

**Аналитическая химия.
Качественный анализ.
Титриметрия. Сборник упражнений**

Библиография Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений [Электронный ресурс] : учебное пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970432723.html>

Авторы Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров

Издательство ГЭОТАР-Медиа

Год издания 2015

Прототип Электронное издание на основе: Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений : учебное пособие / Ю. Я. Харитонов, Д. Н. Джабаров. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015. - 240 с. : ил. - ISBN 978-5-9704-3272-3.

Оглавление

Предисловие.....	3
Раздел I. Качественный анализ. Условные обозначения	4
1. Чувствительность аналитических реакций	5
2. Некоторые понятия теории сильных электролитов	8
3. Направление протекания химических реакций в растворах	17
4. Применение закона действующих масс к равновесиям в системе осадок - насыщенный раствор малорастворимого электролита.....	19
5. Применение закона действующих масс к кислотно-основным равновесиям	40
6. Применение закона действующих масс к гомогенным равновесиям в окислительно-восстановительных системах	71
7. Применение закона действующих масс к равновесиям в растворах комплексных соединений ..	81
Раздел II. Титриметрический анализ. Условные обозначения	97
1. Способы выражения концентраций, применяемые для расчетов в титриметрическом анализе ..	98
2. Вычисление молярной массы эквивалента вещества в реакциях, применяемых в титриметрическом анализе	100
3. Приготовление заданного объема раствора по навеске с точно известной массой	105
4. Приготовление раствора методом разбавления более концентрированного раствора с известной концентрацией	108
5. Расчет концентрации титранта при его стандартизации	110
6. Расчет массы определяемого вещества в анализируемом растворе	113
7. Расчет точек на кривых титрования	125
8. Индикаторные ошибки титриметрического анализа	154
Задачи для самостоятельного решения	166
Приложение	227
Список литературы	232

Предисловие

Настоящее пособие представляет собой сборник задач по двум разделам аналитической химии - качественному анализу и титриметрическому анализу. Все химические равновесия, представляющие интерес при проведении качественного анализа, рассмотрены на основе знаний, приобретенных студентами при изучении общей, неорганической и физической химии. Примеры и задачи о возможности, условиях и пределе протекания аналитических реакций рассмотрены и рассчитаны на основе изотермы химической реакции. В раздел по кислотно-основным равновесиям включены задачи по механизму действия буферных растворов и буферной емкости. Предлагаемый задачник полностью соответствует Примерной программе по дисциплине «Аналитическая химия» для специальности 060301 «Фармация» и содержанию учебника Ю.Я. Харитонов «Аналитическая химия. Аналитика» в двух книгах (М.: Высшая школа, 5-е изд., 2010).

Задачник состоит из трех частей. Первая часть включает рассмотрение задач по качественному анализу, вторая часть - рассмотрение задач по всем видам титриметрического анализа. В каждом разделе задачника сначала кратко излагаются теоретические основы аналитической химии по соответствующей теме и оценивается возможность их приложения к решению практических задач, а затем дается решение основных типовых задач. Решение начинается с анализа условия задачи, на основе которого рекомендуется алгоритм действий студента в виде последовательных расчетных операций с использованием необходимых справочных данных.

В третьей части приведены задачи для самостоятельного решения, сгруппированные по соответствующим тематическим разделам. Для облегчения работы студентов в конце задачника в приложении приведены основные справочные материалы, которые необходимо использовать при решении расчетных задач. Значения различных химических и аналитических констант, отсутствующие в Приложении, студент должен найти в соответствующих таблицах «Справочника по аналитической химии» Ю.Ю. Лурье (М.: Химия, 1989 и последующие издания), именуемого далее по тексту «Справочник».

Реализованный в настоящем пособии методический подход должен, по нашему мнению, активизировать самостоятельную деятельность студентов, развивать их логическое мышление и способствовать воспитанию творчески мыслящих специалистов.

Авторы выражают глубокую признательность рецензентам за внимательное прочтение работы и высказанные ценные советы и замечания.

Раздел I. Качественный анализ. Условные обозначения

X - определяемое или любое вещество;

$m(X)$ - масса вещества, г;

$M(X)$ - молярная масса вещества, г/моль;

$n(X)$ - количество вещества, моль; $n(X) = m(X)/M(X)$;

$c(X)$ - молярная концентрация вещества в растворе, моль/л;

$V(X)$ - объем раствора, л;

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(X)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(X)};$$

$n(X) = c(X) \cdot V(X)$; $m(X) = c(X) \cdot V(X) \cdot M(X)$;

$a(X)$ - активность иона;

$\gamma(X)$ - коэффициент активности иона;

$[X]$ - равновесная концентрация вещества или иона, моль/л;

$K_s(X)$ - произведение растворимости вещества; K - термодинамическая константа равновесия; K_c - концентрационная константа равновесия; a и b - кислота и основание в протолитической реакции соответственно;

K_a и K_b - константы ионизации слабой кислоты и слабого основания соответственно;

K_w - ионное произведение воды;

α - степень ионизации слабого электролита;

h и K_h - степень гидролиза и константа гидролиза соли соответственно;

E и E^0 - условный реальный и условный стандартный потенциалы редокс-пары соответственно, В;

β^0 и β - термодинамическая и концентрационная константы устойчивости комплексного иона соответственно;

K_n^0 и K_n - термодинамическая и концентрационная константы нестойкости комплексного иона соответственно;

C_a и C_b - концентрации слабой кислоты и слабого основания соответственно.

1. Чувствительность аналитических реакций

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Чувствительность данной аналитической реакции характеризуется возможностью обнаружения с ее помощью минимального количества открываемого иона в растворе и количественно выражается следующими связанными величинами.

Предельная концентрация c_{lim} - наименьшая концентрация определяемого иона в анализируемом растворе, при которой ион может быть обнаружен с помощью данной реакции. Выражается в г/мл.

Предельное разбавление V_{lim} - объем раствора с предельной концентрацией, в котором содержится 1 г данного иона. Выражается в мл/г.

$$V_{\text{lim}} = 1/c_{\text{lim}}.$$

Минимальный объем предельно разбавленного раствора V_{min} - наименьший объем раствора, необходимый для обнаружения открываемого иона данной реакцией. Выражается в мл.

Предел обнаружения (открываемый минимум) m - наименьшая масса определяемого иона, однозначно открываемая данной реакцией по данной методике в минимальном объеме предельно разбавленного раствора. Выражается в мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).

Показатель чувствительности pc_{lim} - отрицательный логарифм предельной

$$pc_{\text{lim}} = -\lg c_{\text{lim}}.$$

концентрации:

Указанные величины связаны между собой следующим соотношением:

$$m = c_{\text{lim}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6 = \frac{V_{\text{min}}}{V_{\text{lim}}} \cdot 10^6. \quad (1.1)$$

Выражения, связывающие молярную концентрацию $c(X)$ определяемого иона с параметрами чувствительности, имеют вид:

$$c(X) = \frac{m \text{ мкг} \cdot 10^{-6} \text{ г/мкг}}{M(X) \text{ г/моль} \cdot V_{\min} \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ л/мл}} = \frac{m \cdot 10^{-3}}{M(X) \cdot V_{\min}} \text{ моль/л}; \quad (1.2a)$$

$$c(X) = \frac{c_{\lim} \text{ г/мл} \cdot 10^3 \text{ мл/л}}{M(X) \text{ г/моль}} = \frac{c_{\lim} \cdot 10^3}{M(X)} \text{ моль/л}, \quad (1.2б)$$

где $M(X)$ - молярная масса определяемого иона, г/моль.

1.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Для расчета величин, характеризующих чувствительность данной химической реакции, следует воспользоваться формулами (1.1) и (1.2).

Пример 1. Вычислить предел обнаружения ионов меди в виде аммиачного комплекса, если предельная концентрация ионов меди в растворе равна $4 \cdot 10^{-6}$ г/мл, а минимальный объем исследуемого раствора равен 0,05 мл.

Решение

$$m = c_{\lim} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл} \cdot 0,05 \text{ мл} \cdot 10^6 \text{ мкг/г} = 0,2 \text{ мкг}.$$

Пример 2. Предел обнаружения свинца(II) в виде свинца хромата равен 0,15 мкг в капле раствора объемом 0,03 мл. Вычислить предельную концентрацию ионов свинца(II) в растворе для данной реакции и молярную концентрацию ионов свинца в растворе.

Решение

1. Рассчитывают предельную концентрацию ионов свинца(II) по формуле (1.1):

$$c_{\lim} = \frac{m(\text{Pb}^{2+})}{V_{\min} \cdot 10^6} = \frac{0,15 \text{ мкг}}{0,03 \text{ мл} \cdot 10^6 \text{ мкг/г}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл}.$$

2. Рассчитывают молярную концентрацию ионов свинца(II) в растворе по формуле (1.2a):

$$c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{m \cdot 10^{-3}}{M(\text{Pb}^{2+}) \cdot V_{\min}} = \frac{0,15 \cdot 10^{-3}}{207 \cdot 0,03} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Пример 3. При обнаружении ионов кальция серной кислотой реакция удаётся с 0,10 мл раствора соли кальция с молярной концентрацией $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислить предел обнаружения и предельное разбавление для данной реакции.

Решение

1. Рассчитывают предел обнаружения ионов кальция по формуле для молярной концентрации вещества в растворе или (1.2):

$$m(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}) \cdot M(\text{Ca}^{2+});$$

$$m = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 0,10 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 40,08 \text{ г/моль} \cdot 10^6 \text{ мкг/г} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ мкг}.$$

2. Рассчитывают предельное разбавление для данной реакции по формуле (1.1):

$$V_{\text{lim}} = \frac{V_{\text{min}} \cdot 10^6}{m} = \frac{0,10 \text{ мл} \cdot 10^6 \text{ мкг/г}}{4,0 \cdot 10^{-2} \text{ мкг}} = 2,5 \cdot 10^6 \text{ мл/г}.$$

Пример 4. Вычислить показатель чувствительности реакции обнаружения ионов калия в виде калия гексанитрокобальтата(III) и молярную концентрацию ионов калия в растворе, если предел обнаружения ионов калия этой реакцией равен 0,5 мкг в 0,05 мл раствора.

