вычислите ионную силу раствора.

Ответ: 0,28.

178. Вычислите растворимость CaCO_3 в 0,01 М растворе KNO_3 (протонизацией карбонат-иона пренебречь). Во сколько раз растворимость CaCO_3 в этом растворе больше, чем в воде?

Ответ: $1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 0,015.

179. Во сколько раз увеличится растворимость AgBr за счёт «солевого эффекта» в 0,05 М растворе NaNO_3 ?

Ответ: 1,23.

180. Во сколько раз «солевой эффект» 0,01 М раствора KNO_3 повысит растворимость AgSCN ?

Ответ: 1,1.

181. Каково влияние «солевого эффекта» раствора NaCl ($2,9 \text{ г/дм}^3$) на растворимость BaSO_4 ?

Ответ: 2,3.

182. В какой последовательности будут выпадать осадки, если к растворам, содержащим одинаковые концентрации ионов Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , постепенно прибавлять раствор Na_2SO_4 ?

183. Какая из двух солей больше растворима и во сколько раз: CaSO_4 или BaSO_4 ; BaCO_3 или SrCO_3 ; PbI_2 или PbCl_2 ?

184. Почему в фильтрате после промывания осадка CaCO_3 появляется муть при добавлении раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и не происходит этого при добавлении раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$?

185. В насыщенном растворе PbI_2 $[\text{I}^-] = 1,30 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Определите $[\text{Pb}^{2+}]$ (моль/дм³) в этом растворе.

Ответ: $6,50 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

186. Определите концентрацию (моль/дм³) каждого иона в насыщенном растворе Ag₂CO₃.

Ответ: [Ag⁺] = 2,30·10⁻⁴ моль/дм³; [CO₃²⁻] = 1,15·10⁻⁴ моль/дм³.

187. В 10 дм³ насыщенного раствора Mg₃(PO₄)₂ содержится 3,0000 г соли. Вычислите растворимость этой соли (моль/дм³).

Ответ: 1,14·10⁻³ моль/дм³.

188. При какой концентрации (моль/дм³) CrO₄²⁻-ионов начнётся образование осадка PbCrO₄ из 0,1 М раствора Pb(NO₃)₂.

Ответ: 1,80·10⁻¹³ моль/дм³.

189. Во сколько раз уменьшится растворимость AgCl в 0,01 М растворе NaCl по сравнению с его растворимостью в воде?

Ответ: 750.

190. Выпадает ли осадок BaSO₄, если к 100 см³ 0,2 М раствора H₂SO₄ добавить такой же объём 0,2 н. раствора BaCl₂?

Ответ: Да.

191. Вычислите число молекул воды в молекуле кристаллогидрата нитрата никеля, если из его навески массой 0,3000 г получили осадок диметилглиоксимата никеля массой 0,2980 г.

Ответ: 6.

192. Сколько процентов FeO содержится в образце технического железного купороса, если из навески массой 0,9200 г в результате анализа получили Fe₂O₃ массой 0,2545 г? Вычислите процентное содержание FeSO₄·7H₂O в исследуемом продукте.

Ответ: 24,89%; 95,20%.

193. Навеску сплава массой 5,0000 г, содержащего около 3% Ni, растворили в HNO₃ и поместили в мерную колбу вместимостью 200 см³. Какой объём раствора диметилглиоксима C₄H₈N₂O₂ (ω = 1%, ρ = 0,93 г/см³) потребуется для осаждения диметилглиоксимата никеля из 20 см³ полученного раствора при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ?

Ответ: 6,4 см³.

194. К 50 см³ раствора, содержащего 1,70·10⁻⁴ моль/дм³ AgNO₃, прибавлено 150 см³ 0,01 М раствора NaCl. Чему равны концентрации Ag⁺ и Cl⁻-ионов после осаждения AgCl?

Ответ: [Ag⁺] = 2,28·10⁻⁸ моль/дм³; [Cl⁻] = 7,47·10⁻³ моль/дм³.

195. Определите содержание серебра в сплаве (ω, %), если после растворения его массой 0,3000 г в азотной кислоте на титрование полученного раствора израсходовано 23,80 см³ 0,1 М раствора NH₄SCN.

Ответ: 85,58%.

196. Для осаждения Cl^- -ионов из образца поваренной соли массой 0,3325 г потребовалось $25,00 \text{ см}^3$ 0,2 М раствора AgNO_3 . Рассчитайте содержание Cl^- -ионов в образце (ω , %).

Ответ: 53,38%.

197. Навеска химически чистого KCl массой 1,2000 г растворена в мерной колбе вместимостью 250 см^3 . На титрование $25,00 \text{ см}^3$ этого раствора расходуется $19,50 \text{ см}^3$ раствора AgNO_3 . Определите молярную концентрацию и титр раствора AgNO_3 .

Ответ: 0,0825 моль/ дм^3 ; 0,014010 г/ см^3 .

198. Из навески каменного угля массой 2,6248 г после соответствующей обработки получили осадок BaSO_4 массой 0,3248 г. Вычислите содержание серы в каменном угле (ω , %).

Ответ: 1,7%.

199. На титрование $20,00 \text{ см}^3$ 0,05 н. ($K = 0,9640$) NaCl израсходовали $19,64 \text{ см}^3$ раствора AgNO_3 . Определите нормальность и титр раствора AgNO_3 .

Ответ: 0,05092 моль/ дм^3 ; 0,008650 г/ см^3 .

200. При анализе серебряного сплава, содержащего 85,00% серебра, взяли навеску массой 0,5000 г. Сплав растворили в разбавленной HNO_3 . На титрование образующегося AgNO_3 израсходовали $50,00 \text{ см}^3$ раствора KSCN . Определите нормальную концентрацию раствора KSCN .

Ответ: 0,0788 моль/ дм^3 .

201. Рассчитайте нормальность раствора NaCl , если на титрование $20,00 \text{ см}^3$ этого раствора израсходовали $18,62 \text{ см}^3$ 0,1 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Ответ: 0,09310 моль/ дм^3 .

202. Рассчитайте нормальность раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ если на титрование NaCl массой 0,1050 г израсходовано $20,00 \text{ см}^3$ раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Ответ: 0,08975 моль/ дм^3 .

203. Сколько граммов KCl содержится в 250 см^3 раствора если на титрование $25,00 \text{ см}^3$ этого раствора израсходовано $34,00 \text{ см}^3$ 0,105 н. раствора AgNO_3 .

Ответ: 2,6626 г.

204. Сколько граммов NaCl содержится в 250 см^3 раствора, если на титрование $25,00 \text{ см}^3$ его израсходовано $26,45 \text{ см}^3$ 0,05 н. раствора AgNO_3 .

Ответ: 0,7737 г.

205. В мерную колбу вместимостью 205 см^3 поместили $25,00 \text{ см}^3$ разбавленной HCl и довели водой до метки. На титрование $20,00 \text{ см}^3$ полученного раствора израсходовано $24,37 \text{ см}^3$ 0,985 н. раствора AgNO_3 . Сколько граммов HCl содержится в 1 дм^3 исследуемой кислоты?

Ответ: 43,7600 г.

206. Рассчитайте навеску поваренной соли, содержащей около 80% NaCl , необходимой для приготовления 500 см^3 0,05 н. раствора NaCl .

Ответ: 1,8281 г.

207. Сколько граммов чистой ртути следует растворить 25,00 см³ азотной кислоты, чтобы на титрование 25,00 см³ этого раствора потребовалось 20,00 см³ раствора NaCl ($T_{\text{NaCl}} = 0,002900 \text{ г/см}^3$)?

Ответ: 0,09964 г.

208. Навеску смеси NaCl и NaNO₃ массой 0,8180 г растворили в мерной колбе вместимостью 200 см³. На титрование 20,00 см³ раствора израсходовали 18,35 см³ раствора AgNO₃ ($T_{\text{AgNO}_3/\text{KCl}} = 0,003442 \text{ г/см}^3$). Вычислите содержание NaCl в смеси (ω , %).

Ответ: 60,63%.

209. Навеску технического NaCl массой 2,4080 г растворили в мерной колбе вместимостью 500 см³. На титрование 25,00 см³ раствора израсходовали 20,35 см³ 0,1 н. раствора AgNO₃ ($K = 0,9860$) вычислите содержание NaCl (ω , %) в исходном образце.

Ответ: 97,49%.

210. Сколько BaCl₂ содержится в 250,0 см³ раствора, если после прибавления к 25,00 см³ этого раствора 40,00 см³ 0,102 н. раствора AgNO₃ на титрование избытка AgNO₃ израсходовано 15,00 см³ 0,09800 н. NH₄SCN?

Ответ: 2,7170 г.

211. Сколько следует взять Hg₂(NO₃)₂·2H₂O для приготовления:

а) 500 см³ 0,05 н. раствора б) 250 см³ 0,01 н. раствора.

Ответ: а) 7,0150 г; б) 0,7015 г.

212. Сколько KCl содержится в 250 см³ раствора, если на титрование 25,00 см³ его израсходовано 17,00 см³ 0,05252 н. раствора Hg₂(NO₃)₂.

Ответ: 0,6652 г.

213. После растворения навески NaCl массой 0,0585 г на титрование раствора израсходовали 20,00 см³ раствора Hg₂(NO₃)₂. Рассчитайте нормальность раствора.

Ответ: 0,05005 моль/дм³.

214. К раствору, содержащему хлорид массой 0,2266 г, прилили 30,00 см³ 0,1121 н. раствора AgNO₃, избыток которого оттитровали 15,00 см³ 0,1158 н. раствора NH₄SCN. Вычислите содержание Cl⁻ в растворе (ω , %).

Ответ: 25,42%.

215. К 25,00 см³ раствора NaCl прибавили 50,00 см³ 0,110 н. раствора AgNO₃ и разбавили водой до 100,00 см³. На титрование 50,00 см³ этого раствора потребовалось 5,23 см³ 0,098 н. раствора KSCN. Сколько граммов NaCl содержалось в исходном растворе?

Ответ: 0,2618 г.

216. На титрование раствора, полученного растворением NaBr массой 0,2082 г, израсходовали 22,80 см³ раствора Hg₂(NO₃)₂. На титрование

20,00 см³ Hg₂(NO₃)₂ пошло 19,82 см³ раствора NH₄SCN. Определите нормальность и в титр раствора NH₄SCN?

Ответ: 0,08955 моль/дм³; 0,006816 г/см³

217. Сколько бериллия (мг) содержится в 1 дм³ раствора BeCl₂, если на титрование 20,00 см³ этого раствора требуется 18,16 см³ 0,1032 н. раствора Hg(NO₃)₂.

Ответ: 422,2 мг.

218. Какую навеску NaBr, содержащегося около 10% индифферентных примесей, следует взять для анализа, чтобы на титрование её потребовалось 15 см³ 0,1 н. раствора Hg(NO₃)₂.

Ответ: 0,1714 г.

219. Рассчитайте объём 0,5 м раствора Hg(NO₃)₂, который потребуется на титрование образца массой 5,2734 г, содержащего 28,0% Cl⁻.

Ответ: 44,00 см³.

220. Навеску технического BaCl₂ массой 6,7000 г растворили в мерной колбе вместимостью 1000 см³. На титрование 25,00 см³ раствора израсходовали 28,95 см³ раствора AgNO₃ (T_{AgNO₃} = 0,008048 г/см³). Вычислите содержание Cl⁻ в образце (ω, %).

Ответ: 29,03%.

221. Определите содержание Ag в сплаве (ω, %) , если после растворения навески массой 0,2000 г на титрование израсходовали 39,60 см³ раствора, содержащего KSCN массой 0,4103 г в 100 см³.

Ответ: 90,18%.

222. Навеску Hg₂(NO₃)₂ массой 10,0500 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 см³. На титрование 20,00 см³ раствора израсходовали 30,00 см³ раствора NH₄SCN (T (NH₄SCN) = 0,007092 г/см³). Вычислите содержание Hg₂(NO₃)₂ в образце (ω, %).

Ответ: 91,43%.

223. Определите содержание BaCl₂·2H₂O (ω, %) в образце соли, если на титрование раствора, полученного из навески массой 0,2034 г её, израсходовано 15,62 см³ 0,0985 н. раствора Hg(NO₃)₂.

Ответ: 92,38%.

224. Вычислите содержание Br⁻ (ω, %) в техническом бромиде натрия, если на титрование раствора, полученного из навески массой 3,9856 г его, израсходовали 21,20 см³ 0,25 н. раствора Hg₂(NO₃)₂.

Ответ: 10,64%.

225. Определите содержание Na₂SO₄ и NaCl (ω, %) в техническом сульфате натрия, если из навески массой 0,3597 г были получены г BaSO₄ и AgCl массой 0,5032 и 0,1304 г соответственно.

Ответ: 85,25% Na₂SO₄; 14,77% NaCl.

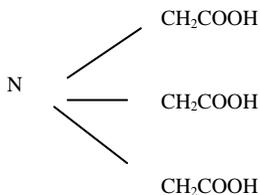
4. КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

В последние годы успешно развиваются методы титриметрического анализа, основанные на образовании устойчивых комплексных ионов при титровании растворов, содержащих ионы металлов, стандартными растворами комплексонов.

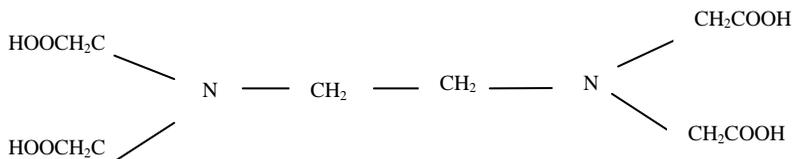
Реакции, используемые в этом методе, должны удовлетворять тем же требованиям, которые предъявляются к реакции в титриметрическом анализе. Это значит, что реакции должны протекать быстро, строго стехиометрично и иметь характеристики, необходимые для обнаружения точки эквивалентности при помощи различных способов. Органические реагенты, которые образуют с ионами металлов устойчивые и растворимые в воде внутрикомплексные (клетневидные, хелатные) соединения, называются комплексонами. Образующиеся при этом соединения называются комплексонатами.

Хорошо известными комплексонами являются производные аминокислот. Простейший из них – комплексон I.

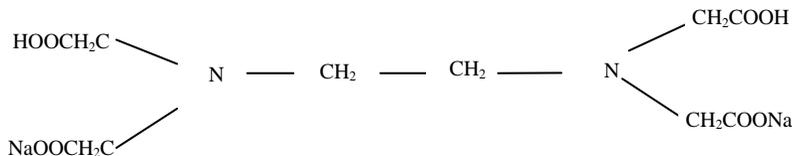
Комплексон I – это трёхосновная нитрилотриуксусная кислота (НТА):



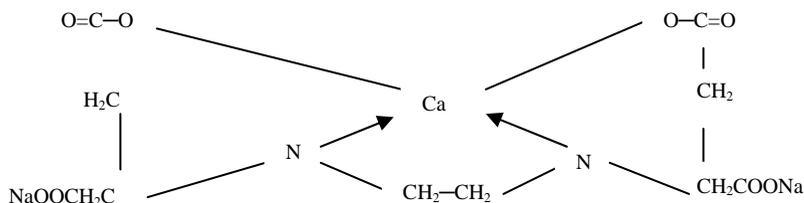
Наибольшее значение имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – комплексон II:



На практике применяют её динатриевую соль, комплексон III или трилон Б:



Строение внутрикомплексной соли кальция можно представить следующим образом:



Образующиеся при этом соединения отличаются достаточно малыми величинами K_n (например, для $\text{Ca}^{2+} - 10^{-10}$, $\text{Zn}^{2+} - 10^{-16}$, $\text{Fe}^{3+} - 10^{-25}$).

Индикаторы комплексонометрии также образуют с ионами металлов внутрикомплексные соли, которые по условиям титрования должны быть менее устойчивы по сравнению с комплексонами ионов данного металла.

Соотношение устойчивости

$$\text{Me } \gamma / \text{Me Ind} \geq 10^4.$$

В качестве индикаторов в комплексонометрии применяют красители: мурексид, кислотный хром тёмно-синий, кислотный хромоген чёрный специальный (эрихром чёрный Т) и др. Последние два в щелочной среде имеют синюю окраску.

Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами внутрикомплексные соединения, окрашенные в вишнёво-красный цвет. В точке эквивалентности вишнёво-красная окраска раствора переходит в синюю.

4.1. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

При решении задач использовать табл. 4.1.