Решение

1. Рассчитывают предельную концентрацию ионов калия по формуле (1.1):

$$c_{\text{lim}} = \frac{m(\text{Pb}^{2+})}{V_{\text{min}} \cdot 10^6} = \frac{0,5 \text{ мкг}}{0,05 \text{ мл} \cdot 10^6 \text{ мкг/г}} = 10^{-5} \text{ г/мл}.$$

2. Рассчитывают показатель чувствительности реакции:

$$p c_{\text{lim}} = -\lg c_{\text{lim}} = -\lg 10^{-5} = 5.$$

3. Молярную концентрацию ионов калия рассчитывают по формуле (1.2а) через предел обнаружения или по формуле (1.2б) через предельную концентрацию:

$$c(\text{K}^+) = \frac{10^{-5} \text{ г/мл} \cdot 10^3 \text{ мл/л}}{39,0983 \text{ г/моль}} = 0,0002558 \text{ моль/л}.$$

2. Некоторые понятия теории сильных электролитов

2.1. ОБЩАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ И АКТИВНОСТЬ ИОНОВ В РАСТВОРЕ

Общая концентрация ионов в растворе $c(X)$ определяется молярной концентрацией растворенного электролита, моль/л.

Активность ионов $a(X)$ - величина, подстановка которой вместо концентрации в уравнения, описывающие термодинамические свойства идеальных растворов, дает соответствующие опыту значения рассчитываемых величин для реальных растворов.

2.2. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ИОНОВ И ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРА

Общая концентрация и активность ионов связаны между собой соотношением:

$$a(X) = f(X) \times c(X), \quad (1.3)$$

где $f(X)$ - коэффициент активности иона в растворе.

Коэффициенты активности ионов зависят от природы растворителя и растворенного вещества, температуры, заряда иона, общей концентрации всех ионов в растворе. Для бесконечно разбавленных растворов величина f стремится к 1. Для реальных растворов f , как правило, меньше 1. Характер взаимодействия ионов в растворе электролита формально определяется ионной силой раствора I_c . Ионная сила - величина, характеризующая меру электростатического взаимодействия всех ионов в растворе, определяется природой и концентрацией электролитов в растворе и рассчитывается по формуле:

$$I_c = 1/2 \sum c(i) \cdot z^2(i), \quad (1.4)$$

где $c(i)$ - молярная концентрация i -го иона в растворе, выражается в моль/1000 г; $z(i)$ - заряд (зарядовое число) этого иона.

Для разбавленных растворов с концентрацией сильного электролита порядка сотых долей моль/л и менее можно приближенно считать, что молярная концентрация иона равна его молярной концентрации, которая и будет использоваться в дальнейшем для расчета ионной силы раствора.

Легко показать, что ионная сила раствора электролита, в состав которого входят катион Kt^{n+} и анион An^{m-} , связана с его молярной концентрацией c следующим образом.

Тип электролита	Ионная сила
$Kt^+ An^-$	$I_e = c$
$Kt^{2+} An_2^-, Kt_2^+ An^{2-}$	$I_e = 3c$
$Kt^{2+} An^{2-}$	$I_e = 4c$
$Kt_3^+ An^{3-}, Kt^{3+} An_3^-$	$I_e = 6c$
$Kt_2^{3+} An_3^{2-}$	$I_e = 15c$

Ионная сила раствора, содержащего смесь сильных электролитов, равна сумме ионных сил, рассчитанных из молярных концентраций этих электролитов в конечном растворе. Активность каждого иона в таком растворе рассчитывается на основе суммарной ионной силы раствора. Если в растворе присутствует слабый электролит, при диссоциации которого образуется незначительное число ионов, то его вкладом в суммарную ионную силу раствора можно пренебречь. Единицы измерения ионной силы раствора обычно не указываются.

Для водных растворов при 25 °С с ионной силой 0,01-0,1 коэффициенты активности ионов можно рассчитать по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\lg f(i) = -0,512 \cdot z^2(i) \cdot \frac{\sqrt{I_e}}{1 + \sqrt{I_e}}. \quad (1.5)$$

Для растворов с ионной силой 0,0001-0,01 это уравнение принимает более простой вид:

$$\lg f(i) = -0,512 \cdot z^2(i) \cdot \sqrt{I_e}. \quad (1.6)$$

Для растворов с ионной силой в пределах 0,0001-1 коэффициенты активности ионов можно определить также, пользуясь соответствующими справочными данными с использованием метода интерполяции (см. ниже пример 1). При решении всех задач для самостоятельного решения (раздел III) коэффициенты активности ионов рассчитаны с использованием табличных данных (если ионные силы растворов соответствуют значениям, приведенным в табл. 1 приложения) или по уравнению Дебая-Хюккеля (1.5) и (1.6), если этого соответствия нет.

Активности ионов во всех задачах рассчитываются для 25 °С.

В водных растворах с ионной силой менее 0,0001 коэффициенты активности ионов близки к 1 и для расчетов свойств растворов в аналитических целях можно приближенно использовать не активности, а концентрации ионов.

2.3. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

2.3.1. Расчет активности ионов в растворе

Для расчета активности иона в растворе надо знать его коэффициент активности и молярную концентрацию (1.3). Для определения коэффициента активности надо вычислить ионную силу раствора. Ионную силу раствора можно рассчитать, зная молярную концентрацию ионов в растворе (1.4). В зависимости от величины ионной силы раствора коэффициенты активности можно определить по табл. 1 приложения или по формулам (1.5) и (1.6).
Пример 1. Рассчитать активности ионов в растворе цинка хлорида с молярной концентрацией 0,0050 моль/л.

Решение

1. Определяют молярные концентрации ионов в растворе. В соответствии с уравнением диссоциации соли



$$\text{имеем: } c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \cdot c(\text{ZnCl}_2) = 1 \cdot 0,0050 \text{ моль/л} = 0,0050 \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot c(\text{ZnCl}_2) = 2 \cdot 0,0050 \text{ моль/л} = 0,010 \text{ моль/л.}$$

2. Определяют ионную силу раствора цинка хлорида:

$$I_c = 3 \cdot c(\text{ZnCl}_2) = 3 \cdot 0,0050 = 0,015.$$

3. Определяют коэффициенты активности ионов в растворе. Рассчитанная величина ионной силы раствора лежит в интервале значений 0,01-0,1, поэтому коэффициенты активности можно рассчитать по формуле (1.5) или определить по табл. 1.

Расчетный способ

$$\lg f(\text{Zn}^{2+}) = -0,512 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{0,015}}{1 + \sqrt{0,015}} = -0,222; f(\text{Zn}^{2+}) = 0,60,$$

$$\lg f(\text{Cl}^-) = -0,512 \cdot 1^2 \cdot \frac{\sqrt{0,015}}{1 + \sqrt{0,015}} = -0,555; f(\text{Cl}^-) = 0,88.$$

Расчет по табличным данным (метод интерполяции) По табл. 1 приложения находят величины коэффициентов активности ионов цинка (заряд иона равен 2) для двух ближайших к 0,015 значений ионной силы раствора:

$$\text{для } I_c = 0,010 \text{ имеем } f(\text{Zn}^{2+}) = 0,67,$$

$$\text{для } I_c = 0,025 \text{ имеем } f(\text{Zn}^{2+}) = 0,56.$$

При уменьшении ионной силы на $(0,025-0,010) = 0,015$ значение $f(\text{Zn}^{2+})$ увеличивается на $(0,67 - 0,56) = 0,11$. Ионная сила раствора в задаче больше величины 0,010 на $(0,015 - 0,010) = 0,005$. Приняв, что зависимость f от I_c в узком диапазоне концентраций имеет линейный характер, можно рассчитать коэффициенты активностей методом линейной интерполяции. Для этого составляют следующую пропорцию:

$$0,015/0,005 = 0,11/\Delta f,$$

откуда $\Delta f = 0,11 \cdot 0,005 / 0,015 = 0,037$.

Таким образом, коэффициент активности иона цинка в растворе с ионной силой 0,015 меньше коэффициента активности в растворе с ионной силой 0,010 на 0,037 и равен

$$f(\text{Zn}^{2+}) = 0,67 - 0,037 = 0,63.$$

Аналогично для хлорид-ионов получают $f(\text{Cl}^-) = 0,88$. 4. Определяют активности ионов в растворе:

$$a(\text{Cl}^-) = f(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Cl}^-) = 0,88 \cdot 0,010 = 8,8 \cdot 10^{-3},$$

$$a(\text{Zn}^{2+}) = f(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{Zn}^{2+}) = 0,63 \cdot 0,0050 = 3,2 \cdot 10^{-3}.$$

Пример 2. Рассчитать активность ионов аммония в растворе, полученном смешиванием равных объемов растворов аммония хлорида, аммония сульфата и аммиака с молярными концентрациями каждого по 0,030 моль/л.

Решение

1. Определяют молярную концентрацию ионов аммония в конечном растворе. При смешивании растворов происходит разбавление каждого раствора в соответствии с соотношением:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2,$$

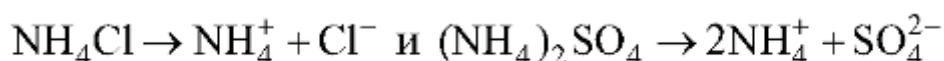
где c_1 и V_1 - молярная концентрация и объем раствора до разбавления; c_2 и V_2 - молярная концентрация и объем раствора после разбавления.

$$c_2(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{c_1(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V_1(\text{NH}_4\text{Cl})}{V_2} = \frac{0,03 \text{ моль / л} \cdot V_1 \text{ л}}{3V_1 \text{ л}} = 0,01 \text{ моль / л},$$

$$c_2((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \frac{0,03 \text{ моль / л} \cdot V_1 \text{ л}}{3V_1 \text{ л}} = 0,01 \text{ моль / л}.$$

Концентрацию аммиака не рассчитываем, так как влиянием слабого электролита на ионную силу раствора можно пренебречь.

2. Рассчитывают молярную концентрацию ионов аммония в конечном растворе в соответствии с уравнениями диссоциации солей



Имеем:

$$c(\text{NH}_4^+) = 0,01 \text{ моль / л} \cdot 1 + 0,01 \text{ моль / л} \cdot 2 = 0,03 \text{ моль / л}.$$

3. Рассчитывают ионную силу конечного раствора:

$$I_c = 1 \cdot c(\text{NH}_4\text{Cl}) + 3 \cdot c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 0,01 + 3 \cdot 0,01 = 0,04.$$

4. Рассчитывают коэффициент активности иона аммония. С учетом значения ионной силы раствора в соответствии с уравнением (1.5) имеем:

$$\lg f(\text{NH}_4^+) = -0,512 \cdot 1^2 \cdot \frac{\sqrt{0,04}}{1 + \sqrt{0,04}} = -0,085 \quad f(\text{NH}_4^+) = 0,82.$$

5. Рассчитывают активность ионов аммония:

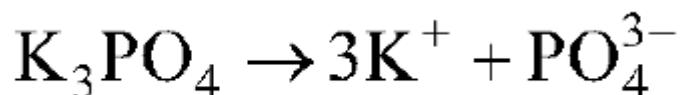
$$a(\text{NH}_4^+) = 0,03 \cdot 0,82 = 0,025.$$

Пример 3. Рассчитать активности ионов в растворе, если в 200 мл этого раствора содержится 0,3524 г калия фосфата. *Решение*

1. Рассчитывают молярную концентрацию соли в растворе:

$$c(\text{K}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{K}_3\text{PO}_4)}{M(\text{K}_3\text{PO}_4) \cdot V(\text{K}_3\text{PO}_4)} = \frac{0,3524 \text{ г}}{212,3 \text{ г / моль} \cdot 0,200 \text{ л}} = 0,0083 \text{ моль / л}.$$

2. Рассчитывают молярные концентрации ионов в растворе. В соответствии с уравнением диссоциации соли имеем:



$$c(\text{K}^+) = 3 \cdot 0,0083 \text{ моль/л} = 0,025 \text{ моль/л} \text{ и } c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,0083 \text{ моль/л}.$$

3. Рассчитывают ионную силу раствора:

$$I_c = 6 \cdot c(\text{K}_3\text{PO}_4) = 6 \cdot 0,0083 = 0,050.$$

4. Рассчитывают активности ионов в растворе. Коэффициенты активности ионов равны:

$$f(\text{K}^+) = 0,84; \quad f(\text{PO}_4^{3-}) = 0,21$$

$$a(\text{PO}_4^{3-}) = 0,0083 \cdot 0,21 = 0,0017; \quad a(\text{K}^+) = 0,025 \cdot 0,84 = 0,021.$$

и

2.3.2. Расчет pH растворов сильных кислот

Для определения pH водного раствора ($\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+)$) сильной кислоты надо знать активность ионов оксония (гидратированных ионов водорода) в растворе, т.е. их концентрацию и коэффициент активности. Концентрацию ионов оксония в растворе сильной кислоты можно рассчитать по уравнению реакции ее ионизации, зная молярную концентрацию кислоты в растворе и считая, что процесс ионизации протекает полностью. Коэффициент активности иона оксония можно определить, рассчитав ионную силу раствора. Концентрацией ионов оксония, образующихся вследствие ионизации воды, можно пренебречь, если концентрация сильной кислоты в растворе более 10^{-4} моль/л.

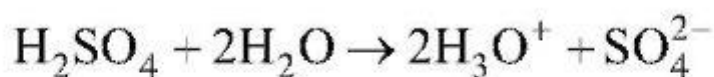
При смешивании нескольких растворов сильных электролитов, не взаимодействующих между собой, pH полученного раствора определяется суммарной активностью ионов оксония.

При смешивании растворов кислот и оснований ионную силу и pH полученного раствора определяют с учетом протекающей химической реакции и концентрации всех веществ в конечном растворе.

Пример 4. Рассчитать pH раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,001 моль/л.

Решение

1. Определяют молярную концентрацию ионов оксония в растворе. В соответствии с уравнением реакции ионизации серной кислоты:



$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 \cdot 0,001 \text{ моль/л} = 0,002 \text{ моль/л.}$$

2. Рассчитывают ионную силу раствора:

$$I_c = 3 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \cdot 0,001 = 0,003.$$

3. Определяют коэффициент активности и активность ионов оксония. С учетом значения ионной силы раствора в соответствии с уравнением (1.6) имеем:

$$\lg f(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,003} = -0,028,$$

$$f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,94 \text{ и } a(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,94 \cdot 0,002 = 0,0019.$$

4. Рассчитывают рН раствора:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg 0,0019 = 2,72.$$

Пример 5. Определить активность ионов оксония в растворе, рН которого равен 4,2. *Решение*

Из выражения для определения рН раствора следует:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ и } \lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\text{pH} = -4,2,$$

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = 6,3 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 6. Рассчитать рН раствора, полученного смешиванием 0,25 л 0,60 моль/л соляной кислоты и 0,50 л 0,30 моль/л раствора серной кислоты.

Решение

1. Рассчитывают молярные концентрации кислот в конечном растворе:

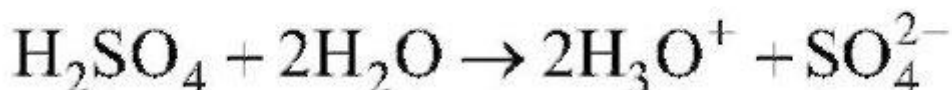
$$c(\text{HCl}) = \frac{0,60 \text{ моль / л} \cdot 0,25 \text{ л}}{0,75 \text{ л}} = 0,20 \text{ моль / л,}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,30 \text{ моль / л} \cdot 0,50 \text{ л}}{0,75 \text{ л}} = 0,20 \text{ моль / л.}$$

2. Рассчитывают ионную силу полученного раствора:

$$I_c = 1 \cdot c(\text{HCl}) + 3 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 0,20 + 3 \cdot 0,20 = 0,80.$$

3. Рассчитывают концентрацию ионов оксония в конечном растворе. В соответствии с уравнениями ионизации кислот в растворе



имеем

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \cdot 0,20 \text{ моль/л} + 2 \cdot 0,20 \text{ моль/л} = 0,60 \text{ моль/л}.$$

4. Определяют активность ионов оксония в конечном растворе:

$$f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,92 \text{ и } a(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,60 \cdot 0,92 = 0,55.$$

5. Рассчитывают рН конечного раствора:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg 0,55 = 0,26.$$

2.3.3. Расчет рН растворов сильных оснований

Величина рН водного раствора сильного основания связана с величиной рОН при 25 °С соотношением $(\text{pH} + \text{pOH}) = 14$. Для определения рН необходимо рассчитать рОН раствора. Для этого нужно найти активность гидроксид-ионов. Активность гидроксид-ионов в растворе сильного основания можно рассчитать по уравнению его диссоциации, зная молярную концентрацию раствора сильного основания и коэффициент активности гидроксид-ионов в этом растворе. Молярная концентрация вещества в растворе связана с его массовой долей в растворе, и для ряда веществ эти данные приведены в Справочнике. Для определения коэффициента активности гидроксид-ионов надо рассчитать ионную силу раствора. Концентрацией гидроксид-ионов, образующихся вследствие ионизации воды, при расчетах можно пренебречь. Пример 7. Определить рН раствора калия гидроксида с массовой долей 1,29%.

Решение

1. Определяют молярную концентрацию раствора. Молярная концентрация 1,29%-го раствора калия гидроксида равна:

$$c(\text{KOH}) = 0,23 \text{ моль/л.}$$

2. Определяют молярную концентрацию ионов в растворе. Согласно уравнению реакции диссоциации



$$c(\text{K}^+) = c(\text{OH}^-) = 0,23 \text{ моль/л.}$$

3. Определяют ионную силу раствора:

$$I_c = c(\text{KOH}) = 0,23.$$

4. Находят активность гидроксид-ионов в растворе:

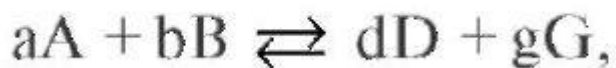
$$f(\text{OH}^-) = 0,80 \text{ и } a(\text{OH}^-) = 0,80 \cdot 0,23 = 0,18.$$

5. Рассчитывают рН раствора калия гидроксида:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg a(\text{OH}^-) = 14 + \lg 0,18 = 13,26.$$

3. Направление протекания химических реакций в растворах

Обратимая реакция, уравнение которой можно записать в общем виде



протекает до состояния химического равновесия, которое характеризуется термодинамической константой равновесия

$$K = \frac{a^d(D) \cdot a^g(G)}{a^a(A) \cdot a^b(B)} = \frac{[D]^d \cdot [G]^g}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{f^d(D) \cdot f^g(G)}{f^a(A) \cdot f^b(B)}, \quad (1.7)$$

где $a(D)$, $a(G)$, $a(A)$, $a(B)$ - активности продуктов и реагентов в равновесной системе; $f(D)$, $f(G)$, $f(A)$, $f(B)$ - коэффициенты активности реагентов и продуктов; a , b , d , g - стехиометрические коэффициенты реагентов в уравнении реакции.

В тех случаях, когда ионную силу раствора можно считать равной нулю, а коэффициенты активности реагентов равными единице, данное равновесие можно охарактеризовать концентрационной константой равновесия:

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [G]^g}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (1.8)$$

где $[D]$, $[G]$, $[A]$, $[B]$ - равновесные концентрации продуктов и реагентов в растворе, моль/л.

Возможность протекания реакции определяется изменением энергии Гиббса процесса (изотермой химической реакции):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a^d(D) \cdot a^g(G)}{a^a(A) \cdot a^b(B)}, \quad (1.9)$$

где ΔG и ΔG^0 - изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции в реальном и стандартном состояниях веществ соответственно, Дж; $a(D)$, $a(G)$, $a(A)$, $a(B)$ - реальные активности продуктов и реагентов в системе; R - газовая постоянная 8,31 Дж/моль·К; T - абсолютная температура, К.

Выразив стандартное изменение энергии Гиббса через константу равновесия

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

реакции

и подставив это выражение в формулу (1.9), получим

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{a^d(\text{D}) \cdot a^g(\text{G})}{a^a(\text{A}) \cdot a^b(\text{B})}.$$

При проведении аналитических расчетов для определения возможности протекания реакции обычно принимают ионную силу раствора равной нулю и используют концентрации реагентов:

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{c^d(\text{D}) \cdot c^g(\text{G})}{c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})}, \quad (1.10)$$

где $c(\text{D})$, $c(\text{G})$, $c(\text{A})$, $c(\text{B})$ - концентрации продуктов и исходных реагентов, моль/л.

Реакция протекает в прямом направлении, если изменение энергии Гиббса процесса имеет отрицательное значение $\Delta G < 0$ и наоборот.

4. Применение закона действующих масс к равновесиям в системе осадок - насыщенный раствор малорастворимого электролита

4.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

4.1.1. Молярная растворимость

Молярная растворимость $s(X)$ - число молей малорастворимого электролита \times в 1 л его насыщенного раствора, моль/л:

$$s(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(X)}, \quad (1.11)$$

где $m(X)$ - масса малорастворимого электролита в растворе, г; $M(X)$ - молярная масса малорастворимого электролита, г/моль; $V(X)$ - объем насыщенного раствора, л.