4.1. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	Формула расчёта $K_{\text{нест}}$	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$	$9 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\frac{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$	$8 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$5 \cdot 10^{-14}$

Комплексный ион	Формула расчёта $K_{\text{нест}}$	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\frac{[\text{Ni}^{2+}] [\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}$	$2 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\frac{[\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$	$4 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$\frac{[\text{Ag}^+] [\text{CN}]^-}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]$	$\frac{[\text{Cd}^{2+}] [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}$	$1 \cdot 10^{-27}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$	$1 \cdot 10^{-27}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$	$1 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})]$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}]^-}{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$\frac{[\text{Ni}^{2+}] [\text{CN}^-]^4}{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}}$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]$	$\frac{[\text{Zn}^{2+}] [\text{CN}^-]^4}{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$[\text{CdCl}_4]$	$\frac{[\text{Cd}^{2+}] [\text{Cl}^-]^4}{[\text{CdCl}_4]^{2-}}$	$9 \cdot 10^{-3}$
$[\text{CdI}_4]$	$\frac{[\text{Cd}^{2+}] [\text{I}^-]^4}{[\text{CdI}_4]^{2-}}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Пример 4.1. Определите массовую долю магния в алюминиевом сплаве, если после растворения сплава массой 0,5000 г и удаления мешающих элементов объём раствора довели до 100 см³. На титрование 20,00 см³ этого раствора потребовалось 20,06 см³ 0,01 М раствора ЭДТА.

Решение. По формуле (2.3) табл. 2.2 определяем массу Mg:

$$m(\text{Mg}) = \frac{24 \cdot 0,01 \cdot 12,06}{1000} \cdot \frac{100}{20} = 0,0145 \text{ г,}$$

тогда по формуле (2.17) табл. 2.2 имеем

$$\omega(\text{Mg}) = \frac{0,0145}{0,5000} \cdot 100 = 2,9\%.$$

Пример 4.2. Определите массу ртути в растворе, если после прибавления к раствору 25,00 см³ 0,01 М раствора ЭДТА на титрование избытка израсходовали 10,50 см³ 0,01 М MgSO₄.

Решение. При обратном титровании массу определяемого вещества вычисляем по формуле (2.12) табл. 2.2:

$$m(\text{Hg}) = \frac{(25,00 \cdot 0,01 - 10,50 \cdot 0,01) \cdot 200,59}{1000} = 0,0291 \text{ г},$$

где 200,59 г/моль – молярная масса ртути.

Пример 4.3. Вычислите жёсткость воды, если в 500 дм³ её содержится Ca(HCO₃)₂ массой 202,5 г.

Решение. В 1 дм³ воды содержится $202,5/500 = 0,405$ г Ca(HCO₃)₂, что составляет $0,405/81 = 0,005$ эквивалентных масс или 5 мэкв/дм³ (M_э (Ca(HCO₃)₂) = 81 г/моль).

Следовательно, жёсткость воды равна 5 мэкв.

При решении данной задачи можно также применить формулу

$$\text{Ж} = \frac{m}{M_{\text{э}}V}, \quad (4.1)$$

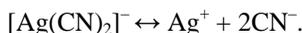
где m – масса вещества, обуславливающего жёсткость (Ж) воды или применяемого для её устранения, мг; $M_{\text{э}}$ – эквивалентная масса этого вещества; V – объём воды, дм³.

$$\text{Ж} = \frac{202,5}{81 \cdot 500} = 5 \text{ мэкв /дм}^3.$$

Пример 4.4. Константа нестойкости иона [Ag(CN)₂]⁻ равна $1 \cdot 10^{-21}$.

Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе K[Ag(CN)₂], содержащем, кроме того, 0,01 моль/дм³ KCN.

Решение. Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению



В присутствии избытка ионов CN⁻, создаваемого в результате диссоциации KCN (которую можно считать полной), это равновесие смещено влево настолько, что количеством ионов CN⁻, образующихся при вторичной диссоциации, можно пренебречь. Тогда [CN⁻] = 0,01 моль/дм³. По той же причине равновесная концентрация ионов [Ag(CN)₂]⁻ может быть приравнена к общей концентрации комплексной соли (0,05 моль/дм³).

По условию задачи

$$K_n = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 1 \cdot 10^{-21}.$$

Тогда

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-21} [\text{Ag}^+(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} = \frac{10^{-21} \cdot 0,05}{(0,01)^2} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/дм}^3.$$

4.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

226. Вычислите нормальность и титр раствора трилона Б, если на титрование 25,00 см³ его израсходовано 24,45 см³ 0,11 н. раствора ZnSO₄.

Ответ: 0,1076 моль/дм³; 0,02002 г/см³.

227. Какую навеску цинковой руды, содержащей около 15% Zn, следует взять для анализа, чтобы после растворения и отделения мешающих примесей на титрование Zn²⁺-ионов потребовалось 20,00 см³ 0,1 М раствора трилона Б?

Ответ: 0,8700 г.

228. Сколько граммов металлического цинка следует растворить в 100,0 см³ серной кислоты, чтобы на титрование 20,00 см³ полученного раствора пошло 20,00 см³ 0,2 М раствора трилона Б?

Ответ: 1,3000 г.

229. На титрование 20,00 см³ раствора NiCl₂ израсходовали 21,22 см³ 0,02063 М раствора трилона Б. Определите содержание соли никеля (г/дм³) в растворе.

Ответ: 2,848 г/дм³.

230. Определите содержание MnCl₂ (г/дм³), если на титрование 20,00 см³ раствора израсходовали 17,26 см³ 0,06905 М раствора трилона Б.

Ответ: 7,5 г/дм³.

231. Определите содержание индифферентных примесей в ацетате свинца (ω, %), если на титрование раствора, полученного из навески массой 0,1000 г его, израсходовали 5,84 см³ 0,05 М раствора трилона Б.

Ответ: 5,1%.

232. Определите содержание индифферентных примесей (ω, %) в MgSO₄ · 7H₂O, если после растворения навески массой 0,1000 г на титрование Mg²⁺-ионов израсходовали 7,32 см³ 0,05 М раствора трилона Б.

Ответ: 9,96%.

233. После соответствующей обработки стекло, содержащее Fe(II) массой 3,0340 г перевели в раствор и объём раствора довели водой до 100,0 см³. 20,00 см³ раствора оттитровали 7,06 см³ 0,005 М раствора трилона Б. Определите содержание Fe в стекле (ω , %).

Ответ: 0,326%.

234. Определите содержание Mn (ω , %) в медном сплаве, если после растворения пробы массой 0,2062 г и маскировки мешающих элементов на титрование Mn²⁺-ионов пошло 15,42 см³ 0,05 М раствора трилона Б.

Ответ: 20, 56%.

235. Навеску соли магния массой 0,2000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 см³. На титрование 20,00 см³ раствора израсходовали 20,25 см³ 0,025 М раствора трилона Б. Вычислите содержание магния в соли (ω , %).

Ответ: 30,38%.

236. Вычислите содержание CaCO₃ и MgCO₃ (ω , %) в известняке, если после растворения пробы массой 1,0000 г и соответствующей обработки объём раствора довели водой до 100,0 см³ и на титрование 20,00 см³ его для определения суммы Ca и Mg затратили 19,25 см³ 0,0514 М раствора трилона Б, а на титрование Mg израсходовали 6,26 см³ того же раствора трилона Б.

Ответ: 33,38%; 13,51%.

237. Сколько ртути (II) содержится в 50,00 см³ раствора, если после прибавления 25,00 см³ 0,01 М раствора трилона Б избыток его оттитровывается 10,50 см³ 0,01 М раствора MgSO₄?

Ответ: 29,15 мг.

238. Вычислите концентрацию Ag⁺-ионов в 0,1 М растворе [Ag(NH₃)₂]Cl, содержащем 0,5 моль/дм³ NH₃. $K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 9 \cdot 10^{-8}$.

Ответ: $2,36 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

239. Вычислите массу осадка, образующегося при взаимодействии трёх молей CoCl₂ · 5 NH₃ с избытком раствора AgNO₃.

Ответ: 860,21 г.

240. Какой объём раствора NH₃ ($\omega = 10,0\%$, $\rho = 1,00$ г/см³) потребуется для полного растворения 0,2 моль AgCl.

Ответ: 68,00 см³.

241. При окислении раствора H₂O₂ с массовой долей 3% в щелочной среде раствором красной кровяной соли (K₃[Fe(CN)₆]) был получен кислород объёмом 560,00 см³ (н.у.). Определите массу израсходованных веществ: а) H₂O₂; б) K₃[Fe(CN)₆].

Ответ: а) 28,33 г; б) 16,45 г.

242. Сколько граммов AgNO_3 потребуется для осаждения ионов хлора из 0,1 моля $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$?

Ответ: 34 г.

243. Имеется комплексная соль формулы $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Составьте координационную формулу комплексного соединения. Вычислите какой объём 0,1 н. раствора нитрата серебра потребуется для осаждения связанного ионогенно хлора, содержащегося в $100,00 \text{ см}^3$ 0,1 н. раствора комплексной соли (вся вода связана внутрисферно).

Ответ: $100,00 \text{ см}^3$.

244. Какой объём 0,05 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ пойдёт на титрование $25,00 \text{ см}^3$ 0,1 М раствора ZnSO_4 , если при реакции образуется $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$?

Ответ: $33,33 \text{ см}^3$.

245. Какой объём газообразного аммиака (н.у.) потребуется для растворения гидроксида меди (II) массой 8,0000 г?

Ответ: $7,31 \text{ дм}^3$.

246. Титр раствора трилона Б по CaO равен $0,000560 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора.

Ответ: $0,01 \text{ моль/дм}^3$.

247. Раствор трилона Б приготовили растворением $4,45 \text{ г}$ $\text{Na}_2\text{H}_{14}\text{C}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в небольшом объёме воды и разбавлением точно до 1 дм^3 . Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора, если исходное вещество содержит 0,5% влаги M трилона Б = $372,24 \text{ г/моль}$.

Ответ: $0,01364 \text{ моль/дм}^3$.

248. При определении общей жёсткости на титрование $40,00 \text{ см}^3$ воды потребовалось $5,10 \text{ см}^3$ 0,015 М раствора трилона Б. Вычислите жёсткость воды и выразите её в $\text{мг/дм}^3 \text{ CaCO}_3$.

Ответ: $191,25 \text{ мг/дм}^3$.

249. На титрование CdCl_2 при $\text{pH} = 9,3$ в присутствии эриохром чёрного израсходовано $25,20 \text{ см}^3$ 0,05 М раствора трилона Б. Рассчитайте массу Cd^{2+} в растворе.

Ответ: $141,624 \text{ мг}$.

250. Раствор CaCl_2 , pH которого доведён до 12, оттитрован $20,50 \text{ см}^3$ 0,045 М раствора трилона Б в присутствии мурексида. Определите массу кальция в растворе.

Ответ: $36,97 \text{ мг}$.

251. Определите жёсткость воды, если на титрование 150 см^3 её израсходовано $15,60 \text{ см}^3$ 0,02 М раствора трилона Б.

Ответ: $4,16 \text{ мэкв/дм}^3$.

252. К раствору соли Al (III) добавили 25,00 см³ 0,040 М раствора трилона Б, на титрование избытка которого израсходовано 5,00 см³ 0,035 М раствора ZnSO₄. Рассчитайте массу алюминия в растворе.

Ответ: 22,275 мг.

253. Исследуемый раствор NiCl₂ разбавлен до 250 см³. К 25,00 см³ этого раствора добавлено 15,00 см³ 0,015 М раствора трилона Б, на титрование избытка которого пошло 5,60 см³ 0,015 М раствора MgSO₄. Рассчитайте массу никеля в исследуемом растворе.

Ответ: 82,77 мг.

254. Навеску MgCl₂ массой 0,3100 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 см³. На титрование 25,00 см³ этого раствора израсходовано 10,35 см³ 0,025 М раствора трилона Б. Рассчитайте содержание MgCl₂ в исследуемом образце. (ω, %).

Ответ: 79,47%.

255. К раствору, содержащему молибдат-ионы, добавили раствор хлорида бария. Образующийся осадок BaMoO₄ растворили в разбавленной HCl. На титрование избытка Ba²⁺-ионов в растворе израсходовано 12,50 см³ 0,045 М раствора трилона Б. Определите содержание Mo O₄²⁻-ионов (мг) в исходном растворе.

Ответ: 89,96 мг.

256. Навеску Hg(NO₃)₂ массой 0,6865 г растворили в 250 см³ воды. На титрование 25,00 см³ этого раствора в присутствии индикатора эриохрома чёрного Т израсходовали 8,50 см³ 0,022 М раствора ЭДТА. Рассчитайте содержание Hg(NO₃)₂ в исследуемом образце (ω, %).

Ответ: 88,41%.

257. Рассчитайте концентрацию Mg²⁺ в воде (ммоль/дм³), если при титровании 200,00 см³ воды израсходовали 25,15 см³ 0,01512 М раствора ЭДТА.

Ответ: 1,901 ммоль/дм³.

258. Сколько Cu²⁺-ионов содержится в растворе, если на титрование этого раствора в присутствии индикатора мурексида затрачено 15,20 см³ 0,03 М раствора ЭДТА.

Ответ: 0,02897 г.

259. Раствор ЭДТА приготовили растворением 10,00 г чистой H₄Y (M = 292 г/моль) и разбавлением точно до 500 см³. Рассчитайте молярную концентрацию; титр по Ca²⁺; титр по MgCO₃.

Ответ: 0,06849 моль/дм³; 2,745·10⁻³ г/см³; 5,775·10⁻³ г/см³.

260. В мерной колбе вместимостью 250,0 см³ растворили Hg(NO₃)₂·nH₂O массой 0,7634 г. К 25,00 см³ раствора прибавили 50,00 см³

0,01007 М раствора трилона Б. На титрование избытка трилона Б израсходовали $23,83 \text{ см}^3$ 0,01178 М раствора ZnSO_4 . Вычислите содержание $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в образце (ω , %).

Ответ: 94,72%.

261. В мерной колбе вместимостью $200,00 \text{ см}^3$ растворили $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ массой 1,1256 г. К $20,00 \text{ см}^3$ раствора прибавили $25,00 \text{ см}^3$ 0,01238 М раствора трилона Б. На титрование избытка трилона Б израсходовали $9,05 \text{ см}^3$ 0,01015 М раствора ZnSO_4 . Вычислите содержание магния в образце (ω , %).

Ответ: 4,7%.

262. В мерной колбе вместимостью $100,00 \text{ см}^3$ растворили $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ массой 0,5370 г. К $15,00 \text{ см}^3$ раствора прибавили $25,00 \text{ см}^3$ 0,01082 М раствора трилона Б. На титрование избытка трилона Б израсходовали $11,87 \text{ см}^3$ 0,01135 М раствора ZnSO_4 . Вычислите содержание Ni в образце (ω , %).

Ответ: 9,896%.

263. В мерной колбе вместимостью $100,00 \text{ см}^3$ растворили технический MnSO_4 массой 0,5100 г. К $10,00 \text{ см}^3$ раствора прибавили $25,00 \text{ см}^3$ 0,01036 М раствора трилона Б. На титрование избытка его израсходовали $15,94 \text{ см}^3$ 0,01049 н. раствора ZnSO_4 . Вычислите содержание MnSO_4 в образце (ω , %).

Ответ: 51,93%.

264. К 20 см^3 0,10 М раствора NiSO_4 прибавили $20,00 \text{ см}^3$ исследуемого раствора NaCN. Определите молярные концентрации NaCN, если на титрование избытка NiSO_4 , израсходовали $10,24 \text{ см}^3$ 0,05 М трилона Б.

Ответ: 0,1488 моль/ дм^3 .

265. Сколько SO_4^{2-} -ионов содержится в пробе, если после прибавления $20,00 \text{ см}^3$ 0,06315 М раствора BaCl_2 избыток его оттитрован $15,64 \text{ см}^3$ 0,04640 М раствора трилона Б.

Ответ: 0,0516 г.

266. Определите нормальность и титр раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, если после прибавления к $20,00 \text{ см}^3$ его $20,00 \text{ см}^3$ 0,0994 М раствора трилона Б, на титрование избытка последнего израсходовано $15,24 \text{ см}^3$ 0,1036 и раствора ZnCl_2 .

Ответ: 0,1198 моль/ дм^3 , 0,01984 г/ см^3 .

267. Какую навеску силиката, содержащего около 20% Al_2O_3 , следует взять для анализа, чтобы после сплавления и соответствующей обработки пробы на титрование образующихся Al^{3+} -ионов было израсходовано 10 см^3 0,1 М раствора трилона Б.

Ответ: 0,2549 г.

268. Определите содержание Ni (ω , %) в стали, если после растворения пробы массой 1,0000 г Ni^{2+} -ионы осадили диметилглиоксимом и осадок растворили в HCl. Объем раствора довели до 50,00 см^3 и на титрование 20,00 см^3 его пошло 5,45 см^3 0,1 М раствора трилона Б.

Ответ: 8,00%.

269. Какую навеску $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащего около 7% индифферентных примесей, следует взять для анализа, чтобы на её титрование потребовалось 10 см^3 0,1 М раствора трилона Б.

Ответ: 0,3129 г.

270. Образец цинковой руды массой 3,1540 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 см^3 . На титрование 20,00 см^3 раствора израсходовали 4,90 см^3 раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. ($T_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{ZnO}} = 0,01285 \text{ г/см}^3$). Вычислите содержание Zn в руде (ω , %).

Ответ: 20,05%.

271. Навеску соли цинка массой 0,2775 г растворили и после соответствующей обработки оттитровали 6,48 см^3 раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($T = 0,03876 \text{ г/см}^3$). Вычислите содержание ZnO в образце (ω , %).