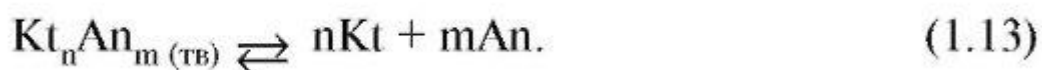
Для ряда веществ величины молярных масс приведены в табл. 4 приложения.

Из формулы (1.11) легко рассчитать массу малорастворимого электролита в любом объеме насыщенного раствора:

$$m(X) = s(X) \cdot M(X) \cdot V(X). \quad (1.12)$$

4.1.2. Произведение растворимости

Равновесие между осадком малорастворимого электролита Kt_nAn_m и его ионами в насыщенном растворе можно записать в виде следующего уравнения (заряды катионов и анионов не указываются):



Это равновесие количественно характеризуется константой равновесия (1.7):

Приняв активность твердой фазы за величину постоянную и равную единице, получим новую константу равновесия, которая количественно характеризует равновесие в системе осадок - насыщенный раствор и называется произведением растворимости:

$$K_S^0(Kt_nAn_m) = a^n(Kt) \cdot a^m(An),$$

где $a(Kt)$ и $a(An)$ - активности катионов и анионов малорастворимого электролита в растворе; m и n - стехиометрические коэффициенты.

$$K_S^{\circ}$$

Произведение растворимости (произведение активностей) - величина, равная произведению равновесных активностей ионов малорастворимого электролита в насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Для данных малорастворимых электролитов эти величины постоянны (при постоянной температуре) и приведены в табл. 2 приложения.

Выражая активности ионов через их концентрации, получим уравнение:

$$K_S^{\circ} (Kt_n An_m) = [Kt]^n \cdot [An]^m \cdot f^n (Kt) \cdot f^m (An), \quad (1.14)$$

где $[Kt]$ и $[An]$ - равновесные концентрации катионов и анионов в насыщенном растворе, моль/л; $f(Kt)$ и $f(An)$ - их коэффициенты активности. Для малорастворимых электролитов ($s < 10^{-4}$) концентрации ионов в растворе малы, ионная сила раствора близка к нулю, и коэффициенты активности мало отличаются от единицы. И поэтому при отсутствии в растворе других сильных электролитов для практических расчетов можно пользоваться соотношением

$$K_S^{\circ} (Kt_n An_m) = [Kt]^n \cdot [An]^m. \quad (1.15)$$

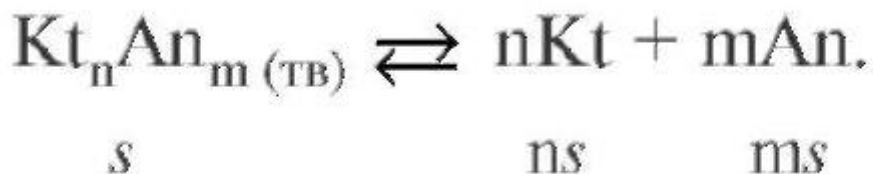
Единицы измерения произведения растворимости, равные (моль/л)^{m+n}, обычно не указываются.

$$K = \frac{a^n (Kt) \cdot a^m (An)}{a(Kt_n An_m)}.$$

4.1.3. Связь между произведением растворимости и молярной растворимостью малорастворимого электролита

Решение всех задач по теме данного раздела следует начинать с вывода соотношения между произведением растворимости малорастворимого электролита и его растворимостью. Для этого проводят следующие операции.

1. Записывают уравнение, соответствующее равновесию в системе осадок - насыщенный раствор:



Вводят величину молярной растворимости малорастворимого электролита s моль/л.

2. Выражают равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе через растворимость. В соответствии с уравнением диссоциации получают:

$$[\text{Kt}] = ns \text{ моль/л}; [\text{An}] = ms \text{ моль/л}.$$

3. Выражают величину произведения растворимости через растворимость по формуле (1.14):

$$K_s^\circ(\text{Kt}_n\text{An}_m) = (ns)^n \cdot (ms)^m \cdot f^n(\text{Kt}) \cdot f^m(\text{An}) \quad (1.16)$$

4. Выражают связь между произведением растворимости и растворимостью малорастворимого электролита. Переписывают уравнение (1.16) в виде:

$$K_s^\circ(\text{Kt}_n\text{An}_m) = n^n \cdot m^m \cdot s^{m+n} \cdot f^n(\text{Kt}) \cdot f^m(\text{An}), \quad (1.17)$$

$$s(\text{Kt}_n\text{An}_m) = {}^{m+n}\sqrt{\frac{K_s^\circ(\text{Kt}_n\text{An}_m)}{m^m \cdot n^n \cdot f^n(\text{Kt}) \cdot f^m(\text{An})}}. \quad (1.18)$$

откуда:

В случае, если коэффициенты активности ионов близки к 1, выражение (1.18) принимает вид:

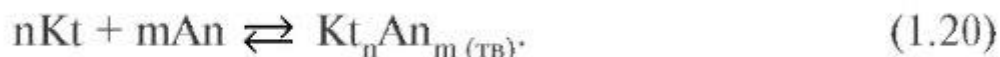
$$s(\text{Kt}_n\text{An}_m) = {}^{m+n}\sqrt{\frac{K_s^\circ(\text{Kt}_n\text{An}_m)}{m^m \cdot n^n}}. \quad (1.19)$$

4.2. Условие образования осадков

Максимальная концентрация ионов малорастворимого сильного электролита в его насыщенном растворе определяется растворимостью малорастворимого электролита и, следовательно, величиной произведения растворимости (1.18). При повышении концентрации ионов в растворе сверх равновесной равновесие (1.13) смещается в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна в сторону обратной реакции, и образуется осадок. Если концентрация ионов

малорастворимого электролита уменьшается по сравнению с равновесной, то равновесие (1.13) смещается в сторону прямой реакции и происходит растворение осадка.

При сливании растворов, содержащих катионы и анионы, которые могут взаимодействовать с образованием малорастворимого электролита, в системе может протекать реакция:



Возможность образования осадка в результате реакции (1.20) определяется изменением энергии Гиббса. Уравнение (1.10) для данного равновесия (активность твердой фазы принимаем величиной постоянной и равной единице) имеет вид:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{1}{[Kt]^n \cdot [An]^m} + RT \ln \frac{1}{c^n (Kt) \cdot c^m (An)}.$$

Подставив в последнее выражение соотношение (1.15), получим формулу для расчета изменения энергии Гиббса для реакции (1.20), протекающей в системе осадок - насыщенный раствор:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{1}{K_s^o (Kt_n An_m)} + RT \ln \frac{1}{c^n (Kt) \cdot c^m (An)}.$$

Реакция (1.20) протекает в прямом направлении с образованием осадка при условии $\Delta G < 0$, которое, как это следует из последнего выражения, выполняется, если

$$c^n (Kt) \cdot c^m (An) > K_s^o (Kt_n An_m), \quad (1.21)$$

где $c(Kt)$ и $c(An)$ - текущие (в данный момент) концентрации ионов в растворе, моль/л.

Полученное неравенство и является условием образования осадка в растворе. Левая часть этого неравенства называется ионным произведением.

4.3. ПЕРЕВОД ОДНИХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ДРУГИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

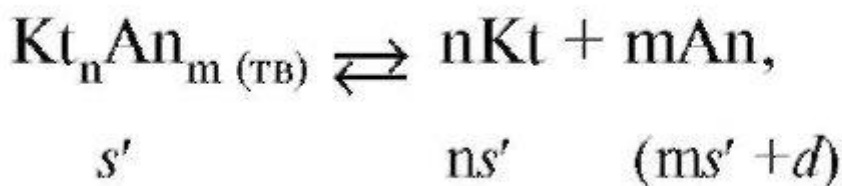
Эту операцию проводят, в частности, при выполнении систематического анализа смеси катионов, в ходе которого сульфаты катионов III группы под действием раствора натрия карбоната переводят в соответствующие карбонаты. При этом необходимо знать, при какой концентрации карбонат-

ионов начинается перевод одного осадка в другой. Расчет этой концентрации в общем виде выглядит достаточно громоздко и поэтому проводится в каждом конкретном случае применительно к условию задачи (как это будет показано ниже в п. 4.5.4, примеры 5 и 6) с учетом вышеизложенных закономерностей протекания химических реакций.

4.4. ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

4.4.1. Растворимость малорастворимого электролита в присутствии одноименных ионов

Если в гетерогенную систему, в которой имеет место химическое равновесие



добавить одноименный анион An до концентрации d моль/л, то в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна равновесие сместится в сторону обратной реакции. При этом суммарная концентрация анионов увеличится, а концентрация осаждаемых катионов в растворе уменьшится. Это приводит к увеличению массы осадка и, следовательно, к уменьшению его растворимости.

Обозначим новую растворимость малорастворимого электролита через s' моль/л; тогда равновесная концентрация катионов из осадка будет равна ns' моль/л. Равновесная концентрация анионов в конечной системе будет складываться из концентрации анионов, полученных из осадка, и концентрации анионов, добавленных с электролитом, и будет равна $(ms' + d)$ моль/л.

Тогда выражение (1.16) в данном случае будет иметь вид:

$$K_s^0(\text{Kt}_n \text{An}_m) = (ns')^n \cdot (ms' + d)^m \cdot f^n(\text{Kt}) \cdot f^m(\text{An}).$$

В насыщенных растворах малорастворимых электролитов концентрация анионов ms' очень мала по сравнению с величиной d и ею можно пренебречь, поэтому последнее выражение упрощается:

$$K_s^0(\text{Kt}_n \text{An}_m) = n^n \cdot (s')^n \cdot d^m \cdot f^n(\text{Kt}) \cdot f^m(\text{An}).$$

Отсюда легко получить выражение для расчета растворимости малорастворимого электролита в присутствии одноименного аниона:

$$s'(Kt_n An_m) = \sqrt[n]{\frac{K_s^o(Kt_n An_m)}{n^n \cdot d^m \cdot f^n(Kt) \cdot f^m(An)}}, \quad (1.22)$$

которое для случаев, когда коэффициенты активностей ионов можно считать равными единице, принимает вид:

$$s'(Kt_n An_m) = \sqrt[n]{\frac{K_s^o(Kt_n An_m)}{n^n \cdot d^m}}. \quad (1.23)$$

Если в рассматриваемую в данном разделе гетерогенную систему добавить избыток одноименного катиона до концентрации d моль/л, то после проведения аналогичных рассуждений получим выражение для расчета растворимости малорастворимого электролита в присутствии одноименного катиона:

$$s'(Kt_n An_m) = \sqrt[m]{\frac{K_s^o(Kt_n An_m)}{m^m \cdot d^n \cdot f^n(Kt) \cdot f^m(An)}}. \quad (1.24)$$

В тех случаях, когда коэффициенты активностей ионов в системе можно принять равными единице, это выражение принимает вид:

$$s'(Kt_n An_m) = \sqrt[m]{\frac{K_s^o(Kt_n An_m)}{m^m \cdot d^n}}. \quad (1.25)$$

Таким образом, добавление в раствор одноименных ионов увеличивает полноту осаждения ионов, входящих в состав малорастворимого электролита. Любой ион считается практически осажденным, если его концентрация в растворе становится меньше 10^{-6} моль/л.