Ответ: 20,43%.

272. Вычислите содержание Ni (ω , %) в никелевом сплаве, если на титрование раствора, полученного из его навески массой 0,2548 г, израсходовали 25,00 см^3 0,05000 н. раствора KCN.

Ответ: 14,40%.

273. Вычислите концентрацию комплексобразователя и лиганда в 1 М растворах $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. $K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{н}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 5 \cdot 10^{-14}$.

Ответ: $[\text{Ag}^+] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$; $[\text{NH}_3] = 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3$;
 $[\text{Cu}^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$; $[\text{NH}_3] = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

274. На титрование 10 см^3 BaCl_2 расходуется 20 см^3 0,1 М раствора ЭДТА, а на титрование той же пробы при прибавлении к ней 10 см^3 Na_2SO_4 расходуется 10 см^3 0,1 М раствора ЭДТА. Определите содержание сульфата натрия.

Ответ: 0,142 г.

275. Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна $1 \cdot 10^{-21}$. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем 0,01 моль/дм³ KCN.

Ответ: $5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/дм}^3$.

276. Вычислите концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем в избытке 1 моль/дм³ NH_3 .

Ответ: $9,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$.

277 Вычислите концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $K_2[Cd(CN)_4]$, содержащем 6,5 г/дм³ KCN.

Ответ: $7,8 \cdot 10^{-15}$ моль/дм³.

278. Рассчитайте навеску металлического цинка для установления характеристик ЭДТА методом отдельных навесок, чтобы на её титрование после растворения расходовалось 10,00 см³ 0,0505 М раствора ЭДТА.

Ответ: 0,0330 г.

279. Из навески массой 1,2000 г образца, содержащего хромат калия, приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 100 см³. К 25,00 см³ полученного раствора прилит избыток раствора нитрата свинца. Полученный осадок отфильтрован, промыт, переведён в раствор и обработан 10,00 см³ 0,1000 М раствора ЭДТА, избыток которого оттитрован 8,00 см³ 0,05105 М раствора $ZnSO_4$. Рассчитайте содержание хромат-ионов в образце (ω , %).

Ответ: 23,27%.

280. К раствору хлорида алюминия в присутствии ацетатного буферного раствора прилито 25,00 см³ 0,10 М раствора ЭДТА, избыток которого оттитрован 12,50 см³ 0,05 М раствора $ZnSO_4$ с индикатором ксиленоловым оранжевым. Рассчитайте содержание хлорида алюминия в растворе (г).

Ответ: 0,2503 г.

281. Из навески сплава массой 0,8500 г, содержащего медь и цинк, приготовили раствор в колбе вместимостью 100 см³. На титрование 10,00 см³ этого раствора израсходовали 20,00 см³ 0,05 М раствора ЭДТА. В другой порции раствора объёмом 20,00 см³ замаскировали медь и на титрование цинка израсходовали 10,80 см³ того же раствора ЭДТА. Рассчитайте содержание меди и цинка в сплаве (ω , %).

Ответ: 55%; 20,64%.

282. Чему равна карбонатная жёсткость воды, если в 1 дм³ её содержится гидрокарбонат магния и гидрокарбоната кальция массой 0,2920 г и 0,2025 г соответственно?

Ответ: 6,5 мэкв/дм³.

283. Какую массу гидроксида кальция надо прибавить к 275 дм³ воды, чтобы устранить её карбонатную жёсткость, равную 5,5 мэкв/дм³.

Ответ: 56,0600 г.

284. К 100 дм³ жёсткой воды прибавили 12,95 г гидроксида кальция. На сколько понизилась карбонатная жёсткость?

Ответ: 3,5 мэкв/дм³.

285. Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 0,1 м³ воды, чтобы устранить жёсткость, равную 4 мэкв/дм³.

Ответ: 21,2000 г.

286. Вода, содержащая только гидрокарбонат кальция, имеет жёсткость 9 мэкв/дм³. Какая масса гидрокарбоната кальция содержится в 500 дм³ воды?

Ответ: 364,5000 г.

287. Чему равна жёсткость воды, если для её устранения к 30 дм³ воды потребовалось прибавить карбонат натрия массой 21,2000 г?

Ответ: 8 мэкв/дм³.

288. К 1 м³ жёсткой воды прибавили карбонат натрия массой 132,5000 г. На сколько понизилась жёсткость?

Ответ: 2,5 мэкв/дм³.

289. Жёсткость воды, в которой растворён только гидрокарбонат кальция, равна 4 мэкв/дм³. Какой объём 0,1 н. раствора HCl потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 см³ этой воды?

Ответ: 3 см³.

290. Вычислите карбонатную жёсткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 см³ воды, требуется 15 см³ 0,08 н. раствора HCl.

Ответ: 6 мэкв/дм³.

291. Жёсткость некоторого образца воды обуславливается только сульфатом магния. При обработке 100 см³ образца воды карбонатом натрия в осадок выпал карбонат магния массой 25,2 г. Чему равна жёсткость воды?

Ответ: 6 мэкв/дм³.

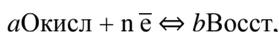
5. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Методы окисления–восстановления – титриметрические методы, основанные на использовании реакций окисления–восстановления. К основным достоинствам методов относятся: большая точность, хорошая воспроизводимость, простота и экспрессность, широкий спектр применения, возможность автоматизации и др.

Методы окисления–восстановления классифицируются в зависимости от титранта (стандартного раствора). Например: метод, основанный на окислении перманганатом калия, называют перманганатометрией; на окислении йодом – йодометрией; Cr (VI) – хроматометрией и т.д.

В процессе титрования по методу окисления–восстановления происходит изменение окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

Для обратимой редокс-системы, выражаемой уравнением



величина окислительно–восстановительного потенциала E определяется уравнением

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln([\text{Окисл}]^a / [\text{Восст}]^b), \quad (5.1)$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал, В; E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж / (моль·град); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равное 96 500 Кл; $[\text{Окисл}]$ – концентрация окисленной формы, моль/дм³; $[\text{Восст}]$ – концентрация восстановленной формы, моль /дм³.

Если в реакции принимают участие H^+ -ионы, то значение E зависит от $[\text{H}^+]$:

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln([\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m / [\text{Восст}]^b). \quad (5.2)$$

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от \ln к \lg , то при $T = 298 \text{ K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) уравнение примет вид

$$E = E^0 + (0,059 / n) \lg ([\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m / [\text{Восст}]^b) \quad (5.3)$$

Таким образом, потенциал окислительно-восстановительной системы зависит от природы реагирующих веществ (E^0), температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, а также концентрации H^+ -ионов.

При $25 \text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент 0,059; при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ – 0,060, т.е. температура не очень сильно влияет на потенциал. Более существенно влияние температуры на энергию активации, скорость и механизм окислительно-восстановительной реакции. Бывают реакции, когда H^+ -ионы в реакции не участвуют, а рН влияет на потенциал системы.

Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов приведены в справочных таблицах (табл. 5.1).

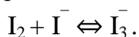
Окислитель – вещество с большим значением E^0 . Меняя соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм, а также концентрацию H^+ -ионов, можно изменять E в широких пределах, а следовательно, направить реакцию в нужную нам сторону.

В ряде случаев окислительно-восстановительного титрования точку эквивалентности фиксируют по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного стандартного раствора. Кроме того, могут быть использованы в методах окисления–восстановления так называемые редокс-индикаторы, которые изменяют окраску в зависимости от величины E . Наиболее широко для фиксирования точки эквивалентности применяют физико-химические методы.

В качестве стандартного раствора в перманганатометрии применяют раствор $KMnO_4$, который обладает наиболее высокой окислительной активностью в кислой среде ($E = +1,51 В$).

Основным веществом, применяемым в качестве окислителя в йодометрии, является йод ($E^0(I_2/2I^-) = +0,54 В$). Йод окисляет все восстановители, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше $E^0(I_2/2I^-)$.

Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в KI :



Окислительно-восстановительные потенциалы систем $I_2/2I^-$ и $[I_3^-]/I_2I^-$ можно практически считать равными.

Вещества, имеющие окислительно-восстановительные потенциалы больше $E^0(I_2/2I^-)$, могут быть определены методами обратного йодометрического титрования или косвенного йодометрического определения.

5.1. Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем газ (г), жидкость (ж), твёрдое вещество (тв)

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	$E^0, В$
K^+	$K(тв)$	$K^+ + e^- \leftrightarrow K$	-2,92
Ba^{2+}	$Ba(тв)$	$Ba^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ba$	-2,90
Sr^{2+}	$Sr(тв)$	$Sr^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Sr$	-2,89
Ca^{2+}	$Ca(тв)$	$Ca^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ca$	-2,87
Na^+	$Na(тв)$	$Na^+ + e^- \leftrightarrow Na$	-2,71
$[AlF_6]^{3-}$	$Al + 6F^-$	$[AlF_6]^{3-} + 3e^- \leftrightarrow Al + 6F^-$	-2,13
Mg^{2+}	$Mg(тв)$	$Mg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mg$	-2,34
Be^{2+}	Be	$Be^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Be$	-1,70
Al^{3+}	$Al(тв)$	$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al$	-1,67

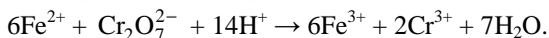
Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	E ⁰ , В
Mn ²⁺	Mn(ТВ)	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mn	-1,05
SO ₃ ²⁻	S(ТВ)	SO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O ↔ S + 6OH ⁻	-0,90
SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻ + 2e ⁻ + H ₂ O ↔ SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0,90
Cr ²⁺	Cr(ТВ)	Cr ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cr	-0,86
NO ₃ ⁻	NO ₂ (г)	NO ₃ ⁻ + e ⁻ + H ₂ O ↔ NO ₂ + 2OH ⁻	-0,85
2H ₂ O	H ₂ +2OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⁻ ↔ H ₂ + 2OH ⁻	-0,83
Zn ²⁺	Zn(ТВ)	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Zn	-0,76
Cr ³⁺	Cr(ТВ)	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Cr	-0,71
AsO ₄ ³⁻	AsO ₂ ⁻	AsO ₄ ³⁻ + 2e ⁻ + 2H ₂ O ↔ AsO ₂ ⁻ + 4OH ⁻	-0,71
2SO ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	2SO ₃ ²⁻ + 4e ⁻ + 3H ₂ O ↔ S ₂ O ₃ ²⁻ + 6OH ⁻	-0,58
Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃ + e ⁻ ↔ Fe(OH) ₂ + OH ⁻	-0,56
S	S ²⁻	S + 2e ⁻ ↔ S ²⁻	-0,48
Fe ²⁺	Fe(ТВ)	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Fe	-0,44
Cd ²⁺	Cd(ТВ)	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cd	-0,40
Co ²⁺	Co(ТВ)	Co ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Co	-0,28
Ni ²⁺	Ni(ТВ)	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ni	-0,25
NO ₂ ⁻	NH ₃	NO ₂ ⁻ + 6e ⁻ + 6H ₂ O ↔ NH ₄ OH + 7OH ⁻	-0,16
NO ₃ ⁻	NO	NO ₃ ⁻ + 3e ⁻ + 2H ₂ O ↔ NO + 4OH ⁻	-0,14
Sn ²⁺	Sn(ТВ)	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Sn	-0,14
Pb ²⁺	Pb(ТВ)	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pb	-0,13
2H ⁺	H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂	0,00
NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻ + 2e ⁻ + H ₂ O ↔ NO ₂ ⁻ + 2OH ⁻	+0,01
S(ТВ)	H ₂ S	S + 2e ⁻ + 2H ⁺ ↔ H ₂ S	+0,14
Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ ↔ Sn ²⁺	+0,15
Co(OH) ₃	Co(OH) ₂	Co(OH) ₃ + 2e ⁻ ↔ Co(OH) ₂ + OH ⁻	+0,20
SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻ + 2e ⁻ + 4H ⁺ ↔ H ₂ SO ₃ + H ₂ O	+0,20
Hg ₂ Cl ₂	2Hg(ТВ)	Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ ↔ 2Hg + 2Cl ⁻	+0,27
Cu ²⁺	Cu(ТВ)	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cu	+0,34
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Ag(ТВ)	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ + e ⁻ ↔ Ag + 2NH ₃	+0,37
Co ³⁺	Co(ТВ)	Co ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Co	+0,43
H ₂ SO ₃	S(ТВ)	H ₂ SO ₃ + 4e ⁻ + 4H ⁺ ↔ S + 3H ₂ O	+0,45
Ni(OH) ₃	Ni(OH) ₂	Ni(OH) ₃ + e ⁻ ↔ Ni(OH) ₂ + 2OH ⁻	+0,49
BrO ₃ ⁻	Br ₂	2BrO ₃ ⁻ + 10e ⁻ + 6H ₂ O ↔ Br ₂ + 12OH ⁻	+0,51
ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	ClO ₄ ⁻ + 8e ⁻ + 4H ₂ O ↔ Cl ⁻ + 8OH ⁻	+0,51
I ₂	2I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ ↔ 2I ⁻	+0,53
MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻ + e ⁻ ↔ MnO ₄ ²⁻	+0,54
MnO ₄ ⁻	MnO ₂ (ТВ)	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻ ↔ MnO ₂ + 4OH ⁻	+0,57

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	E ⁰ , В
MnO ₄ ²⁻	MnO ₂ (ТВ)	MnO ₄ ²⁻ + 2e ⁻ + 2H ₂ O ↔ MnO ₂ + 4OH ⁻	+0,58
BrO ₃ ⁻	Br ⁻	BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ ↔ Br ⁻ + 6OH ⁻	+0,60
HgCl ₂	Hg ₂ Cl ₂	2HgCl ₂ + 2e ⁻ ↔ Hg ₂ Cl ₂ + 2Cl ⁻	+0,62
PbO ₂	Pb(ТВ)	PbO ₂ + 4e ⁻ + 4H ⁺ ↔ Pb + 2H ₂ O	+0,67
O ₂	H ₂ O ₂	O ₂ + 2e ⁻ + 2H ⁺ ↔ H ₂ O ₂	+0,68
Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ ↔ Fe ²⁺	+0,77
Ag ⁺	Ag(ТВ)	Ag ⁺ + e ⁻ ↔ Ag	+0,80
NO ₃ ⁻	NO ₂	NO ₃ ⁻ + e ⁻ + 2H ⁺ ↔ NO ₂ + H ₂ O	+0,81
Hg ²⁺	Hg(ж)	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Hg	+0,86
HNO ₂	NH ₄ ⁺	HNO ₂ + 6e ⁻ + 7H ⁺ ↔ NH ₄ ⁺ + 2H ₂ O	+0,86
NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻ + 8e ⁻ + 10H ⁺ ↔ NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	+0,87
NO ₃ ⁻	NO(г)	NO ₃ ⁻ + 3e ⁻ + 4H ⁺ ↔ NO(г) + 2H ₂ O	+0,96
HNO ₂	NO(г)	HNO ₂ + e ⁻ + H ⁺ ↔ NO + H ₂ O	+0,99
Br ₂ (ж)	2Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻	+1,07
IO ₃ ⁻	I ⁻	IO ₃ ⁻ + 4e ⁻ + 6H ⁺ ↔ I ⁻ + 3H ₂ O	+1,09
O ₂ + 4H ⁺	2H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ↔ 2H ₂ O	+1,23
MnO ₂ (ТВ)	Mn ²⁺	MnO ₂ + 2e ⁻ + 4H ⁺ ↔ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,28
ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	ClO ₄ ⁻ + 8e ⁻ + 8H ⁺ ↔ Cl ⁻ + 4H ₂ O	+1,34
HBrO	Br ⁻	HBrO + 2e ⁻ + H ⁺ ↔ Br ⁻ + H ₂ O	+1,35
Cl ₂ (г)	2Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	+1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻	2Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 6e ⁻ + 14H ⁺ ↔ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,36
Au ³⁺	Au(ТВ)	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	+1,42
BrO ₃ ⁻	Br ⁻	BrO ₃ ⁻ + 6e ⁻ + 6H ⁺ ↔ Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,44
ClO ₃ ⁻	Cl ⁻	ClO ₃ ⁻ + 6e ⁻ + 6H ⁺ ↔ Cl ⁻ + 3H ₂ O	+1,45
PbO ₂ (ТВ)	Pb ²⁺	PbO ₂ + 2e ⁻ + 4H ⁺ ↔ Pb ²⁺ + 3H ₂ O	+1,46
HClO	Cl ⁻	HClO + 2e ⁻ + H ⁺ ↔ Cl ⁻ + H ₂ O	+1,50
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ↔ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,52

5.1. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

При решении задач использовать табл. 5.1.

Пример 5.1. Рассчитайте кривую титрования 100 см³ 0,1 н. раствора соли железа (II) 0,1 н. раствором дихромата калия в кислой среде, если [H⁺] = 1 моль/дм³. Уравнение этой реакции



Решение. В любой момент титрования раствор содержит две окислительно-восстановительные пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$.

Для расчёта потенциала до точки эквивалентности при избытке Fe^{2+} -ионов можно использовать уравнение Нернста:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]). \quad (5.3)$$

Расчёт выполнен для точек, соответствующих 50; 90; 99 и 99,9% Fe^{2+} ; для точки эквивалентности и точек, соответствующих добавлению 0,1 и 1,0% избытка дихромата калия.