4.4.2. Растворимость малорастворимого электролита в присутствии постороннего электролита

При добавлении в систему осадок - насыщенный раствор посторонних сильных электролитов (не взаимодействующих химически с осадком) начинает проявляться солевой эффект и происходит увеличение растворимости малорастворимых электролитов.

Математически это связано с тем, что при увеличении концентрации ионов в насыщенном растворе ионная сила увеличивается, а коэффициенты активности катионов и анионов, входящих в состав малорастворимого электролита, часто уменьшаются. И поэтому при неизменной величине

произведения растворимости осадка концентрации ионов из осадка в растворе увеличиваются:

$$K_s^o(Kt_n An_m) = [Kt]^n \cdot [An]^m \cdot f^n(Kt) \cdot f^m(An).$$

const. увел. увел. уменьш. уменьш.

Это происходит вследствие дополнительного растворения осадка и частичного перехода его в раствор. Новую растворимость малорастворимого электролита в присутствии постороннего электролита обозначают через s моль/л и рассчитывают ее с учетом ионной силы раствора по формуле (1.18).

4.5. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

При проведении расчетов равновесий в гетерогенных системах осадок - насыщенный раствор коэффициенты активностей ионов принимают равными 1, за исключением задач на солевой эффект и задач, в которых специально оговорена необходимость учета ионной силы раствора.

4.5.1. Расчет произведения растворимости по величине растворимости

Для расчета произведения растворимости малорастворимого электролита по уравнениям (1.14) и (1.15) нужно знать молярные концентрации соответствующих ионов из осадка в насыщенном растворе.

Чтобы найти молярные концентрации этих ионов, нужно знать молярную растворимость малорастворимого электролита, которая рассчитывается по формуле (1.11).

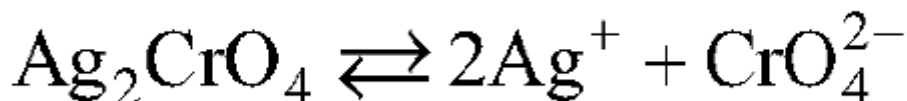
Пример 1. Вычислить произведение растворимости серебра хромата, если в 100 мл его насыщенного раствора содержится 0,00220 г соли. Ионную силу раствора не учитывать.

Решение

1. Находят молярную растворимость серебра хромата по формуле (1.11):

$$s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{0,00220 \text{ г}}{331,7 \text{ г/моль} \cdot 100 \cdot 10^{-3}} = 6,63 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

2. Выражают равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе серебра хромата через его молярную растворимость. Согласно уравнению диссоциации серебра хромата



равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе равны:



3. Рассчитывают произведение растворимости осадка. Для серебра хромата выражение (1.17) имеет вид (коэффициенты активностей ионов по условию задачи равны 1; $n = 2$; $m = 1$):

$$K_S^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2^2 \cdot s^3 = 4s^3 = 4 \cdot (6,63 \cdot 10^{-5})^3 = 1,17 \cdot 10^{-12}.$$

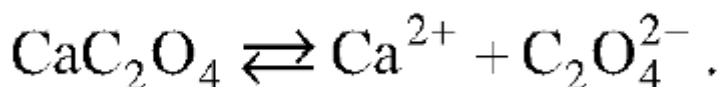
4.5.2. Расчет растворимости по величине произведения растворимости

Молярную растворимость малорастворимого электролита можно рассчитать по формулам (1.18) и (1.19). Зная молярную растворимость малорастворимого электролита, можно определить его массу в любом объеме насыщенного раствора (1.12). По величине молярной растворимости, учитывая уравнение диссоциации малорастворимого электролита, можно определить концентрации соответствующих ионов в насыщенном растворе. Зная молярные концентрации этих ионов, легко рассчитать их массу в любом объеме насыщенного раствора из выражения (1.12).

Пример 2. Вычислить растворимость кальция оксалата в моль/л и в г/л и определить массу ионов кальция в 100 мл насыщенного раствора.

Решение

1. Записывают уравнение, соответствующее равновесию в системе осадок кальция оксалата - насыщенный раствор:



2. Выражают равновесные концентрации ионов через молярную растворимость осадка. Из уравнения реакции видно, что концентрации ионов кальция и оксалат-ионов в насыщенном растворе равны молярной растворимости соли:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s(\text{CaC}_2\text{O}_4).$$

3. Рассчитывают молярную растворимость осадка. Уравнение (1.19) для расчета растворимости кальция оксалата (коэффициенты активности ионов можно считать равными 1; $m = n = 1$) имеет вид:

$$s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \sqrt{K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = \sqrt{2,57 \cdot 10^{-9}} = 5,07 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

4. Рассчитывают растворимость соли в г/л. Массу соли в 1 л насыщенного раствора рассчитывают из соотношения (1.12):

$$\begin{aligned} m(\text{CaC}_2\text{O}_4) &= s(\text{CaC}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{CaC}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \\ &= 5,07 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 128,1 \text{ г/моль} \cdot 1,00 \text{ л} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ г.} \end{aligned}$$

5. Рассчитывают массу ионов кальция в 100 мл насыщенного раствора. Массу ионов в растворе рассчитывают по формуле (1.12):

$$\begin{aligned} m(\text{Ca}^{2+}) &= c(\text{Ca}^{2+}) \cdot M(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}) = \\ &= 5,07 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 40,08 \text{ г/моль} \cdot 0,100 \text{ л} = 2,03 \cdot 10^{-4} \text{ г.} \end{aligned}$$

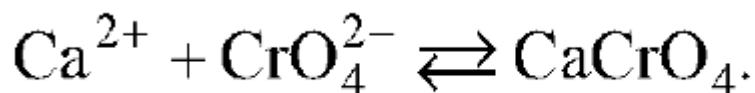
4.5.3. Использование величины произведения растворимости для решения вопроса о возможности образования осадка

Для решения вопроса о возможности образования осадка в соответствии с выражением (1.21) необходимо знать молярные концентрации ионов, образующих осадок, в растворе и рассчитать ионное произведение. Для определения молярных концентраций ионов необходимо знать молярные концентрации солей, из которых эти ионы образуются.

Пример 3. Выпадет ли осадок при смешивании 10,0 мл раствора кальция хлорида и 5,0 мл раствора калия хромата с концентрациями 0,010 моль/л и 0,050 моль/л соответственно?

Решение

1. Записывают уравнение реакции образования



осадка:

Условие образования осадка (1.21) для данной реакции имеет вид:

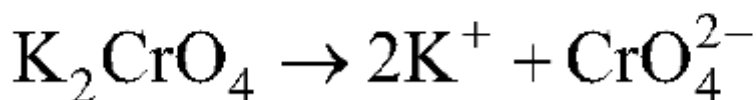
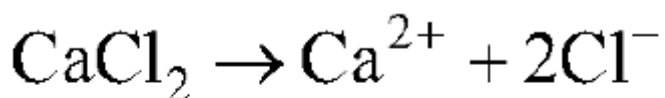
$$c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) > K_s^0(\text{CaCrO}_4).$$

2. Определяют молярные концентрации солей после смешивания исходных растворов:

$$c(\text{CaCl}_2) = \frac{0,010 \text{ моль / л} \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{15,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л},$$

$$c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = \frac{0,05 \text{ моль / л} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{15,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}.$$

3. Определяют молярные концентрации ионов кальция и хромат-ионов в растворе. В соответствии с уравнениями диссоциации соответствующих солей



получают:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CaCl}_2) = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л},$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}.$$

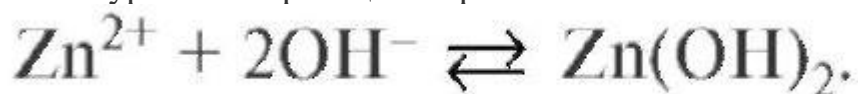
4. Определяют возможность образования осадка кальция хромата. Подставляют рассчитанные концентрации ионов в выражение (1.21) для данной реакции (п. 1) и получают:

$$6,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1,7 \cdot 10^{-2} < 7,1 \cdot 10^{-4}.$$

Вывод: ионное произведение меньше произведения растворимости осадка, поэтому образование осадка не происходит.

Пример 4. При какой величине рН раствора начнется образование осадка цинка гидроксида при прибавлении щелочи к раствору цинка сульфата с концентрацией 0,10 моль/л? Разбавление раствора не учитывать. *Решение*

1. Записывают уравнение реакции образования



осадка:

Условие образования осадка (1.21) для данной реакции имеет вид:

$$c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) > K_s^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_2).$$

2. Рассчитывают рН раствора, при котором начнет образовываться осадок. Подставляют цифры в последнее выражение и получают:

$$0,10 \cdot c^2(\text{OH}^-) > 1,4 \cdot 10^{-17},$$

откуда $c(\text{OH}^-) > 1,2 \cdot 10^{-8}$ и $-\lg c(\text{OH}^-) < -\lg 1,2 \cdot 10^{-8}$.

Отсюда

$$\text{pOH} < 7,9 \text{ и } \text{pH} > 6,1.$$

Вывод: осадок образуется при $\text{pH} > 6,1$.

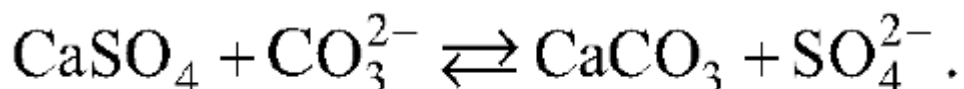
4.5.4. Расчет условий перевода малорастворимых электролитов в другие малорастворимые электролиты

Рассмотрим расчет концентрации соответствующего аниона в растворе, при которой начинается переход одного осадка в другой, на двух примерах. Следует отметить, что такой расчет практически можно выполнить на основе уравнения изотермы химической реакции (1.10) или, в более упрощенном варианте, с использованием соотношения (1.21). Оба пути расчета являются равноценными.