При вычислении потенциала в первой точке кривой титрования $[\text{Fe}^{3+}]$ определяют с учётом того, что окислилось 50% $\text{Fe}(\text{II})$ т.е. $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05$ моль/дм³ и $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05$ моль/дм³. Соотношение концентраций равно 1. Следовательно, потенциал в этой точке будет равен 0,770 В.

Подобным образом рассчитывают E для других точек:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg(0,09/0,01) = 0,825 \text{ В};$$

$$E = 0,77 + 0,059 \lg(0,09/0,001) = 0,886 \text{ В};$$

$$E = 0,77 + 0,059 \lg(0,09/0,0001) = 0,944 \text{ В}.$$

После точки эквивалентности при избытке $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов потенциал рассчитывают по формуле

$$E = 1,33 + (0,059/6) \lg([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}]^2).$$

При добавлении избытка титранта 0,1% $[\text{Cr}^{3+}]$ можно принять равной 0,1 моль/дм³; избыточная концентрация $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов составит 0,1% от эквивалентного количества: $0,1 \cdot 0,1 / 100 = 10^{-4}$ моль/дм³. Тогда потенциал в этой точке будет равен

$$E = 1,33 + (0,059/6) \lg(10^{-4} \cdot 10^{14}/10^{-2}) = 1,310 \text{ В}.$$

Аналогично вычисляют потенциал в точке, соответствующей 1,0% избытка дихромата калия:

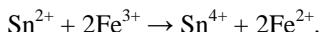
$$E = 1,320 \text{ В}.$$

Значение потенциала в точке эквивалентности можно оценить как среднее арифметическое суммы потенциалов в двух наиболее близких точках кривой до точки эквивалентности и после нее:

$$E = (0,944 + 1,310) / 2 = 1,120 \text{ В}.$$

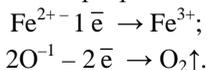
Пример 5.2. Можно ли восстановить Fe^{3+} раствором SnCl_2 ?

Решение. Из двух пар $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ ($E^\circ = 0,15 \text{ В}$) и $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ($E^\circ = 0,77 \text{ В}$) более сильным окислителем будет Fe^{3+} , а более сильным восстановителем Sn^{2+} . В соответствии с этим реакция пойдёт в сторону более слабого восстановителя Fe^{2+} и окислителя Sn^{4+} , чем исходные. Следовательно, реакция возможна:



Пример 5.3. Нормальная концентрация раствора KMnO_4 равна $0,025$ моль/дм³. Определите титры KMnO_4 по Fe и H_2O_2 .

Решение. При определении указанных веществ методом перманганатометрии происходят следующие превращения:



Следовательно, молярная масса эквивалента железа равна $M(\text{Fe}) = 55,85$ г/моль, а молярная масса эквивалента H_2O_2 равна $M(\text{H}_2\text{O}_2) / 2 = 17,01$ г/моль. Тогда

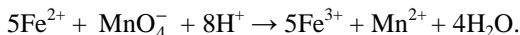
$$T_{\text{B/A}} = N_{\text{B}} M_{\text{э}}(\text{A}) / 1000; \quad (5.4)$$

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,025 \cdot 55,85 / 1000 = 0,001396 \text{ г/см}^3;$$

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,025 \cdot 17,01 / 1000 = 0,000425 \text{ г/см}^3.$$

Пример 5.4. Навеску руды массой $0,2133$ г растворили в серной кислоте; образующийся сульфат железа(II) оттитровали $17,20$ см³ $0,1117$ н раствором KMnO_4 . Определите содержание железа в руде (ω , %).

Решение. Напишем ионно-молекулярное уравнение реакции:



Согласно формуле (2.2) табл. 2.2 имеем

$$m(\text{Fe}) = n(\text{KMnO}_4) M_{\text{э}}(\text{Fe}) V(\text{KMnO}_4) / 1000.$$

Масса железа составит

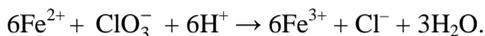
$$m(\text{Fe}) = 0,1117 \cdot 17,20 \cdot 55,85 = 107,67 \text{ мг},$$

тогда

$$\omega(\text{Fe}) = 50,50\%.$$

Пример 5.5. К раствору KClO_3 объёмом $2,50$ см³ было прибавлено $25,00$ см³ $0,12$ М раствора FeSO_4 , избыток которого потом оттитровали $5,00$ см³ $0,11$ н. раствора KMnO_4 . Рассчитайте содержание KClO_3 (ω , %) в растворе, если его плотность равна $1,02$ г/см³.

Решение.

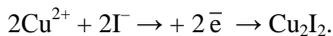
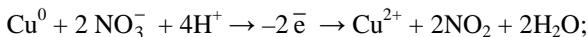


В данной реакции молярная масса эквивалента KClO_3 равна $M/6 = 20,41$ г/моль. Согласно формулам (2.12) и (2.17) табл. 2.2 имеем

$$\omega(\text{KClO}_3) = (25,00 \cdot 0,12 - 5,00 \cdot 0,11) 20,41 \cdot 100 / 1000 \cdot 2,50 \cdot 1,02 = 1,96\%.$$

Пример 5.6. Для определения содержания меди йодометрически навеску меди массой $0,6354$ г растворили в азотной кислоте и после соответствующей обработки перенесли в мерную колбу вместимостью 500 см³. Раствор доведён дистиллированной водой до метки. Вычислите молярную концентрацию и титр раствора соли меди.

Решение.



Молярная масса эквивалента меди равна $M(\text{Cu}) = 63,54$ г/моль;

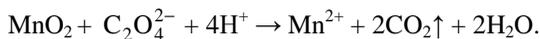
Согласно формуле (2.1) табл. 2.2 имеем

$$c = 0,6354 \cdot 1000 / 500 \cdot 63,54 = 0,020 \text{ моль/дм}^3;$$

$$T = 0,6354 / 500 = 0,001271 \text{ г/см}^3.$$

Пример 5.7. Какую навеску пиролюзита с массовой долей MnO_2 75% следует взять для анализа, чтобы после реакции её с $30,00 \text{ см}^3$ 0,1075 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ избыток этой кислоты мог быть оттитрован $5,00 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 (1 см^3 раствора KMnO_4 эквивалентен $1,025 \text{ см}^3$ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Решение.



По формуле (2.5) табл. 2.2 определим нормальную концентрацию KMnO_4 :

$$n = \frac{1,025 \cdot 0,1075}{1} = 0,11 \text{ моль/дм}^3.$$

Используя формулу (2.12) табл. 2.2 находим массу MnO_2

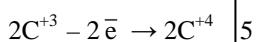
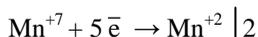
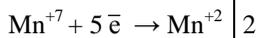
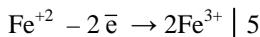
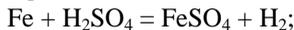
$$m = (30 \cdot 0,1075 - 5,0 \cdot 0,11) \cdot 45,50 / 100 = 0,1217 \text{ г}.$$

Массу навески находим по формуле (2.17) табл. 2.2:

$$a = \frac{1,0217 \cdot 100}{75} = 0,162 \text{ г} = 162,0 \text{ мг}.$$

Пример 5.8. Вычислите содержание железа (ω , %) в руде, если после растворения руды массой $0,7100$ г в растворе H_2SO_4 на титрование FeSO_4 израсходовали $48,06 \text{ см}^3$ KMnO_4 ($1,00 \text{ см}^3$ KMnO_4 эквивалентен $0,0067$ г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Сколько KMnO_4 (г) содержится в 1 см^3 раствора?

Решение. Уравнения реакций:



Массы эквивалентов равны:

KMnO_4 – 31,61 г/моль; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 45 г/моль; Fe – 56 г/моль.

Из условия задачи следует, что определяемое вещество (А) – это железо, а титр KMnO_4 по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ будет равен 0,0067 г/см³. Тогда титр KMnO_4 находим по формуле (2.11) табл. 2.2:

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,0067 \cdot 31,61}{45} = 0,0033 \text{ г/см}^3.$$

Массу железа определяем по формуле (2.6) табл. 2.2:

$$m(\text{Fe}) = \frac{56 \cdot 0,0033 \cdot 48,06}{31,61} = 0,2810 \text{ г.}$$

Содержание железа (ω , %) находим по формуле (2.17) табл. 2.2:

$$\omega\%(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m_{\text{руды}}} \cdot 100\% = \frac{0,2810}{0,7100} \cdot 100 = 39,59\%.$$

Пример 5.9. Вычислите массу $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 100 см³ 0,05 н. раствора. Титрование проводят раствором KMnO_4 в кислой среде.

Решение. Определим количество FeSO_4 в растворе:

$$v(\text{FeSO}_4) = nV = 0,05 \cdot 0,1 = 0,005 \text{ моль.}$$

Так как $v(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = v(\text{FeSO}_4)$, то

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = M_3(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot v(\text{FeSO}_4) = 278 \cdot 0,005 = 1,39 \text{ г.}$$

Можно для решения задачи использовать формулу (2.2) табл. 2.2.

5.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

• В задачах 292 – 301 вычислите молярные массы эквивалентов веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях.

292. HNO_3^- ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$).

293. H_2O_2 (в реакции с KI).

294. KMnO_4 (в кислой среде).

295. KMnO_4 (в нейтральной среде).

296. KMnO_4 (в щелочной среде).

297. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в кислой среде).

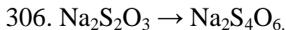
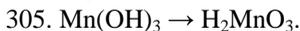
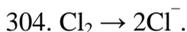
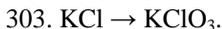
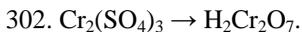
298. KBiO_3 (в кислой среде).

299. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 \uparrow$).

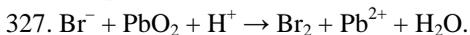
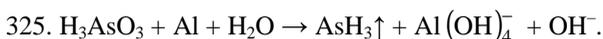
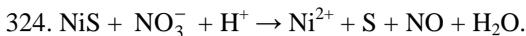
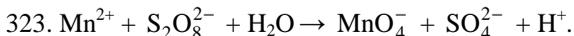
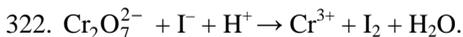
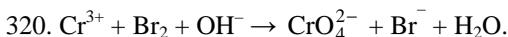
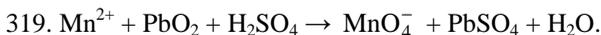
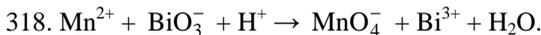
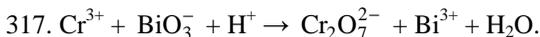
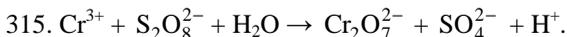
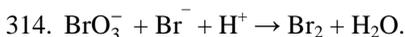
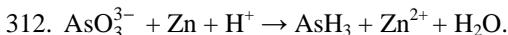
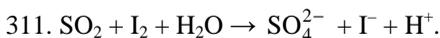
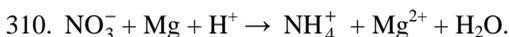
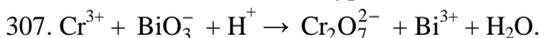
300. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$).

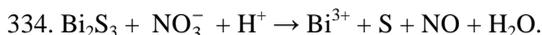
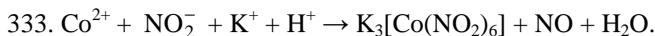
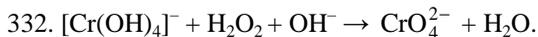
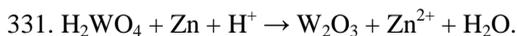
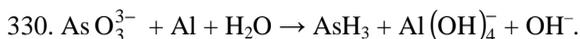
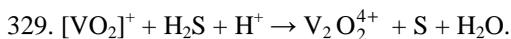
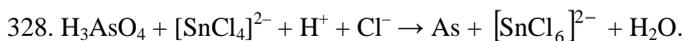
301. HNO_3 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$).

• В задачах 302 – 306 вычислите молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей.



• В задачах 307 – 335 подберите коэффициенты в уравнениях реакций с использованием метода полуреакций.





336. Приведите примеры химических соединений, обладающих свойствами окислителя и восстановителя.

337. Как перманганатометрически определить содержание:

а) железа в соли Мора; б) железа в рудах; в) нитритов; г) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

338. На чём основано йодометрическое определение:

а) окислителей; б) восстановителей?

339. Почему при титровании щавелевой кислоты (или оксалата) перманганатом калия первые капли окислителя обесцвечиваются медленно? Как ускорить этот процесс?

340. Перечислите способы фиксирования точки эквивалентности в методах окисления-восстановления.

341. Рассчитайте массу KMnO_4 необходимую для приготовления $1,5 \text{ дм}^3$ 0,05 н. раствора при титровании в кислой среде.

Ответ: 2,3700 г.

342. Выразите уравнениями реакций взаимодействие перманганата калия с FeSO_4 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaI в кислой среде и рассчитайте молярные массы эквивалентов этих веществ.

343. До какого объёма следует разбавить 500 см^3 0,1000 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для получения раствора с титром по железу $0,005000 \text{ г/см}^3$?

Ответ: 560 см^3 .

344. Какую навеску $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ надо взять для определения титра 0,1 н. раствора KMnO_4 , чтобы на её титрование пошло $20,00 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 ?

Ответ: 0,1340 г.

345. Сколько KMnO_4 (г) следует взять для приготовления 5 дм^3 раствора с титром по железу, равным $0,005585 \text{ г/см}^3$?

Ответ: 15,7580 г.

346. Какую массу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления:

а) 500 см^3 0,1 н. раствора;

б) 100 см^3 раствора с титром по йоду $0,015000 \text{ г/см}^3$?

Ответ: а) 12,4000 г; б) 2,9290 г.

347. Какую навеску пиролюзита, содержащего около 50% MnO_2 , надо взять для анализа, чтобы после её обработки $30,00 \text{ см}^3$ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с $T = 0,004838 \text{ г/см}^3$ на титрование полученной смеси расходовалось $10,00 \text{ см}^3$ 0,05 н. раствора KMnO_4 ?

Ответ: 0,2371 г.

348. Навеска известняка 160,2 мг была растворена в соляной кислоте, затем Ca^{2+} осажден в виде CaC_2O_4 ; промытый осадок растворен в серной кислоте и оттитрован $20,75 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 , титр которого по CaCO_3 равен $6,02 \text{ мг/см}^3$. Определите содержание CaCO_3 в известняке (ω , %).

Ответ: 78,00%.

349. Рассчитайте массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, необходимую для приготовления $2,0 \text{ дм}^3$ раствора с титром по железу $0,002792 \text{ г/см}^3$. Определите нормальную концентрацию полученного раствора.

Ответ: 4,9020 г; 0,05 моль/ дм^3 .

350. К раствору KI в кислой среде добавлено 200 см^3 0,6 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Вычислите массу выделившегося йода.

Ответ: 15,24 г.

351. Сколько Fe_2O_3 (ω , %) содержит образец, если его навеска 0,1700 г после растворения и восстановления железа оттитрована $38,4 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 с $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,000110 \text{ г/см}^3$?

Ответ: 3,53%.

352. Сколько сурьмы (ω , %) содержит сплав, если навеска его массой 1,0000 г после растворения оттитрована $42,50 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 с $T_{\text{KMnO}_4/\text{Sb}} = 0,006124 \text{ г/см}^3$?

Ответ: 26,03%.

353. Ca^{2+} -ионы осадили в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, осадок отфильтровали, промыли и растворили в разбавленной H_2SO_4 . Образовавшуюся кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровали $20,15 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 с титром по CaO $0,01752 \text{ г/см}^3$. Сколько кальция (г) содержалось в пробе?

Ответ: 0,2523 г.

354. Вычислите содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ω , %) в техническом препарате щавелевой кислоты, если 0,2003 г её оттитровали $29,30 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 , $1,00 \text{ см}^3$ которого эквивалентен $0,006023 \text{ г Fe}$?

Ответ: 88,37%.

355. Из навески массой 0,1862 г известняка, растворённого в HCl, Ca^{2+} -ионы осадил в виде CaC_2O_4 . Промытый осадок растворили в разбавленной H_2SO_4 и оттитровали 22,15 см³ раствора KMnO_4 ($T_{\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3} = 0,005820$ г/см³). Рассчитайте содержание CaCO_3 в известняке (ω , %).

Ответ: 69,28%.

356. На титрование 20,00 см³ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,006300$ г/см³) израсходовано 25,00 см³ раствора KMnO_4 . Определите нормальную концентрацию и титр раствора KMnO_4 .

Ответ: 0,08 моль/дм³; 0,002528 г/см³.

357. Навеску пергидроля массой 5,0000 г растворили в мерной колбе вместимостью 500 см³. На титрование 25,00 см³ этого раствора израсходовано 37,43 см³ 0,1124 н. раствора KMnO_4 . Вычислите содержание H_2O_2 в образце (ω , %).

Ответ: 28,56%.

358. Железную проволоку массой 0,1000 г, содержащую 90% железа, растворили в растворе H_2SO_4 без доступа воздуха и оттитровали 0,1 н. раствором KMnO_4 . Какой объём раствора KMnO_4 израсходован на титрование?

Ответ: 16,11 см³.

359. Рассчитайте навеску образца, содержащего около 65% MnO_2 , чтобы после взаимодействия с 50 см³ 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ избыток её оттитровывался 25 см³ раствора KMnO_4 (1,00 см³ раствора KMnO_4 эквивалентен 1,035 см³ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Ответ: 0,1600 г.

360. К раствору, содержащему технический KClO_3 массой 0,1510 г, прилили 100,0 см³ 0,09852 н. раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, избыток которого оттитровали 48,60 см³ 0,05320 н. раствора KMnO_4 . Вычислите содержание KClO_3 (ω , %) в образце.

Ответ: 98,31%.

361. К раствору KClO_3 прибавили 50,00 см³ 0,1048 н. раствора FeSO_4 , избыток которого оттитровали 20,00 см³ 0,09450 н. раствора KMnO_4 . Сколько KClO_3 (г) содержалось в растворе?

Ответ: 0,06844 г.

362. Навеску руды массой 1,7950 г, содержащей железо, перевели в раствор, восстановили железо до Fe(II) и довели объём раствора до 250 см³. На титрование 20,00 см³ полученного раствора израсходовано 18,65 см³ раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром 0,002857 г/см³. Вычислите содержание железа в образце (ω , %).

Ответ: 42,29%.

363. Навеску руды массой 0,2000, содержащей MnO_2 (г), обработали в кислой среде 24,00 см³ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. На титрование избытка раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовано 20,00 см³ 0,02 н. раствора KMnO_4 . Вычислите содержание MnO_2 (ω , %) в руде, если 25,00 см³ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ эквивалентны 45,00 см³ раствора KMnO_4 .

Ответ: 10,0%.

364. Вычислите содержание MnO_2 (ω , %) в природном пиролюзите, если образец массой 0,4000 г обработали разбавленный раствором H_2SO_4 , содержащим 0,6000 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и избыток щавелевой кислоты оттитровали 26,26 см³ 0,1 н. раствора KMnO_4 .

Ответ: 75,25%.

365. Навеску образца металла, содержащего железо, массой 0,7500 г растворили в HCl . На титрование полученного раствора пошло 25,00 см³ 0,36 н раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Определите содержание железа в образце (ω , %).

Ответ: 67,20%.

366. Образец руды, содержащей MnO_2 , массой 0,2000 г обработали концентрированным раствором HCl . Образовавшийся при реакции Cl_2 поглотили раствором KI . На титрование выделившегося I_2 израсходовали 42,50 см³ 0,052 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите содержание MnO_2 в руде (ω , %).

Ответ: 47,5%

367. Навеску сидерита массой 0,9938 г растворили и довели объём в мерной колбе до 200 см³. На титрование Fe^{2+} -ионов в 50 см³ полученного раствора затрачивается 20,50 см³ раствора KMnO_4 с титром по железу 0,005851 г/см³. Определите содержание железа в сидерите (ω , %).

Ответ: 48,28%.

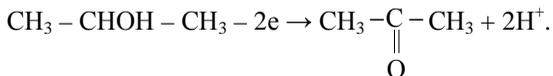
368. Навеску сплава массой 1,8000 г, содержащего 1,50% хрома, растворили в H_2SO_4 и окислили ионы Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. К раствору добавили 25,00 см³ раствора FeSO_4 , на титрование избытка последнего израсходовали 5,00 см³ раствора KMnO_4 . 25,00 см³ раствора FeSO_4 эквивалентны 24,80 см³ раствора KMnO_4 . Рассчитайте: а) титр KMnO_4 по хрому; б) нормальную концентрацию раствора KMnO_4 .

Ответ: а) $1,35 \cdot 10^{-3}$ г/см³; б) 0,1573 моль/дм³.

369. Технический образец нитрита натрия массой 1,3037 г растворили и перенесли в мерную колбу вместимостью 500 см³, довели объём до метки дистиллированной водой. На титрование 35,00 см³ этого раствора в кислой среде затрачивается 25,00 см³ 0,1 н. раствора KMnO_4 . Определите содержание NaNO_2 в исходном образце (ω , %).

Ответ: 94,74%.

370. Навеску технического изопропанола массой 1,5000 г обработали в кислой среде 50,00 см³ 1,0 н. раствора K₂Cr₂O₇ и довели объём до 500 см³. К 25,00 см³ этого раствора добавили KI и оттитровали выделившийся йод 12,45 см³ 0,10 М раствора Na₂S₂O₃. Изопропанол окисляется K₂Cr₂O₇ до ацетона по схеме



Определите содержание спирта в исходном образце (ω, %).

Ответ: 50,23%.

371. К 25,00 см³ подкисленного раствора KMnO₄ с титром 0,001836 г/см³ прибавлен избыток KI. На титрование выделившегося йода затрачено 20,50 см³ раствора Na₂S₂O₃. Какова его нормальная концентрация?

Ответ: 0,0709 моль/дм.

372. Навеску триоксида хрома массой 0,09210 г растворили, обработали KI и выделившийся I₂ оттитровали 23,75 см² раствора тиосульфата натрия с T_{Na₂S₂O₃} = 0,013540 г/см³. Определите содержание CrO₃ в образце (ω, %).

Ответ: 73,67%.

373. К кислому раствору KI прибавили 20,00 см³, 01133 н. раствора KMnO₄ и выделившийся I₂ оттитровали 25,90 см³ раствора Na₂S₂O₃. Вычислите нормальную концентрацию раствора Na₂S₂O₃.

Ответ: 0,0875 моль/дм³.

374. Какую массу K₂Cr₂O₇ нужно взять, чтобы на титрование I₂, выделившегося после взаимодействия K₂Cr₂O₇ с избытком KI, потребовалось 32,45 см³ раствора Na₂S₂O₃ с титром по йоду 0,012700 г/см³.

Ответ: 0,1590 г.

375. К раствору K₂Cr₂O₇ добавили избыток KI и выделившийся I₂ оттитровали 48,80 см³ 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃. Определите массу K₂Cr₂O₇ в исходном растворе.

Ответ: 0,2391 г.

376. Из технического Na₂SO₃ массой 1,4500 г приготовили 200 см³ раствора. На титрование 20,00 см³ раствора израсходовали 16,20 см³ раствора I₂, титр которого по As₂O₃ равен 0,002473 г/см³. Определите содержание Na₂SO₃ в образце (ω, %).

Ответ: 35,19%.

377. На титрование $25,00 \text{ см}^3$ раствора FeSO_4 в H_2SO_4 израсходовали $3,25 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Сколько воды нужно добавить к $200,0 \text{ см}^3$ раствора соли железа, чтобы сделать раствор точно $0,05 \text{ н.}$?

Ответ: 300 см^3 .

378. Определите содержание Sn (ω , %) в бронзе, если на титрование раствора, полученного из бронзы массой $0,9122 \text{ г}$, израсходовано $15,73 \text{ см}^3$ $0,03523 \text{ н.}$ раствора I_2 .

Ответ: $3,605\%$.

379. Навеску технического сульфита натрия массой $1,4680 \text{ г}$ прибавили к $100,0 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора I_2 . Избыток I_2 оттитровали $42,40 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $1,00 \text{ см}^3$ которого эквивалентен количеству I, выделяющемуся из $0,01574 \text{ г}$ KI. Вычислите содержание Na_2SO_3 в образце (ω , %).

Ответ: $25,60\%$.

380. После растворения стали массой $1,2430 \text{ г}$ хром окислили до CrO_4^{2-} . К раствору прибавили $35,00 \text{ см}^3$ раствора соли Мора и избыток Fe^{2+} оттитровали $16,12 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 ($T_{\text{KMnO}_4} = 0,001510 \text{ г/см}^3$; $25,00 \text{ см}^3$ раствора соли Мора эквивалентны $24,10 \text{ см}^3$ KMnO_4). Рассчитайте содержание Cr в стали (ω , %).

Ответ: $1,17\%$.

381. К $40,00 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 ($1,00 \text{ см}^3$ KMnO_4 эквивалентен $0,0050 \text{ г}$ железа) добавили KI и выделившийся I_2 оттитровали $35,90 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте титр раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по меди.

Ответ: $0,006317 \text{ г/см}^3$.

382. К $25,00 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 с титром по кислороду $0,000811 \text{ г/см}^3$ добавили KI. Выделившийся I_2 оттитровали $24,14 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по йоду.

Ответ: $0,013130 \text{ г/см}^3$.

383. К $25,00 \text{ см}^3$ раствора KI прибавили KIO_3 и серную кислоту. На титрование выделившегося йода израсходовали $30,00 \text{ см}^3$ $0,1048 \text{ н.}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите молярную концентрацию раствора KI.

Ответ: $0,1257 \text{ моль/дм}^3$.

384. Рассчитайте содержание меди (ω , %) в руде, если из навески руды массой $0,6215 \text{ г}$ медь перевели в раствор в виде Cu^{2+} . При добавлении к этому раствору KI выделился I_2 , на титрование которого израсходовали $18,23 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}} = 0,062080 \text{ г/см}^3$).

Ответ: $18,23\%$.

385. К подкисленному раствору H_2O_2 прибавили избыток раствора KI и несколько капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ как катализатора. Выделившийся I_2 оттитровали $22,40 \text{ см}^3$ $0,1010 \text{ н.}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько граммов H_2O_2 содержалось в растворе?

Ответ: 0,0385 г.

386. К навеске $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой $0,1500 \text{ г}$ добавили избыток раствора KI и соляной кислоты. Выделившийся I_2 оттитрован $21,65 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и его титр по йоду.

Ответ: $0,1413 \text{ моль/дм}^3$; $0,017380 \text{ г/см}^3$.

387. Навеску технического FeCl_3 массой $4,8900 \text{ г}$ растворили в мерной колбе вместимостью 250 см^3 . К $25,00 \text{ см}^3$ раствора в кислой среде добавили KI . Выделившийся I_2 оттитровали $32,10 \text{ см}^3$ $0,0923 \text{ н.}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите содержание FeCl_3 в образце (ω , %).

Ответ: 98,43%.

6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин. В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом). Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется индикаторным.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется электродом сравнения, в качестве которого используют каломельный и хлорсеребряный электроды (табл. 6.1).

В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

1) *электронообменные* электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов;

2) *мембранные* или *ионообменные*, их называют также ионоселективными электродами, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции.

6.1. Потенциал некоторых электродов сравнения по отношению к н.в.э. (при 20 °С)

Электрод сравнения	E^0 , В
Каломельные электроды	
0,1 н.	+0,334
1, 0 н.	+0,282
нас.	+0,244
Хлорсеребряные электроды	
0,1 н.	+0,290
1, 0 н.	+0,237
нас.	0,201
Хингидронный электрод	0,699

6.1. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

При решении задач используются табл. 6.1.

Пример 6.1. Вычислите потенциал цинкового электрода, помещённого в раствор сульфата цинка, относительно 0,1 н. каломельного электрода сравнения ($E^0 = +0,334$ В), если в 500 см^3 раствора содержится 0,05 молей ZnSO_4 .

Решение. Стандартный потенциал пары Zn^{2+}/Zn равен 0,763 В. Цинковый электрод, помещённый в раствор соли цинка, является электродом первого рода. Его потенциал зависит от природы потенциалопределяющей пары и концентрации катионов Zn^{2+} . В соответствии с уравнением Нернста

$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \left(\frac{0,059}{2} \right) \lg [\text{Zn}^{2+}]. \quad (6.1)$$

Концентрация ионов цинка может быть определена из соотношения $c = \nu/V$, где ν – количество соли, моль; V – объём раствора, дм^3 :

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{ZnSO}_4] = 0,05/0,5 = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

$$E = -0,760 + (0,059/2) \lg 0,1 = -0,763 - 0,029 = -0,792 \text{ В}.$$

В случае использования в качестве электродов сравнения каломельного, хлорсеребряного, хингидронного и других (кроме СВЭ) электродов, потенциал одного электрода относительно другого определяют как сумму потенциалов этих электродов, измеренных относительно стандартного водородного электрода:

$$E = E_{\text{Zn}} + E_{\text{К}} = -0,792 + 0,334 = -0,458 \text{ В},$$

где $E_{\text{К}}$ – потенциал каломельного электрода, равный 0,334 В.

Пример 6.2. Электродвижущая сила элемента, состоящего из водородного электрода, погруженного в кислый раствор, и 1,0 н. каломельного электрода, равна 0,571 В. Определите рН раствора.

Решение. Водородный электрод является индикаторным, а 1,0 н. каломельный электрод – электродом сравнения ($E^0 = 0,282$ В).

Потенциал водородного электрода связан с концентрацией ионов водорода в растворе или рН уравнением

$$E = E^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+] = 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{ рН}. \quad (6.2)$$

Электродвижущая сила элемента, составленного из водородного и 1,0 н. каломельного $E_{\text{К}}$ электродов, равна

$$\text{ЭДС} = E_{\text{К}} - E;$$

$$0,571 = 0,282 - (-0,059 \text{ рН}) = 0,282 - 0,059 \text{ рН};$$

$$\text{рН} = (0,571 - 0,282)/0,059 = 4,98.$$

Пример 6.3. В навеске стали массой 2,5000 г хром окислен до хромовой кислоты, а потом оттитрован 0,103 н. раствором сульфата железа(II). Вычислите содержание хрома в стали (ω , %) по результатам титрования:

$V(\text{FeSO}_4)$, см ³	37,0	37,5	38,0	38,3	38,4	39,0	39,5
E, мВ	887	887	885	884	505	495	480

Решение. По данным задачи строим кривую потенциметрического титрования (рис. 6.1) и определяем объём раствора FeSO_4 , соответствующей точке эквивалентности: $V(\text{FeSO}_4) = 38,35$ см³.

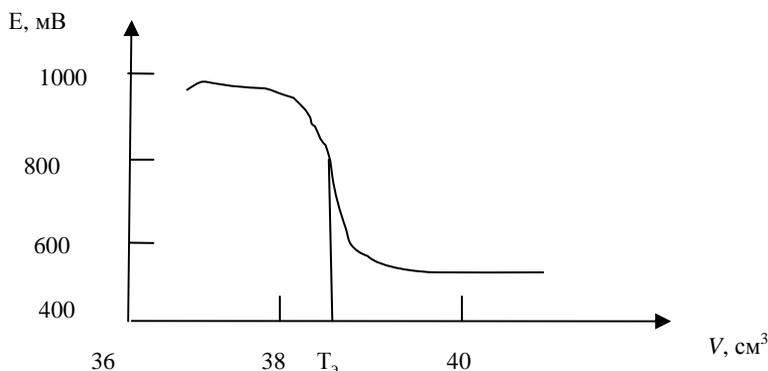
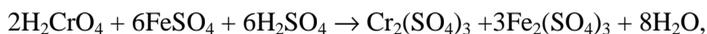


Рис. 6.1. Кривая потенциметрического титрования хромовой кислоты раствором сульфата железа

При титровании раствора хромовой кислоты раствором сульфата железа(II) происходит реакция



из которой следует, что $M_3(\text{Cr}) = M/3 = 52/3 = 17,33$ г/моль.

Массу хрома находим по формуле (2.2) табл. 2.2:

$$m(\text{Cr}) = \frac{0,103 \cdot 38,35 \cdot 17,33}{1000} = 0,0685 \text{ г.}$$

Массовая доля Cr в навеске рассчитывается по формуле (2.17) табл. 2.2:

$$\omega, \% = \frac{0,0685}{2,5000} \cdot 100 = 2,74\%.$$

Пример 6.4. Определите потенциал хингидронного электрода при титровании 0,1 М раствора бензойной кислоты ($pK = 4,703$) 0,1 М раствора NaOH в точке, когда оттитровано 90% кислоты. Потенциал хингидронного электрода относительно стандартного водородного электрод равен 0,699 В.

Решение. Когда оттитровано 90% бензойной кислоты, в растворе находится буферный раствор, состоящий из (0,09/0,19) М раствора бензоата натрия и (0,01/0,19) М раствора бензойной кислоты. pH в точке эквивалентности рассчитывается по формуле

$$pH = pK_{\kappa} + \lg(c_{\kappa}/c_k), \quad (6.3)$$

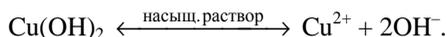
тогда

$$pH = 4,70 + \lg(0,09/0,01) = 4,70 + 0,96 = 5,66;$$

$$E = E_{\chi} - 0,059pH = 0,699 - 0,059 \cdot 5,66 = 0,371 \text{ В.}$$

Пример 6.5. Вычислите потенциал медного электрода ($E^0 = +0,339 \text{ В}$), помещённого в насыщенный раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ относительно насыщенного каломельного электрода. $PP_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 2,2 \cdot 10^{-20}$.

Решение.