Пример 5. При какой концентрации натрия карбоната в растворе начнется переход кальция сульфата в кальция карбонат? Ионную силу раствора не учитывать.

Решение 1. На основе изотермы химической реакции

1. Записывают уравнение реакции перевода кальция сульфата в кальция



карбонат:

2. Рассчитывают константу равновесия этой реакции. Для этого в выражении константы равновесия этой реакции

$$K_c = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

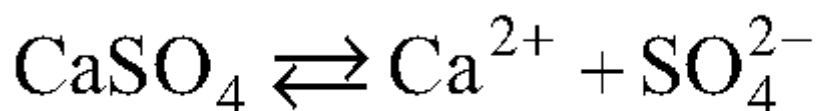
умножают числитель и знаменатель на равновесную концентрацию ионов кальция в насыщенном растворе над осадком и получают:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}]} = \frac{K_s^\circ(\text{CaSO}_4)}{K_s^\circ(\text{CaCO}_3)} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{3,8 \cdot 10^{-9}} = 6,6 \cdot 10^3.$$

3. Записывают уравнение изотермы химической реакции для реакции перевода кальция сульфата в кальция карбонат. В соответствии с формулой (1.10) имеем:

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})}.$$

4. Рассчитывают концентрацию сульфатных ионов в растворе. Сульфатные ионы пришли в раствор из осадка в соответствии с уравнением:



Концентрация этих ионов является поэтому равновесной и определяется растворимостью кальция сульфата. В соответствии с выражением (1.19) концентрация сульфатных ионов в растворе равна ($n = 1$; $m = 1$):

$$[\text{SO}_4^{2-}] = s(\text{CaSO}_4) = \sqrt{K_s^\circ(\text{CaSO}_4)} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л.}$$

5. Рассчитывают необходимую концентрацию натрия карбоната в растворе для перевода кальция сульфата в кальция карбонат. Условие протекания прямой реакции $\Delta G < 0$ выполняется, если

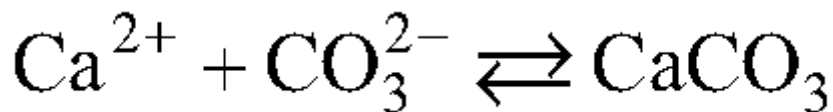
$$K_c > \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})}, \quad \text{откуда} \quad c(\text{CO}_3^{2-}) > \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{K_c}.$$

Подставляют в полученное выражение соответствующие численные значения и получают:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) > \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{6,6 \cdot 10^3}, \text{ т.е. } > 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л.}$$

Вывод: процесс перехода кальция сульфата в кальция карбонат начнется при достижении концентрации натрия карбоната в растворе более $7,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Решение 2. В упрощенном варианте. В соответствии с уравнением реакции



образование кальция карбоната в растворе начнется при соблюдении условия

$$(1.21): \quad c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) > K_s^0(\text{CaCO}_3),$$

где $c(\text{Ca}^{2+})$ - концентрация ионов кальция в насыщенном над осадком кальция сульфата растворе, т.е. равновесная концентрация $[\text{Ca}^{2+}]$, моль/л.

1. Рассчитывают равновесную концентрацию ионов кальция в насыщенном растворе. В соответствии с п. 4 предыдущего решения 1 имеем:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л.}$$

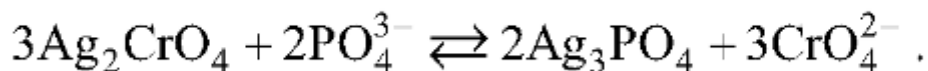
2. Рассчитывают необходимую концентрацию карбонат-ионов в растворе для перевода кальция сульфата в кальция карбонат. Из вышеприведенного неравенства имеем:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) > \frac{K_s^0(\text{CaCO}_3)}{[\text{Ca}^{2+}]}, \text{ т.е. } > \frac{3,8 \cdot 10^{-9}}{5,0 \cdot 10^{-3}} \text{ и } c(\text{CO}_3^{2-}) > 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л.}$$

Пример 6. Какую концентрацию фосфат-ионов необходимо создать в насыщенном растворе серебра хромата, чтобы образовался осадок серебра фосфата? Ионную силу раствора не учитывать.

Решение 1. На основе изотеры химической реакции

1. Записывают уравнение реакции перевода серебра хромата в серебра



фосфат:

2. Рассчитывают константу равновесия этой реакции. Выражение для константы равновесия этой реакции имеет вид:

$$K_c = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^3}{[\text{PO}_4^{3-}]^2} .$$

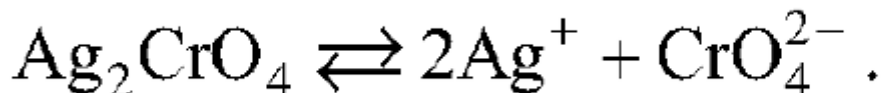
Умножают числитель и знаменатель этого выражения на равновесную концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе над осадком в шестой степени и после ряда несложных преобразований получают:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^3 \cdot [\text{Ag}^+]^6}{[\text{PO}_4^{3-}]^2 \cdot [\text{Ag}^+]^6} = \frac{([\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}])^3}{([\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}])^2} = \\ &= \frac{(K_s^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4))^3}{(K_s^0(\text{Ag}_3\text{PO}_4))^2} = \frac{(1,1 \cdot 10^{-13})^3}{(1,3 \cdot 10^{-20})^2} = 7,88 \cdot 10^3 . \end{aligned}$$

3. Записывают уравнение изотермы химической реакции для данного процесса. В соответствии с формулой (1.10) имеем:

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{c^3(\text{CrO}_4^{2-})}{c^2(\text{PO}_4^{3-})} .$$

4. Рассчитывают равновесную концентрацию хромат-ионов в насыщенном растворе. Все хромат-ионы пришли в раствор из осадка, их концентрация является равновесной и определяется растворимостью серебра хромата:



В соответствии с выражением (1.19) она равна ($n = 2$; $m = 1$):

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{CrO}_4^{2-}] = s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{K_s^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / 4} = \\ = \sqrt[3]{1,10 \cdot 10^{-12} / 4} = 6,50 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

5. Рассчитывают необходимую концентрацию фосфат-ионов в растворе для образования осадка серебра фосфата. Условие протекания прямой реакции перевода серебра хромата в серебра фосфат $AG < 0$ выполняется, если

$$K_c > \frac{c^3(\text{CrO}_4^{2-})}{c^2(\text{PO}_4^{3-})},$$

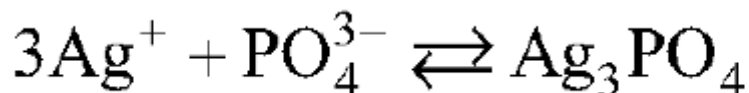
$$c(\text{PO}_4^{3-}) > \sqrt{\frac{c^3(\text{CrO}_4^{2-})}{K_c}} \quad \text{т.е.} \quad > \sqrt{\frac{(6,50 \cdot 10^{-5})^3}{7,88 \cdot 10^3}} \quad \text{и}$$

$$c(\text{PO}_4^{3-}) > 5,90 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л.}$$

откуда

Вывод: осадок серебра фосфата образуется при концентрации фосфат-ионов в растворе более $5,90 \times 10^{-9}$ моль/л.

Решение 2. В упрощенном варианте. В соответствии с уравнением реакции



образование серебра фосфата в растворе происходит при соблюдении условия (1.21)

$$c^3(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-}) > K_s^0(\text{Ag}_3\text{PO}_4),$$

где $c(\text{Ag}^+)$ - концентрация ионов серебра в насыщенном над осадком серебра хромата растворе, т.е. равновесная концентрация $[\text{Ag}^+]$, моль/л.

1. Рассчитывают равновесную концентрацию ионов в насыщенном растворе. В соответствии с п. 4. предыдущего решения 1 имеем:

$$[\text{Ag}^+] = 2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \cdot 6,50 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л} = 1,30 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л.}$$

2. Рассчитывают необходимую концентрацию фосфат-ионов в растворе для образования осадка серебра фосфата. Подставляют концентрацию фосфат-ионов в вышеприведенное неравенство и получают:

$$c(\text{PO}_4^{3-}) > \frac{K_s^o(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{[\text{Ag}^+]^3}, \quad \text{т.е.} > \frac{1,30 \cdot 10^{-20}}{(1,30 \cdot 10^{-4})^3} \quad \text{и}$$

$$c(\text{PO}_4^{3-}) > 5,90 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л.}$$

4.5.5. Расчет растворимости малорастворимого электролита в присутствии одноименных ионов

Для расчета растворимости малорастворимого электролита в присутствии одноименных ионов по уравнениям (1.22) и (1.25) нужно знать произведение растворимости малорастворимого электролита соли и коэффициенты активности ионов, входящих в его состав.

Пример 7. Рассчитать растворимость бария сульфата в воде и сравнить ее с растворимостью этой соли в 0,10 моль/л растворе натрия сульфата. Решение дать без учета и с учетом ионной силы раствора.

Решение без учета ионной силы раствора.

Расчет растворимости бария сульфата в воде

1. Записывают уравнение, соответствующее равновесию в системе осадок бария сульфата - насыщенный раствор:



2. Рассчитывают молярную растворимость соли в воде. Уравнение (1.19) для бария сульфата имеет вид ($n = 1$; $m = 1$):

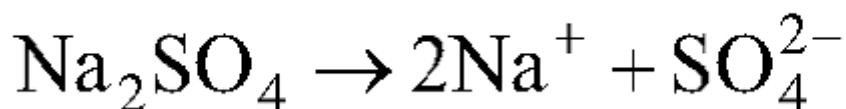
$$s(\text{BaSO}_4) = \sqrt{K_s^o(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{1,10 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

Расчет растворимости бария сульфата в растворе натрия сульфата

1. Выражают равновесные концентрации ионов бария и сульфат-ионов через молярную растворимость осадка в растворе натрия сульфата s' . Концентрации ионов бария и сульфат-ионов, образующиеся при растворении осадка, равны:

$$[\text{Ba}^{2+}] = s'; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = s'.$$

Молярная концентрация сульфат-ионов в растворе, образующихся при диссоциации соли натрия сульфата, в соответствии с уравнением диссоциации



равна 0,10 моль/л. Следовательно, суммарная равновесная концентрация сульфат-ионов в растворе равна:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (s' + 0,1) \text{ моль / л.}$$

2. Рассчитывают молярную растворимость бария сульфата в растворе натрия сульфата. Концентрация сульфат-ионов, получающаяся при растворении осадка и равная s , во много раз меньше концентрации сульфат-ионов 0,10 моль/л из натрия сульфата, и ею можно пренебречь. Тогда новую растворимость осадка бария сульфата при добавлении одноименного аниона можно рассчитать по уравнению (1.23), которое для данного равновесия имеет вид ($n = 1$; $m = 1$):

$$s'(\text{BaSO}_4) = \frac{K_s^0(\text{BaSO}_4)}{d}.$$

Подставляют в уравнение численные значения и получают:

$$s'(\text{BaSO}_4) = \frac{1,10 \cdot 10^{-10}}{0,10} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л.}$$

Решение с учетом ионной силы раствора

1. Определяют ионную силу раствора над осадком. Ионная сила раствора в системе осадок - насыщенный раствор в данном случае определяется только присутствием сильного электролита натрия сульфата.