Растворимость этого гидроксида будет равна

$$\sqrt[3]{PP/4} = \sqrt[3]{2,2 \cdot 10^{-20}/4} = \sqrt[3]{0,6 \cdot 10^{-20}} = \sqrt[3]{0,6 \cdot 10^{-21}} = 1,82 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно, $[\text{Cu}^{2+}] = 1,82 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$.

По уравнению Нернста потенциал медного электрода при данной концентрации Cu^{2+} -ионов будет равен

$$E = E^0 + 0,059/n \lg c = 0,339 + 0,059/2 \lg 1,82 \cdot 10^{-7} = 0,339 +$$

$$+ 0,0295 \lg 1,82 \cdot 10^{-7} = 0,339 + 0,0295 \cdot (-7) \cdot 0,26 = 0,339 - 0,053 = 0,286 \text{ В;}$$

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ок-ля}} - E_{\text{в-ля}} = 0,286 - 0,244 = 0,042 \text{ В.}$$

Пример 6.6. Потенциал хингидронного электрода по отношению к нормальному каломельному равен 0,170 В при 20 °С. Вычислить pH раствора ($E_{\kappa,3} = 0,282 \text{ В}$).

Решение. $pH = -\lg[\text{H}^+]$. Потенциал хингидронного электрода (E_{χ}) связан с концентрацией ионов водорода в растворе или pH уравнением (6.2):

$$E_{\chi} = 0,699 + 0,059 \lg[\text{H}^+] = 0,699 - 0,059 pH.$$

Электродвижущая сила элемента, составленного из хингидронного (E_X) и каломельного (E_K) электродов, равна

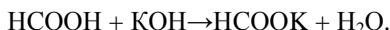
$$E = E_X - E_K = 0,170 \text{ В.}$$

$$0,170 = 0,699 - 0,059\text{pH} - 0,282;$$

$$\text{pH} = \frac{0,699 - 0,282 - 0,170}{0,059} = 4,19.$$

Пример 6.7. Вычислите потенциал водородного электрода, опущенного в раствор 0,05 М НСООН, на 50% оттитрованной 0,05М КОН.

Решение. Потенциал водородного электрода равен $E = -0,059 \lg[\text{H}^+]$. Следовательно, нужно вычислить концентрацию ионов водорода в растворе. В результате протекания реакции



В растворе наряду со слабым электролитом НСООН будет находиться и сильный электролит НСOOK. Ионы H^+ образуются при диссоциации слабого электролита; для определения их концентрации воспользуемся уравнением константы ионизации (диссоциации)

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{НСO}^-]}{[\text{НСO}]} = 1,80 \cdot 10^{-4}.$$

В момент, когда кислота оттитрована на 50%, $[\text{НСO}]} = [\text{НСO}^-]$. Следовательно, $[\text{H}^+] = K = 1,80 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Потенциал водородного электрода в момент, когда раствор оттитрован на 50%, равен

$$E = 0,059 \lg 1,80 \cdot 10^{-4} = -0,217 \text{ В.}$$

Пример 6.8. Вычислите потенциал платинового электрода, помещённого в раствор FeSO_4 , на 99% оттитрованного раствором KMnO_4 .

Решение. Потенциал платинового электрода – электрода третьего рода – определяется природой сопряженной окислительно-восстановительной пары и концентрацией её окисленной и восстановленной формы. В данном растворе имеется пара



для которой

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}; E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Поскольку исходный раствор оттитрован на 99%, то $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 99/1 \approx 100$. Следовательно,

$$E = 0,77 + 0,059 \lg 100 = 0,876 \text{ В.}$$

6.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

388. Вычислите потенциал медного электрода, помещённого в раствор нитрата меди, относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, если в 150 см^3 раствора содержится $24,2 \text{ г Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ответ: 0,139 В.

389. Потенциал хингидронного электрода по отношению к насыщенному каломельному электроду равен $0,215 \text{ В}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Вычислите pH раствора ($E_{\text{нас.кэ.}} = 0,244 \text{ В}$).

Ответ: 4,26.

390. Вычислите потенциал водородного электрода, опущенного в раствор $0,05 \text{ М}$ раствора HCOOH , если добавлено 50% $0,05 \text{ М}$ раствора KOH .

Ответ: $-0,217 \text{ В}$.

391. Вычислите потенциал платинового электрода, помещённого в раствор FeSO_4 , если добавлено 90% раствора KMnO_4 .

Ответ: $0,830 \text{ В}$.

392. Вычислите потенциал медного электрода, помещённого в раствор, содержащий 16 г CuSO_4 в 1000 см^3 , относительно СВЭ.

Ответ: $0,316 \text{ В}$.

393. Вычислите потенциал серебряного электрода, помещённого в раствор, содержащий $0,2$ моль AgNO_3 в 500 см^3 раствора, относительно $0,1 \text{ н.}$ хлорсеребряного электрода ($E_{0,1 \text{ х.э.}}^0 = 0,290 \text{ В}$).

Ответ: $0,486 \text{ В}$.

394. Чему равен потенциал никелевого электрода, помещённого в насыщенный раствор гидроксида никеля, относительно насыщенного каломельного электрода ? $\text{PP}_{\text{Ni}(\text{OH})} = 2,0 \cdot 10^{-15}$.

Ответ: $0,665 \text{ В}$.

395. Железный электрод помещён в раствор, содержащий $20,5 \text{ г FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 см^3 раствора. Вычислите его потенциал по отношению к 1 н.к.э. ($E_{\text{н.к.э.}}^0 = 0,282 \text{ В}$).

Ответ: $0,726 \text{ В}$.

396. Платиновый электрод помещён в раствор, содержащий $15,8 \text{ г KMnO}_4$ и $2,23 \text{ MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в $0,5 \text{ дм}^3$ раствора; $\text{pH} = 1$. Вычислите его потенциал относительно СВЭ.

Ответ: $1,401 \text{ В}$.

397. Рассчитайте потенциал серебряного электрода по отношению к нормальному хлорсеребряному в $0,01 \text{ М}$ растворе KI , оттитрованном

0,01 М раствором AgNO_3 на: а) 50%; б) 90%; в) 99,9%; г) 100%; д) 100,1%. ($E_{\text{н.с.э.}}^0 = 0,237 \text{ В}$).

Ответ: а) $-0,237 \text{ В}$; б) $-0,139 \text{ В}$; в) $0,081 \text{ В}$; г) $0,096 \text{ В}$; д) $0,272 \text{ В}$.

398. Вычислите потенциал серебряного электрода по отношению к нормальному хлорсеребряному в 0,01 М растворе KCl , оттитрованном 0,01 М раствором AgNO_3 на: а) 50%; б) 90%; в) 99,9%; г) 100%.

Ответ: а) $0,130 \text{ В}$; б) $0,2229 \text{ В}$; в) $0,257 \text{ В}$; г) $0,279 \text{ В}$; д) $0,272 \text{ В}$.

399. Вычислите потенциал водородного электрода в 20 см^3 0,1 М раствора H_3PO_4 при титровании её 0,1 М раствором NaOH . Добавлено титранта: а) 10 см^3 ; б) 15 см^3 ; в) 20 см^3 .

Ответ: а) $-0,105 \text{ В}$; б) $-0,116 \text{ В}$; в) -271 В .

400. Вычислите потенциал алюминиевого электрода, помещённого в раствор, содержащий 27 г AlCl_3 в 200 см^3 раствора, относительно СВЭ.

Ответ: $-1,660 \text{ В}$.

401. Вычислите потенциал хингидронного электрода ($E^0 = 0,699 \text{ В}$), находящегося в растворе с $\text{pH} = 2$, по отношению к СВЭ.

Ответ: $0,583 \text{ В}$.

402. Чему равен потенциал водородного электрода в 0,1 М растворе HCl ?

Ответ: $0,059 \text{ В}$.

403. Чему равен потенциал водородного электрода в 0,02 М растворе уксусной кислоты.

Ответ: $-0,187 \text{ В}$.

404. Рассчитайте потенциал хингидронного электрода ($E^0 = 0,699 \text{ В}$), находящегося в 0,1 М растворе HCl , оттитрованном 0,1 М раствором KOH на: а) 50%; б) 99%; в) 100%.

Ответ: а) $0,614 \text{ В}$; б) $0,508 \text{ В}$; в) $0,293 \text{ В}$.

405. Рассчитайте потенциал платинового электрода в растворе FeSO_4 оттитрованном $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на: а) 50%; б) 99%. Концентрация ионов водорода в растворе равна 1 моль/дм^3 .

Ответ: а) $0,770 \text{ В}$; б) $0,886 \text{ В}$.

406. Рассчитайте потенциал водородного электрода в 0,05 М растворе NH_4OH , оттитрованном 0,05 М раствором HCl на:

а) 10%; б) 50%; в) 100%; г) 100,1%

Ответ: а) $-0,591 \text{ В}$; б) $-0,536 \text{ В}$; в) $-0,306 \text{ В}$; г) $-0,266 \text{ В}$.

407. Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах $E-V$, $\text{pH}-V$ и $\Delta E/\Delta V-V$. Определите концентрацию HCl , если при титровании $20,00 \text{ см}^3$ анализируемого раствора кислоты 0,1 н. раствором NaOH получили следующие результаты:

$V(\text{NaOH}), \text{см}^3$	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0
pH	1,48	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68
-E, мВ	86	132	150	209	406	615	666	678

Ответ: 0,1 моль/дм³.

408. Постройте кривые потенциметрического титрования в координатах E-V, pH-V и $\Delta E/\Delta V - V$ и определите концентрацию CH_3COOH , если при титровании 10,0 см³ анализируемого раствора кислоты 0,1 н. раствором KOH получили следующие результаты:

$V(\text{KOH}), \text{см}^3$	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
pH	4,76	5,71	6,04	6,35	7,06	8,79	10,52	11,22	11,52
-E, мВ	276	331	350	368	410	510	610	650	668

Ответ: 0,2 моль/дм³.

409. Определите концентрацию NaCl в растворе (г/дм³), если при потенциметрическом титровании 20,0 см³ этого раствора 0,2 н. раствором AgNO_3 получили следующие результаты:

$V(\text{AgNO}_3), \text{см}^3$	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5
E, мВ	307	328	342	370	388	428	517	606	646

Ответ: 14,61 г/дм³.

410. Навеску сплава массой 2,1574 г растворили в HNO_3 и после соответствующей обработки довели объём раствора до 100 см³. Определите содержание серебра в сплаве (ω , %), если при потенциметрическом титровании 25,0 см³ приготовленного раствора 0,125 н. раствором NaCl получили следующие результаты:

$V(\text{NaCl}), \text{см}^3$	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E, мВ	689	670	652	634	594	518	441	401	383

Ответ: 50%.

411. Определите концентрацию NaCl в растворе (г/дм³), если при потенциметрическом титровании 20,0 см³ этого раствора 0,1 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получили следующие результаты:

$V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2), \text{см}^3$	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5
E, мВ	501	552	570	589	629	704	737	757

Ответ: 5,84 г/дм³.

412. Постройте кривые потенциметрического титрования в координатах $E-V$, $pH-V$ и $\Delta E/\Delta V-V$ и определите концентрацию метиламина, если при титровании $20,0 \text{ см}^3$ анализируемого раствора $0,2 \text{ н.}$ раствором HCl получили следующие результаты:

$V(\text{HCl}), \text{ см}^3$	10,0	12,0	14,0	14,5	14,9	15,0	15,1	15,5	16,0
pH	10,42	10,12	9,56	9,28	8,42	5,90	3,24	2,55	2,25
$-E, \text{ мВ}$	605	586	554	538	488	342	188	148	130

Ответ: $0,15 \text{ моль/дм}^3$.

413. Определите концентрацию NH_4Cl в растворе (г/дм^3), если при потенциметрическом титровании $20,0 \text{ см}^3$ этого раствора $0,05 \text{ н.}$ раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ получили следующие результаты:

$V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2), \text{ см}^3$	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
$E, \text{ мВ}$	382	411	442	457	498	613	679	700	709

Ответ: $2,41 \text{ г/дм}^3$.

414. Определите концентрацию KCN в растворе (г/дм^3), если при потенциметрическом титровании $20,0 \text{ см}^3$ этого раствора $0,1 \text{ н.}$ раствором AgNO_3 получили следующие результаты:

$V(\text{AgNO}_3), \text{ см}^3$	5,0	7,0	9,0	9,5	9,9	10,0	10,1	10,5	11,0
$E, \text{ мВ}$	-252	-216	-152	-116	24	376	340	340	340

Ответ: $6,51 \text{ г/дм}^3$.

415. Из навески сплава массой $1,2000 \text{ г}$ после растворения его в H_2SO_4 (разб.) образующийся сульфат железа(II) оттитровали $1,0 \text{ н.}$ раствором сульфата церия(IV):

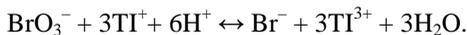


Вычислите содержание железа ($\omega, \%$) в сплаве по следующим результатам потенциметрического титрования:

$V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2), \text{ см}^3$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,2
$E, \text{ мВ}$	712	771	830	889	1110	1332	1391

Ответ: $93,08\%$.

416. Из навески сплава массой $2,0400 \text{ г}$ таллий перевели в Tl(I) и оттитровали $0,1 \text{ н.}$ раствором KBrO_3 в солянокислой среде:

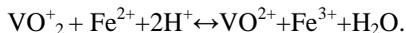


Вычислите содержание таллия ($\omega, \%$) в сплаве по следующим результатам потенциметрического титрования:

$V(KBrO_3), \text{ см}^3$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
Е, мВ	1251	1280	1309	1339	1407	1430	1451

Ответ: 10,02%.

417. Из навески стали массой 2,0000 г ванадий перевели в раствор и оттитровали 0,1 н. и раствором сульфата железа(II):

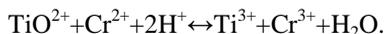


Вычислите содержание ванадия (ω , %) в стали по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V(FeSO_4), \text{ см}^3$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
Е, мВ	1058	999	940	901	885	841	830

Ответ: 5,09%.

418. Из навески сплава массой 0,6000 г титан перевели в TiO^{2+} и оттитровали 0,1 н. раствором $CrCl_2$:



Вычислите содержание титана (ω , %) в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V(CrCl_2), \text{ см}^3$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
Е, мВ	159	100	41	-18	-155	-292	-351

Ответ: 15,97%.

7. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Электрогравиметрический метод – выделение веществ на электродах при действии постоянного тока, полученного от внешнего источника. По закону Фарадея масса вещества, выделяющегося при электролизе, пропорциональна силе тока, времени и эквивалентной массе вещества.

Для выделения одного моля эквивалента вещества требуется около 96 500 кулонов электричества. Один кулон (1 Кл) – количество электричества, прошедшее через проводник в течение 1 с при силе тока в 1 А.

Количество вещества, выделяемое одним кулоном электричества, называют *электрохимическим эквивалентом* (\mathcal{E}_3), оно равно молю эквивалента данного вещества, делённому на 96 500 ($\mathcal{E}_3 = M_3/96\,500$ г/моль).

Вследствие протекания побочных процессов масса вещества, выделяющегося при электролизе, обычно меньше теоретически, вычисленной по закону Фарадея, т.е. выход по току (η) чаще всего менее 100%. Поэтому масса вещества, выделившегося на электроде

$$m = \mathcal{E}_3 I t \eta \text{ или } m = M/n \cdot 96\,500 \cdot I t \eta,$$

где m – масса вещества; I – сила тока, А; t – время, с; \mathcal{E}_3 – электрохимический эквивалент, г /моль; M – молярная масса вещества, выделившегося на электроде, г /моль; η – выход по току; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Электрогравиметрия находится на стыке электрохимического и гравиметрического методов анализа. На электроде выделяют металл и взвешивают. Таким образом определяют содержание металла в исследуемом растворе.

7.1. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 7.1. Рассчитайте электрохимический эквивалент Me(III) , если в результате электролиза раствора его соли при силе тока 3 А в течение 35 минут выделяется 0,5815 г метала. Какой это металл?

Решение. Используем уравнение, выражающее закон Фарадея:

$$m(\text{Me}) = \mathcal{E}_3 I t,$$

где \mathcal{E}_3 – электрохимический эквивалент, г/моль; I – сила тока, А; t – время, с; $\mathcal{E}_3 = m/It = 0,5815/3 \cdot 35 \cdot 60 = 9,23 \cdot 10^{-5}$ г/моль; $\mathcal{E}_3 = M_3/96500$; $M_3 = \mathcal{E}_3 \cdot 96500 = 8,91$ г/моль; $A(\text{Me}) = 8,91 \cdot 3 = 26,73$ г/моль – это алюминий.

Пример 7.2. При пропускании тока через последовательно включённые электролизёры с растворами AgNO_3 , CuSO_4 и ZnCl_2 в первом электролизёре на катоде выделилось 1,1180 г металлического серебра. Определите массу меди, выделившуюся во втором электролизере, и цинка – в третьем.