Вкладом ионов бария и сульфат-ионов из осадка в ионную силу раствора пренебрегают:

$$I_c = 3 \cdot c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 3 \cdot 0,10 = 0,30.$$

2. Определяют коэффициенты активности ионов в растворе:

$$f(\text{Ba}^{2+}) = f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,42.$$

3. Рассчитывают молярную растворимость бария сульфата в растворе натрия сульфата. Концентрацией сульфат-ионов из осадка в присутствии сильного электролита натрия сульфата можно пренебречь. Тогда молярную растворимость малорастворимого электролита рассчитывают по уравнению (1.22), которое для данного равновесия имеет вид ($n = 1$; $m = 1$):

$$s'(\text{BaSO}_4) = \frac{K_s^0(\text{BaSO}_4)}{d \cdot f(\text{Ba}^{2+}) \cdot f(\text{SO}_4^{2-})}.$$

Подставляют в уравнение численные значения и получают:

$$s'(\text{BaSO}_4) = \frac{1,10 \cdot 10^{-10}}{0,10 \cdot (0,42)^2} = 6,24 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л.}$$

4. Сравнивают молярные растворимости бария сульфата в воде и в растворе натрия сульфата:

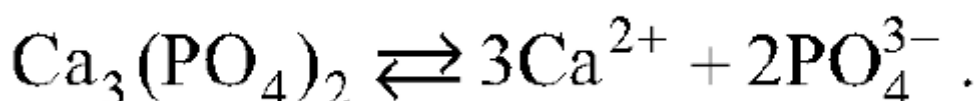
$$\frac{s}{s'} = \frac{1,05 \cdot 10^{-5}}{6,24 \cdot 10^{-9}} = 1680.$$

Вывод: растворимость осадка бария сульфата в 0,10 моль/л растворе натрия сульфата с учетом ионной силы в 1680 раз меньше, чем в воде.

Пример 8. Сколько граммов кальция фосфата может раствориться в 300 мл 0,20 моль/л раствора: 1) кальция хлорида; 2) натрия фосфата? Ионную силу раствора не учитывать.

Решение

1. Записывают уравнение, соответствующее равновесию в системе осадок бария сульфата - насыщенный раствор:



2. Рассчитывают растворимость кальция фосфата в растворе кальция хлорида. Концентрация ионов кальция в растворе, образующихся при диссоциации кальция хлорида, в соответствии с уравнением диссоциации



равна 0,20 моль/л.

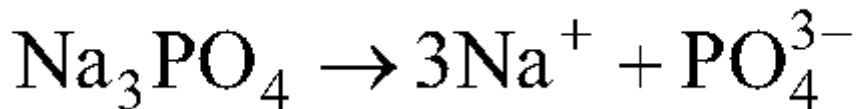
Растворимость кальция фосфата при добавлении одноименного катиона рассчитывается по уравнению (1.25), которое для данного равновесия имеет вид ($n = 3$; $m = 2$):

$$s' = \sqrt{\frac{K_s^o(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{2^2 \cdot d^3}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{4 \cdot (0,20)^3}} = 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ моль / л.}$$

3. Рассчитывают массу кальция фосфата в растворе (1.12):

$$m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л} \cdot 0,30 \text{ л} \cdot 310 \text{ г/моль} = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ г.}$$

4. Рассчитывают растворимость кальция фосфата в растворе натрия фосфата. Концентрация фосфат-ионов в растворе, образующихся при диссоциации натрия фосфата, в соответствии с уравнением диссоциации соли



равна 0,20 моль/л.

Растворимость кальция фосфата при добавлении одноименного аниона рассчитывается по уравнению (1.23), которое для данного равновесия имеет вид ($n = 3$; $m = 2$):

$$s' = \sqrt[3]{\frac{K_s^o(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{3^3 \cdot d^2}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{9 \cdot (0,20)^2}} = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л.}$$

5. Рассчитывают массу кальция фосфата в растворе:

$$m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л} \cdot 0,30 \text{ л} \cdot 310 \text{ г/моль} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ г.}$$

4.5.6. Расчет растворимости малорастворимого электролита в присутствии постороннего электролита

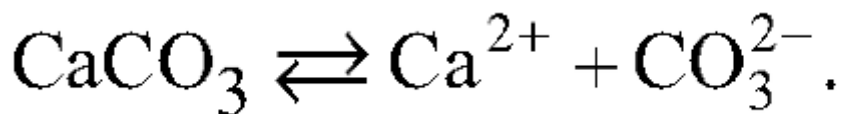
Для расчета молярной растворимости малорастворимого электролита в присутствии постороннего электролита по уравнению (1.18) нужно знать произведение растворимости малорастворимого электролита и коэффициенты активности ионов, входящих в его состав.

Пример 9. Вычислить молярную растворимость кальция карбоната в воде и в растворе калия нитрата с молярной концентрацией 0,10 моль/л и сопоставить найденные величины между собой.

Решение

Расчет молярной растворимости соли в воде

1. Записывают уравнение, соответствующее равновесию в системе осадок кальция карбоната - насыщенный раствор:



2. Рассчитывают молярную растворимость соли в воде. Растворимость соли рассчитывается по формуле (1.19), которая для кальция карбоната имеет вид ($n = 1$; $m = 1$):

$$s(\text{CaCO}_3) = \sqrt{K_s^\circ(\text{CaCO}_3)} = \sqrt{3,80 \cdot 10^{-9}} = 6,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

Расчет молярной растворимости кальция карбоната в растворе калия нитрата

1. Рассчитывают ионную силу раствора. Ионная сила раствора определяется только присутствием сильного электролита калия нитрата. Влиянием ионов кальция и карбонат-ионов из осадка на ионную силу раствора пренебрегают:

$$I_c = c(\text{KNO}_3) = 0,10.$$

2. Определяют коэффициенты активности ионов осадка в растворе:

$$f(\text{Ca}^{2+}) = f(\text{CO}_3^{2-}) = 0,44.$$

3. Рассчитывают молярную растворимость кальция карбоната в растворе калия нитрата. Выражение (1.18) для расчета растворимости кальция карбоната имеет вид:

$$s'(\text{CaCO}_3) = \sqrt{\frac{K_s^\circ(\text{CaCO}_3)}{f(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{CO}_3^{2-})}} = \sqrt{\frac{3,8 \cdot 10^{-9}}{0,44 \cdot 0,44}} = 1,40 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л.}$$

4. Сравнивают молярные растворимости кальция карбоната в воде и в растворе калия нитрата:

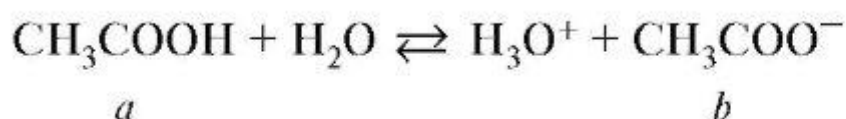
$$\frac{s'}{s} = \frac{1,40 \cdot 10^{-4}}{6,16 \cdot 10^{-5}} = 2,27.$$

Вывод: растворимость кальция карбоната в 0,010 моль/л калия нитрата увеличилась в 2,27 раза. Полученный результат полезно сравнить с результатом предыдущего примера.

5. Применение закона действующих масс к кислотно-основным равновесиям

Все кислотно-основные равновесия рассмотрены с точки зрения протолитической теории Бренстеда-Лоури. В соответствии с этой теорией кислотой является любая частица (донор протона), которая передает свой протон основанию, а основанием - любая частица (акцептор протона), принимающая протон от кислоты в процессе протекания протолитической реакции.

Например, при ионизации уксусной кислоты в водном растворе в соответствии с уравнением реакции

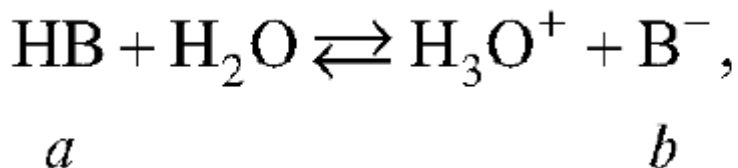


молекула уксусной кислоты является кислотой и передает протон основанию - молекуле воды. При протекании обратной реакции ион гидроксония передает протон и является кислотой, а ацетат-ион принимает протон и является основанием.

Частица, в которую превращается кислота в процессе протолитической реакции, называется сопряженным основанием. Частица, в которую превращается основание в процессе протолитической реакции, называется сопряженной кислотой. Система из кислоты (обозначается буквой *a*) и сопряженного основания (обозначается буквой *b*) называется кислотно-основной парой. В нашем примере кислотно-основная пара состоит из молекулы уксусной кислоты и ацетат-иона. Рассмотрение всех кислотно-основных реакций и проведение соответствующих расчетов всегда начинается с написания уравнения реакции и определения интересующей нас кислотно-основной пары.

5.1. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИЛЫ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В растворе слабой кислоты идет процесс ионизации:



где *a* и *b* - слабая кислота и ее сопряженное основание.

Сила слабой кислоты в растворе в соответствии с уравнением ионизации характеризуется концентрационной константой кислотности (при характеристике слабых электролитов ионная сила раствора не учитывается и коэффициенты активности ионов принимаются равными 1):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{HB}]}. \quad (1.26)$$

и силовым показателем константы кислотности:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a.$$

Для раствора слабого электролита с концентрацией c моль/л при степени ионизации $\alpha \ll 1$ закон разбавления Оствальда имеет вид:

$$\alpha = \sqrt{K/c}. \quad (1.27)$$

Равновесная концентрация любого иона в растворе слабого электролита связана с его молярной концентрацией выражением:

$$[\text{X}^+] = \alpha \cdot c = c \cdot \sqrt{K/c} = \sqrt{K \cdot c}. \quad (1.28)$$

Отсюда концентрация ионов оксония в растворе слабой кислоты равна:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c_a = \sqrt{K_a \cdot c_a}, \quad (1.29)$$

где c_a - молярная концентрация слабой кислоты.