Решение. Если через последовательно соединённые электролизёры пропустить одно и то же количество электричества, то на электродах выделяются эквивалентные количества веществ:

$$v(\text{Cu}) = v(\text{Zn}) = v(\text{Ag}) = m(\text{Ag})/M_3(\text{Ag}) = 1,118/108 = 0,01003 \text{ г/моль};$$

$$m(\text{Cu}) = v(\text{Cu})M_3(\text{Cu}) = 0,0103 \cdot 32 = 0,331 \text{ г};$$

$$m(\text{Zn}) = v(\text{Zn})M_3(\text{Zn}) = 0,0103 \cdot 65 = 0,669 \text{ г}.$$

Пример 7.3. При электролизе раствора ZnSO_4 на катоде выделилось 0,1200 г цинка за 768 с. Какую силу тока необходимо было поддерживать при электролизе, если выход по току составил 90%?

Решение. Выход по току

$$\eta = (m_{\text{практик}}/m_{\text{теор}})100\%;$$

$$m_{\text{теор}} = (m_{\text{практик}}/\eta)100 = 0,1200/0,9 = 0,1333 \text{ г}.$$

Из уравнения, выражающего закон Фарадея

$$m = M_3It/96500,$$

находим силу тока

$$I = m(\text{Zn}) \cdot 96500/32,5 \cdot 768 = 0,523 \text{ А}.$$

7.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

419. При прохождении тока последовательно через электролизёры, содержащие цианиды серебра и золота, в первом электролизёре на катоде выделилось 0,1079 г Ag, во втором – 0,0657 г Au. Вычислите: а) молярную массу эквивалента золота; б) его валентность в соединении, подвергнутом электролизу.

Ответ: 65,7 г/моль; III.

420. При постоянном токе 0,19 А для выделения меди на катоде и свинца в виде PbO_2 на аноде из навески сплава массой 1,8350 г потребовалось 50 мин. Определите содержание свинца и меди в сплаве (ω , %).

Ответ: Cu – 10,30%; Pb – 33,34%.

421. Для полного выделения цинка из 2,2500 г цинковой руды после соответствующей обработки потребовалось 18,5 мин при $I = 1,15 \text{ А}$. Определите содержание оксида цинка в руде (ω , %).

Ответ: 23,53%.

422. При электролизе 30 см³ раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на аноде выделился PbO_2 массой 0,2345 г. Определите нормальность раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Ответ: $6,54 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

423. Рассчитайте, какая масса $\text{Me}(\text{III})$ с электрохимическим эквивалентом 0,5430 г/моль выделится при электролизе в течение 1 мин 25 с, если сила тока равна 1,8 А.

Ответ: 83,07 г.

424. Навеску сплава массой 0,6578 г растворили в HNO_3 и через полученный раствор в течение 20 мин пропускали ток силой 0,20 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Определите содержание меди (ω , %) в сплаве, если выход по току составил 80%.

Ответ: 9,67%.

425. Определите содержание индифферентных примесей в образце медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ω , %), если после растворения его навески массой m г и электролиза полученного раствора на катоде выделилось x г меди:

Варианты	1	2	3
m , г	0,4556	0,5237	0,6274
x , г	0,1145	0,1322	0,1586

Ответ: 1) 1,83%; 2) 1,40%; 3) 1,26%.

426. При электролизе раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на аноде выделилось x г PbO_2 . Определите нормальность исходного раствора, если для анализа взяли V см^3 раствора:

Варианты	1	2	3
V , см^3	20,0	30,0	40,0
x , г	0,2500	0,2345	0,2136

Ответ: 1) 0,1045; 2) 0,0653; 3) 0,0445.

427. Навеску никелевого сплава m г обработали соответствующим образом и перевели в раствор, при электролизе этого раствора при силе тока 0,5 А на катоде полностью выделили никель за время t . Определите содержание никеля в сплаве в массовых долях, % по данным:

Варианты	1	2	3
m , г	1,0000	1,1000	1,2000
t , мин	12	10	8

Ответ: 1) 10,94%; 2) 8,30%; 3) 6,08%.

428. При электролизе раствора ZnSO_4 на катоде за время t выделился цинк массой 0,1200 г. Какова сила тока при электролизе, если выход по току составил 90%:

Варианты	1	2	3
t , с	786	1310	1965

Ответ: 1) 0,5 А; 2) 0,3 А; 3) 0,2 А.

429. Сколько кислорода и водорода выделится при электролизе серной кислоты в течение 15 мин, если сила тока равна 2,5 А.

Ответ: 0,13 дм³; 0,26 дм³.

430. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора медного купороса CuSO₄·5H₂O, если пропускать ток силой 0,2 А в течение 1 ч 15 мин? Выход по току составляет 90%?

Ответ: 0,2666 г.

431. Сколько времени потребуется для полного выделения никеля из 50 см³ (ω = 20%, ρ = 1,01 г/см³) раствора NiSO₄·7H₂O при силе тока 0,3 А, если выход по току 90%?

Ответ: 7,14 ч.

432. Сколько времени потребуется для электролиза 20 см³ 0,2 М раствора CdSO₄ при силе тока 0,1 А для полного выделения кадмия, если выход по току составляет 93%?

Ответ: 1,15 ч.

433. Какой силы ток надо пропустить через 0,1 М раствор Bi(NO₃)₃, чтобы в течение 30 мин полностью выделить металл из 30 см³ раствора, если выход по току равен 100%?

Ответ: 0,48 А.

434. При электролизе раствора NiSO₄ в течение 1 ч током в 268 мА одновременно с никелем выделился водород объёмом 11,2 см³ (н.у.). Вычислите выход по току для никеля.

Ответ: 100%.

435. Из анализируемого раствора, содержащего ионы Me(III), в результате электролиза при силе тока 1 А за 35 мин выделилось на катоде 0,3774 г металла. Что это за металл?

Ответ: Хром.

436. Вычислите электродный потенциал медного электрода, опущенного в раствор с концентрацией Cu²⁺ 0,1 моль/дм³.

Ответ: 0,308 В.

437. При какой концентрации Cu²⁺ в растворе CuSO₄ электродный потенциал меди будет равен нулю?

Ответ: 2,95·10⁻¹² моль/дм³.

438. Определите время теоретически необходимое для полного выделения на катоде кадмия из V см³ раствора CdSO₄ указанной нормальности, если электролиз проводился при силе тока 0,1 А и выход по току составил 100%:

Варианты	1	2	3
$V, \text{ см}^3$	20,0	40,0	50,0
$n(\text{CdSO}_4)$	0,0622	0,0466	0,0435

Ответ: 1) 20 мин; 2) 30 мин; 3) 35 мин.

439. Из анализируемого раствора, содержащего ионы $\text{Me}(\text{III})$, в результате электролиза при силе тока 1 А за время t , было выделено на катоде a металла и получены следующие данные:

Варианты	1	2	3
$a, \text{ г}$	0,2800	0,3744	0,6510
$t, \text{ мин}$	50	35	15

Какой был металл?

Ответ: 1) Al; 2) Cr; 3) Bi.

8. ОПТИЧЕСКИЕ (СПЕКТРАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Оптические методы анализа основаны на использовании явлений испускания электромагнитного излучения атомами или молекулами исследуемого вещества или взаимодействия этого излучения с веществом. Так как природа излучения зависит от качественного и количественного состава вещества, то это позволяет проводить его анализ.

По характеру взаимодействия излучения с исследуемым веществом (по поглощению излучения) и способу его измерения различают: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ.

В фотометрическом анализе используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой и ИК-областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...780 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

8.1. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 8.1. Вычислите оптическую плотность раствора, если светопропускание его равно 80%.

Решение. Используя формулу, выражающую зависимость A от T

$$A = \lg(1/T) \cdot 100, \quad (8.1)$$

получаем

$$A = 2 - \lg T = 2 - \lg 80 = 0,097.$$

Пример 8.2. Молярный коэффициент поглощения KMnO_4 при $\lambda = 546$ нм равен 2420. Оптическая плотность этого раствора при $l = 2$ см равна 0,800. Определите $T_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}}$.

Решение. По формуле, выражающей закон Бугера–Ламберта–Бера

$$A = \epsilon_{\lambda} l c \quad (8.2)$$

вычислим

$$c = A/(\epsilon_{\lambda} l) = 0,8 / 2420 \cdot 2 = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

По условию: титрант KMnO_4 – В; определяемое вещество Mn^{2+} – А. $T_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}}$ находим по формуле

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}} = \frac{c(\text{KMnO}_4)M(\text{Mn})}{1000} = 1,65 \cdot 10^{-4} \frac{55}{1000} = 9,08 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3.$$

Пример 8.3. Определите максимальную толщину поглощающего слоя l для фотометрирования окрашенного раствора соли железа, если в 50 см^3 данного раствора содержится 2 мг железа. Оптическая плотность раствора равна 0,430, а молярный коэффициент поглощения $4 \cdot 10^3$.

Решение. Из формулы (8.2) следует $l = A / \varepsilon_\lambda c$;

2 мг Fe или $2 \cdot 10^{-3}$ г Fe содержится в 50 см^3
 x г содержится в 1000 см^3

$$x = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{50} = 0,04 \text{ г.}$$

Найдём c , моль/дм³:

$$c = \frac{0,04}{56} = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3, \text{ где } 56 = M_{\text{Fe}}$$

$$l = 0,430 / (4 \cdot 10^3 \cdot 7,1 \cdot 10^{-4}) = 0,15 \text{ см.}$$

Пример 8.4. Рассчитайте наименьшую концентрацию вещества (моль/дм³) для фотометрического определения, если известно, что $\varepsilon_\lambda = 5 \cdot 10^4$, а оптимальное значение A при $l = 5$ см равно 0,010.

Решение. $c = A / \varepsilon_\lambda l = 0,010 / (5 \cdot 10^4 \cdot 5) = 4 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

Пример 8.5. Исследуемый раствор имеет $A = 0,900$ при измерении в кювете с $l = 5$ см. Определите концентрацию раствора, если стандартный раствор, содержащий 7 мкг/см³ этого же вещества, имеет $A = 0,600$ при измерении в кювете с $l = 3$ см.

Решение. Для этих растворов можно записать по формуле (8.2)

$$A_{\text{ст}} = \varepsilon_\lambda c_{\text{ст}} l_{\text{ст}};$$

$$A_x = \varepsilon_\lambda c_x l_x.$$

Преобразуя эти выражения, получим

$$A_x / A_{\text{ст}} = c_x l_x / c_{\text{ст}} l_{\text{ст}},$$

откуда

$$c_x = c_{\text{ст}} A_x l_{\text{ст}} / A_{\text{ст}} l_x = 7 \cdot 0,900 \cdot 3 / 0,600 \cdot 5 = 6,3 \text{ мкг/см}^3.$$

Пример 8.6. Навеску стали, содержащей Ni массой 0,1000 г, растворили в кислоте и разбавили до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . 15 см^3 этого раствора обработали соответствующими реактивами для получения окрашенного раствора и разбавили до 50 см^3 . Содержание никеля, определённое по градуировочному графику, составляет 0,1230 мг / 50 см^3 . Рассчитайте содержание никеля в стали (ω , %).

Решение. $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$.

Масса никеля составит $0,1230 \cdot 100 / 15 = 0,82$ мг;

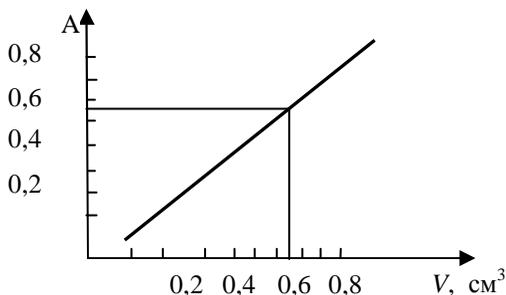
$$\omega, \% = 0,8200 \cdot 100 / 100 = 0,82\%.$$

Пример 8.7. Для определения в воде NO_3^- -ионов строят градуировочный график, для чего используют стандартный раствор KNO_3 с $T_{\text{KNO}_3/\text{NO}_3^-} = 0,0100 \text{ мг/см}^3$. Пробы в интервале $0,10 \dots 0,80 \text{ см}^3$ обработали необходимыми реактивами, прибавили хромотроповую кислоту и довели до $10,00 \text{ см}^3$ концентрированной H_2SO_4 . Измерили оптическую плотность при $l = 3 \text{ см}$.

Пробы	1	2	3	4	5
$V, \text{ см}^3$	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80
A	0,100	0,202	0,318	0,603	0,802

Через две стадии анализа провели $2,50 \text{ см}^3$ анализируемой воды; оптическая плотность этого раствора равна $0,550$. Соответствует ли данная вода санитарной норме, если ПДК(NO_3^-) = 10 мг/дм^3 ?

Решение. Построим градуировочный график ($A-V$)



Оптической плотности, равной $0,550$, соответствует объем пробы $0,55 \text{ см}^3$. Исходя из $T_{\text{KNO}_3/\text{NO}_3^-} = 0,0100 \text{ мг/см}^3$, получим:

$$\begin{array}{r} 0,01 \text{ мг} \quad - \quad 1 \text{ см}^3 \\ x \text{ мг} \quad \quad - \quad 0,55 \text{ см}^3 \\ \hline x = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ мг.} \end{array}$$

Столько NO_3^- содержится в $2,5 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$, а в 1 дм^3 воды будет содержаться $2,196 \text{ мг}$.

Данная вода соответствует санитарной норме.

Пример 8.8. Навеску сплава, содержащего титан массой $0,2500 \text{ г}$, растворили и разбавили дистиллированной водой в мерной колбе до 100 см^3 . К $25,00 \text{ см}^3$ полученного раствора добавили соответствующие реактивы и разбавили до 50 см^3 , при этом получили соединение желтого цвета. Оптическая плотность, полученного раствора равна $0,220$. К другой порции объемом $25,00 \text{ см}^3$ добавили раствор, содержащий $0,20 \text{ мг}$ титана,

и обработали аналогично первому раствору. Оптическая плотность этого раствора равна 0,500. Определите содержание титана в сплаве (ω , %).

Решение. Используя метод добавок, запишем

$$\begin{aligned} A_x &= \varepsilon_\lambda c_x l; \\ A_{(x+ст)} &= \varepsilon_\lambda (c_x + c_{ст}) l, \end{aligned} \quad (8.3)$$

или

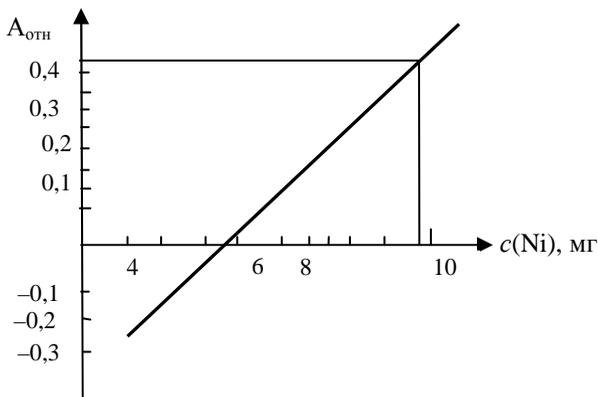
$$\begin{aligned} A_x/A_{(x+ст)} &= c_x / (c_x + c_{ст}); \quad 0,220/0,500 = c_x / (c_x + 0,20); \\ c_x &= 0,1571 \text{ мг.} \end{aligned}$$

Так как для анализа взята аликвотная часть, равная $\frac{1}{4}$ от всей пробы, то содержание титана равно

$$m = 0,1571 \cdot 4 = 0,6290 \text{ мг}; \quad \omega = 0,6290 \cdot 100/250 = 0,25\%.$$

Пример 8.9. Из навески стали, содержащей никель массой 0,2542 г, после соответствующей обработки получили 100,0 см³ раствора, содержащего диметилглиоксимат никеля. Оптическая плотность этого раствора, относительно раствора сравнения, содержащего 6,00 мг никеля в 100 см³, равна 0,440. Для построения градуировочного графика взяли три стандартных раствора, содержащих 4,00; 8,00; 10,0 см³ никеля в 100,0 см³ и получили при тех же условиях относительные оптические плотности соответственно: - 0,240; 0,240; 0,460. Вычислите содержание никеля в стали (ω , %).

Решение. Если $c_x > c_{сравн}$, то $A_x > A_{сравн}$ и $A_{отн} = A_x - A_{сравн}$. $A_{отн}$ – величина положительная. При $c_x < c_{сравн}$ относительная оптическая плотность отрицательная. Строим градуировочный график в координатах A – c . Из графика следует, что $A_x = 0,440$, и это соответствует содержанию никеля 9,80 мг.



$$\text{Тогда } \omega(\text{Ni}) = \frac{9,80 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2542} = 3,86\%.$$

8.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

440. Выразите оптическую плотность в процентах светопропускания:
а) 0,054; б) 0,801; в) 0,521; г) 0,205.

Ответ: а) 88,3%; б) 15,8%; в) 30,1%; г) 62,3%.

441. Переведите данные измерения светопропускания в оптические плотности : а) 22,2%; б) 52,5%; в) 79,8%; г) 62,3%.

Ответ: а) 0,654; б) 0,280; в) 0,098; г) 0,205.

• В задачах 442 – 454 рассчитайте молярный коэффициент поглощения.

442. Светопоглощение раствора KMnO_4 с концентрацией 5 мкг/см^3 , измеренное в кювете с $l = 2 \text{ см}$ при $\lambda = 520 \text{ нм}$, равно 0,400.

Ответ: $0,6 \cdot 10^4$.

443. Оптическая плотность аммиачного комплекса меди, содержащего 0,40 мг Cu^{2+} -ионов в 250 см^3 при $l = 1 \text{ см}$, равна 0,150.

Ответ: $6,0 \cdot 10^3$.

444. Светопоглощение окрашенного раствора соли алюминия, содержащего 3,20 мг Al^{3+} -ионов в 100 см^3 при 480 нм в кювете с $l = 2 \text{ см}$, равно 34,6%.

Ответ: $1,96 \cdot 10^2$.

445. Оптическая плотность раствора KMnO_4 , содержащего 0,12 мг Mn^{2+} -ионов в 100 см^3 раствора, измеренная в кювете с $l = 3 \text{ см}$ при $\lambda = 525 \text{ нм}$, равна 0,1524.

Ответ: $2,33 \cdot 10^3$.

446. Оптическая плотность раствора трисульфосалицилата железа(III), измеренная при $\lambda = 433 \text{ нм}$ в кювете с $l = 2 \text{ см}$, равна 0,149. Для анализа было взято $4,00 \text{ см}^3$ 0,0005820 М раствора соли железа и разбавлено до 50 см^3 .

Ответ: $1,56 \cdot 10^3$.

447. Оптическая плотность раствора диметилглиоксимата никеля(II), содержащего 0,025 мг никеля в 50 см^3 , измеренная при $\lambda = 470 \text{ нм}$ в кювете с $l = 2 \text{ см}$, равна 0,324.

Ответ: $1,90 \cdot 10^4$.

448. Оптическая плотность раствора моносульфосалицилата железа, содержащего 0,23 мг железа в 50 см^3 , оказалась равной 0,264 при толщине слоя 2 см.

Ответ: $1,7 \cdot 10^3$.

449. Оптическая плотность окрашенного раствора, содержащего 0,07 мг Mn в 50 см^3 , изменённая при $\lambda = 455 \text{ нм}$ в кювете с $l = 1 \text{ см}$, равна 0,280.

Ответ: $1,1 \cdot 10^4$.

450. Оптическая плотность $2 \cdot 10^{-5}$ M раствора окрашенного соединения меди с 2,2-дихинолином при $\lambda = 546 \text{ нм}$ в кювете с $l = 5 \text{ см}$ равна 0,252.

Ответ: $2,5 \cdot 10^3$.

451. Титан (IV) образует с пероксидом водорода в кислой среде комплексный ион $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ жёлтого цвета ($\lambda = 410 \text{ нм}$). Оптическая плотность раствора, содержащего 1,00 мг Ti(IV) в 50 см^3 , оказалась равной 0,270 при $l = 2 \text{ см}$.

Ответ: $3,2 \cdot 10^2$.

452. После трёх последовательных разведений получен раствор, содержащий $3,06 \cdot 10^{-4}$ г цикlopentadiена в 9,3721 г гексана ($\rho = 0,6603 \text{ г/см}^3$); оптическая плотность раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при $\lambda = 240 \text{ нм}$ составляет 1,100.

Ответ: $3,4 \cdot 10^3$.

453. Оптическая плотность раствора, содержащего 0,24 мг меди в 250 см^3 , при $l = 2 \text{ см}$ равна 0,140.

Ответ: $4,65 \cdot 10^3$.

454. Оптическая плотность окрашенного раствора соли железа в кювете с толщиной слоя 5 см равна 0,750. Концентрация железа составляет 0,05 мг в 50 см^3 .

Ответ: $8,38 \cdot 10^3$.

455. Определите молярный коэффициент поглощения K_2CrO_4 , если относительная оптическая плотность $2,65 \cdot 10^{-3}$ M раствора, измеренная при $\lambda = 372 \text{ нм}$ в кювете с $l = 2,3 \text{ мм}$, по отношению к раствору сравнения, содержащему 10^{-3} моль/дм³ K_2CrO_4 , оказалась равной 1,380.

Ответ: 3637.

456. Молярный коэффициент поглощения раствора $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ при $\lambda = 580 \text{ нм}$ равен $6 \cdot 10^3$. Рассчитайте оптическую плотность $3 \cdot 10^{-5}$ M раствора, если измерения проводят в кювете с $l = 2 \text{ см}$.

Ответ: 0,360.

457. Молярный коэффициент поглощения дитизионового комплекса Pb(II) при $\lambda = 485 \text{ нм}$ равен $6,8 \cdot 10^4$. Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 3 мкг PbO_2 в $5,00 \text{ см}^3$, если измерения проводили в кювете с $l = 1 \text{ см}$.

Ответ: 0,171.

458. Молярный коэффициент поглощения комплексного соединения алюминия с ализарином равен $1,6 \cdot 10^4$ при $\lambda = 485$. Какую кювету следует выбрать для фотометрирования, чтобы оптическая плотность раствора была не менее 0,300 при содержании алюминия 10^{-5} моль/дм³ в фотометрируемом растворе?

Ответ: 2 см.

459. Какую кювету следует взять для ослабления падающего потока света в 10 раз? Коэффициент поглощения раствора равен 0,0457.

Ответ: 21,9 см.

460. Найдите оптимальную толщину поглощающего слоя l для фотометрирования окрашенного раствора соли железа с молярным коэффициентом поглощения равны $4 \cdot 10^3$ при концентрации 0,05 мг железа в 50 см³. Оптимальное значение оптической плотности равно 0,430.

Ответ: 6 см.

461. В УФ-спектре раствора циклопентадиена в гептане оптическая плотность составляет 0,830 при $l = 1$ см. Определите концентрацию раствора, если молярный коэффициент поглощения равен $3400 \text{ дм}^3/(\text{моль см})$.

Ответ: $2,442 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

462. Рассчитайте минимально определяемую массу (мг) железа(III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя $l = 5$ см. Объем окрашенного раствора равен 5 см³; $\epsilon_\lambda = 4000$, а минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,010.

Ответ: $1,396 \cdot 10^{-4}$.

463. Молярный коэффициент поглощения окрашенного комплекса никеля с α -бензоилдиоксимом равен 12 500. Какую минимальную концентрацию никеля (мг/см³) можно определить фотометрически в кювете с $l = 0,5$ см, если минимальная оптическая плотность регистрируемая прибором, равна примерно 0,020?

Ответ: $1,8 \cdot 10^{-4}$ мг/см³.

464. Молярный коэффициент поглощения α -фурилдиоксимата никеля в хлороформе составляет $1,9 \cdot 10^4$. Какое минимальное содержание никеля (ω , %) в чистом алюминии может быть определено этим реагентом, если навеска не должна превышать 1,0000 г, максимальный объем хлороформного экстракта составляет 10 см. Минимальная оптическая плотность раствора, измеренная при $l = 5$ см, при которой ошибка измерения не превышает 10%, равна 0,020.

Ответ: $1,23 \cdot 10^{-5}\%$.

465. Рассчитайте определяемый минимум фотоколориметрического определения железа(III) с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде, если $l = 5$ см, а минимальный объём окрашенного раствора в кювете составляет 15 см^3 . Среднее значение молярного коэффициента поглощения комплекса равно 4000. Минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, $A_{\min} = 0,010$.

Ответ: 0,42 мкг.

466. Молярный коэффициент поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в хлороформе равен 31 600. Какое минимальное содержание бериллия ($\omega, \%$) можно определить в навеске массой 1,0000 г, растворённой в 50 см^3 , в кювете с толщиной слоя 5 см, если минимальный отсчёт по шкале оптической плотности фотоколориметра равен 0,025.

Ответ: $7,15 \cdot 10^{-6}\%$.

467. Рассчитайте минимально определяемое содержание (мкг) железа (III) по реакции с сульфосалициновой кислотой в аммиачной среде при $l = 5$ см и минимальном объёме окрашенного раствора 15 см^3 . Молярный коэффициент поглощения комплекса равен 4000. Минимальная оптическая плотность, измеряемая фотоколориметром, составляет 0,010.

Ответ: $0,42 \text{ мкг/см}^3$.

468. Молярный коэффициент поглощения окрашенного комплекса никеля с α -бензоилдиоксимом равен 12 000. Определите минимальную концентрацию никеля (мг/см^3), которая может быть определена фотометрически в кювете с $l = 5$ см, если минимальная оптическая плотность, регистрируемая прибором, равна 0,020.

Ответ: $1,96 \cdot 10^{-5} \text{ мг/см}^3$.

469. Значение молярного коэффициента поглощения раствора моносульфосалицилата железа равно $1,6 \cdot 10^3$. Рассчитайте, каково должно быть содержание железа (мг) в стандартных растворах, приготовленных в мерных колбах вместимостью 100 см^3 , чтобы оптические плотности при измерении в кюветах с толщиной слоя 1 см укладывались в интервал значений от 0,100 до 1,000.

Ответ: 0,349 – 3,490 мг.

470. При фотометрировании раствора сульфосалицилатного комплекса железа получили оптическую плотность, равную 0,200. Раствор сравнения содержал 0,05 мг Fe в 50 см^3 . Определите концентрацию железа в растворе (моль/дм^3) если измерения проводили при $l = 5$ см, а $\epsilon_\lambda = 2500$.

Ответ: $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

471. При фотометрировании раствора сульфосалицилатного комплекса железа получили относительную оптическую плотность 0,290. Раствор сравнения содержал 0,0576 мг Fe в $50,0 \text{ см}^3$ при $l = 5 \text{ см}$. Определите концентрацию железа в растворе, если известно, что молярный коэффициент поглощения комплекса в этих условиях составлял 3000.

Ответ: $1,92 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

472. Молярный коэффициент поглощения комплекса индия с пирокатехиновым фиолетовым равен 35 900 при 630 нм. Определите содержание индия в растворе (г/дм^3), если относительная оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная в кювете с $l = 1 \text{ см}$, по отношению к раствору сравнения, содержащему $6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \text{ In}$, оказалась 0,450.

Ответ: $5,45 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$.

473. Молярный коэффициент поглощения дитизоната меди(III) в CCl_4 равен $4,52 \cdot 10^4$. Какую массовую долю меди можно определить с дитизоном, если из навески образца сплава массой 1,0000 г получили $25,00 \text{ см}^3$ раствора дитизоната в CCl_4 ? Оптическая плотность, измеренная при $l = 5,0 \text{ см}$, составила 0,020.

Ответ: $1,4 \cdot 10^{-5} \%$.

474. Содержание антрацена в растворе определяли по собственному поглощению. Относительная оптическая плотность стандартного раствора, содержащего $35,0 \text{ мг/дм}^3$ антрацена, равна 0,412. Используемый раствор имел $A_{\text{отн}} = 0,396$. В кювете сравнения в обоих случаях был раствор с содержанием $30,0 \text{ мг/дм}^3$ антрацена. Вычислите концентрации (мг/дм^3) антрацена в исследуемом растворе.

Ответ: $34,3 \text{ мг/дм}^3$.

475. Молярный коэффициент поглощения сульфосалицилата железа (III) равен 4500. Какую навеску $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в 50 см^3 , чтобы из $5,00 \text{ см}^3$ этого раствора после соответствующей обработки и разбавления до 25 см^3 был получен окрашенный раствор с оптической плотностью 1,200, если измерения проводить в кювете с $l = 2 \text{ см}$?

Ответ: 0,0186 г.

476. Содержание молибдена в стали составляет примерно 0,3%. Какой должна быть навеска этой стали, чтобы содержание молибдена в исследуемом растворе объемом 100 см^3 не превышало 0,50 мг? Для исследования 20 см^3 аликвотной части исходного раствора разбавили в мерной колбе вместимостью 50 см^3 .

Ответ: 0,4160 г.

477. К аликвотной части $25,0 \text{ см}^3$ раствора, содержащего $4,5 \text{ мкг/см}^3$ железа(III), добавили избыток KSCN и разбавили его до объёма 50 см^3 . Какова оптическая плотность полученного раствора, измеренная в кювете с $l = 2 \text{ см}$, если ϵ_λ равен $5,5 \cdot 10^3$?

Ответ: 0,440.

478. Для определения меди в сплаве из навески массой $0,3000 \text{ г}$ после растворения и обработки раствором NH_3 получили 250 см^3 окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете при $l = 1 \text{ см}$ равна $0,250$. Определите содержание меди в сплаве ($\omega, \%$), если $\epsilon_\lambda = 400$.

Ответ: 3,32%.

479. Навеску стали массой $1,2000 \text{ г}$, содержащей молибден, растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 50 см^3 . Из 5 см^3 этого раствора после соответствующей обработки получили 100 см^3 окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной $0,120$. Из стандартного раствора, содержащего $0,1124 \text{ г H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 см^3 раствора, отобрали: $2,0$; $4,0$; $6,0$; $8,0 \text{ см}^3$ и после обработки фенилгидразином и разбавления до 100 см^3 получили оптические плотности: $0,050$; $0,110$; $0,160$; $0,210$; $0,250$ соответственно. Вычислите содержание молибдена в стали ($\omega, \%$).

Ответ: 2,06%.

480. Для определения марганца в стали навеску массой $1,000 \text{ г}$ растворили в смеси серной, фосфорной и азотной кислот и растворов разбавили до 200 см^3 . Для фотометрирования отобрали 20 см^3 этого раствора и реакцию провели в колбе вместимостью 100 см^3 . По градуировочному графику содержание марганца в этом растворе равно $0,71 \text{ мг}$. Каково содержание Mn ($\omega, \%$) в стали?

Ответ: 3,55%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Длительное время в аналитической химии господствовали так называемые «классические» методы анализа. Анализ рассматривался как «искусство» и резко зависел от «рук» экспериментатора. Технический прогресс требовал более быстрых, простых методов анализа. В настоящее время большинство массовых химических анализов выполняется с помощью полуавтоматических и автоматических приборов. При этом цена оборудования окупается его высокой эффективностью.

В настоящее время необходимо применять мощные, информативные и чувствительные методы анализа, чтобы контролировать концентрации, меньшие ПДК. В самом деле, что означает нормативное «отсутствие компонента»? Может быть, его концентрация настолько мала, что его традиционным способом не удаётся определить, но сделать это всё равно нужно. Действительно, *охрана окружающей среды – вызов аналитической химии*. Принципиально важно, чтобы предел обнаружения загрязняющих веществ аналитическими методами был не ниже 0,5 ПДК.

Представленный сборник, который содержит теоретическое введение о методах количественного анализа, решение типовых задач и задачи для самостоятельного решения, способствует закреплению материала и помогает студентам глубже понять сущность каждого метода по аналитической химии и физико-химическим методам анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы аналитической химии: практическое руководство : учебное пособие для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд., испр. – М. : Высш.шк., 2003. – 463 с.
2. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика) : учебник для вузов : в 2 кн. Кн. 1 : Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – 2-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2003. – 615 с.
3. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика) : учебник для вузов : в 2 кн. Кн. 2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – 2-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2003. – 559 с.
4. Цитович, И.К. Курс аналитической химии : учебник для вузов / И. К. Цитович. – 8-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2004. – 496 с.
5. Лебедева, М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : лекции к курсу / М. И. Лебедева ; Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 216 с.
6. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – 7-е изд., перепечатка с 6-го изд. 1989 г. – М. : Альянс, 2007. – 448 с.
7. Лебедева, М.И. Аналитическая химия : учебное пособие / М.И. Лебедева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008.
8. Объекты окружающей среды и их аналитический контроль. Методы отбора и подготовки проб. Методы разделения и концентрирования / под ред. Т.Н. Шеховцовой. – Краснодар : ООО «Арт-офис», 2007, кн. 1. – 348 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА	5
1.1. Химический анализ	5
1.1.1. Классификация методов анализа	5
1.1.2. Способы выполнения аналитической реакции	6
2. МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ	7
2.1. Решение типовых задач	9
2.2. Задачи для самостоятельного решения	11
3. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ	21
3.1. Решение типовых задач	23
3.2. Задачи для самостоятельного решения	28
4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ	40
4.1. Решение типовых задач	41
4.2. Задачи для самостоятельного решения	44
5. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ	52
5.1. Решение типовых задач	55
5.2. Задачи для самостоятельного решения	59
6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	68
6.1. Решение типовых задач	69
6.2. Задачи для самостоятельного решения	73
7. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	78
7.1. Решение типовых задач	78
7.2. Задачи для самостоятельного решения	79
8. ОПТИЧЕСКИЕ (СПЕКТРАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА	83
8.1. Решение типовых задач	83
8.2. Задачи для самостоятельного решения	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	94

Учебное издание

ЛЕБЕДЕВА Мария Ивановна,
ЯКУНИНА Ирина Владимировна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сборник задач

Редактор З.Г. Чернова
Компьютерное макетирование М.А. Филатовой

Подписано в печать 22.11.2012
Формат 60 × 84 / 16. 5,58 усл. печ. л. Тираж 100. Заказ № 585

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14