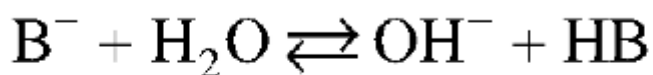
Взяв отрицательный логарифм левой и правой частей последнего выражения, получим выражение для расчета рН раствора слабой кислоты:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg \sqrt{K_a \cdot c_a} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}c_a). \quad (1.30)$$

Константы кислотности приведены в табл. 3 приложения.

5.2. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИЛЫ ОСНОВАНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Сила слабого основания в растворе в соответствии с уравнением ионизации:



b

a

характеризуется концентрационной константой основности:

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [HB]}{[B^-]} \quad (1.31)$$

и силовым показателем константы основности:

$$pK_b = -\lg K_b .$$

Для выражения связи между силой основания B^- и сопряженной кислоты HB умножим числитель и знаменатель уравнения (1.31) на равновесную концентрацию ионов оксония в растворе:

$$K_b = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-] \cdot [HB]}{[H_3O^+] \cdot [B^-]} . \quad (1.32)$$

Тогда в соответствии с выражением для константы

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

воды

и с учетом уравнения (1.26) выражение (1.32) принимает вид:

$$K_b = K_w / K_a . \quad (1.33)$$

Это соотношение справедливо для любой кислотно-основной пары в растворе слабого электролита.

Взяв отрицательный логарифм левой и правой частей уравнения (1.33), получим связь между силовыми показателями констант кислотности и основности компонентов кислотно-основной пары:

$$pK_b = -\lg(K_w / K_a) = pK_w - pK_a = 14 - pK_a .$$

Для раствора слабого основания с молярной концентрацией c_b при $\alpha \ll 1$ имеем:

$$\alpha = \sqrt{K_b / c_b} \quad \text{и} \quad [\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_b = \sqrt{K_b \cdot c_b}. \quad (1.34)$$

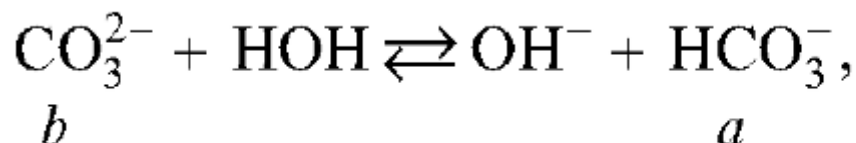
$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \frac{1}{2}(\text{p}K_b + \text{p}c_b) \quad \text{и} \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b + \text{p}c_b). \end{aligned} \quad (1.35)$$

5.3. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА СОЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

5.3.1. Гидролиз солей по аниону

Анионы слабых кислот (карбонат-ионы, фосфат-ионы, ацетат-ионы, сульфид-ионы, нитрит-ионы и т.д.) в реакциях гидролиза ведут себя как слабые основания.

Рассмотрим гидролиз солей по аниону на примере натрия карбоната. Гидролиз многозарядных ионов идет в основном по первой ступени, поэтому уравнение гидролиза карбонат-иона имеет вид:



где b и a - слабое основание (гидролизующийся анион) и сопряженная кислота соответственно.

Гидролитическое равновесие является одним из видов равновесий в растворах слабых электролитов и характеризуется концентрационной константой гидролиза:

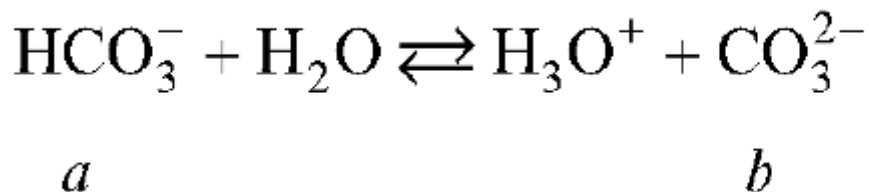
$$K_h = K_b(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]},$$

Выведем формулу для расчета константы гидролиза соли по аниону через силу соответствующей сопряженной кислоты.

Для этого умножим числитель и знаменатель последнего выражения на равновесную концентрацию ионов оксония в растворе и получим:

$$K_h = K_b(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]} . \quad (1.36)$$

Сила сопряженной кислоты, получающейся в результате гидролиза карбонат-иона, в соответствии с уравнением ионизации этой кислоты



характеризуется концентрационной константой кислотности:

$$K_a(\text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} .$$

Подставим последнее выражение в уравнение (1.36) и получим формулу для расчета константы гидролиза натрия карбоната:

$$K_h = K_b(\text{CO}_3^{2-}) = K_w / K_a(\text{HCO}_3^-) .$$

В общем случае для гидролиза солей по аниону имеем:

$$K_h = K_b = K_w / K_a , \quad (1.37)$$

где K_h - константа гидролиза аниона; K_a - константа сопряженной кислоты.

В обычных условиях гидролиз протекает незначительно и степень гидролиза солей в растворе много меньше единицы. В этом случае для процесса гидролиза по аниону в соответствии с уравнением (1.27) имеем:

$$h = \sqrt{K_h / c_b} . \quad (1.38)$$

Концентрация гидроксид-ионов в растворе в соответствии с уравнениями (1.28) и (1.37) равна:

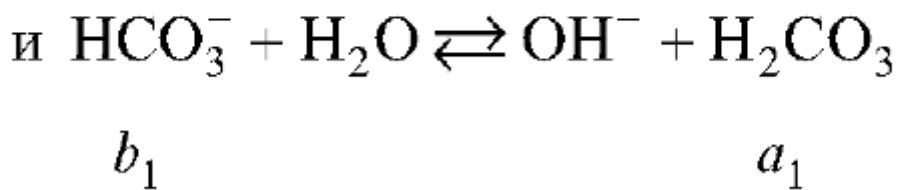
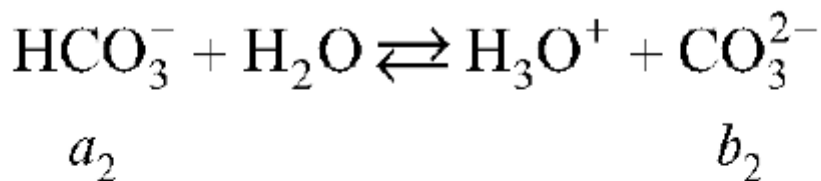
$$[\text{OH}^-] = h \cdot c_b = \sqrt{K_h \cdot c_b} = \sqrt{K_w \cdot c_b / K_a} .$$

Взяв отрицательный логарифм левой и правой частей последнего уравнения, получим выражение для расчета рОН и рН для раствора соли, гидролизующейся по аниону:

$$\text{pOH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}c_b - \text{p}K_a) \text{ и } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{p}c_b), \quad (1.39)$$

выше h - степень гидролиза соли по аниону; c_b - концентрация гидролизующихся анионов, моль/л.

Величина рН растворов кислых солей определяется процессами ионизации и гидролиза соответствующих анионов в растворе. Например, в растворе натрия гидрокарбоната имеют место следующие равновесия, в которых гидрокарбонат-ион проявляет свои кислотные и основные свойства:



Величина рН растворов кислой соли с учетом указанных равновесий рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a(1)} + \text{p}K_{a(2)}),$$

где $K_{a(1)}$ и $K_{a(2)}$ - константы ионизации угольной кислоты по первой и второй ступени.

В общем случае рН раствора кислой соли равен:

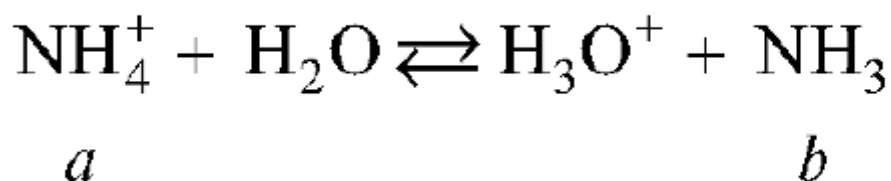
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a(i)} + \text{p}K_{a(i-1)}), \quad (1.40)$$

где $\text{p}K_{a(i)}$ - показатель кислотности аниона данной соли, соответствующего i -й ступени ионизации многоосновной кислоты; $\text{p}K_{a(i-1)}$ - показатель кислотности многоосновной кислоты по предыдущей ступени ионизации.

5.3.2. Гидролиз солей по катиону

Катионы слабых оснований (ионы аммония, аквакомплексные ионы цинка, алюминия и т.д.) в реакциях гидролиза ведут себя как слабые кислоты.

Например, уравнение гидролиза аммония хлорида по катиону имеет вид:



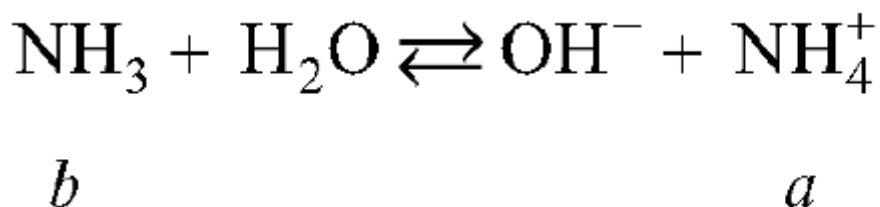
и гидролитическое равновесие характеризуется константой гидролиза:

$$K_h = K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Умножив числитель и знаменатель этого выражения на равновесную концентрацию гидроксид-ионов в растворе, получим:

$$K_h = K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}. \quad (1.41)$$

Сила сопряженного основания - аммиака, получающегося в результате гидролиза иона аммония, в соответствии с уравнением:



характеризуется концентрационной константой основности:

$$K_b(\text{NH}_3) = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

Подставим последнее выражение в уравнение (1.41) и получим формулу для расчета константы гидролиза аммония хлорида:

$$K_h = K_a(\text{NH}_4^+) = K_w / K_b(\text{NH}_3).$$

В общем виде для гидролиза солей по катиону имеем:

$$K_h = K_a = K_w / K_b, \quad (1.42)$$

где K_h - константа гидролиза катиона; K_b - константа сопряженного основания.

Аналогично предыдущему при $h \ll 1$ в соответствии с уравнениями (1.27) и (1.28) для случая гидролиза соли по катиону получим следующие соотношения:

$$h = \sqrt{K_h / c_a}, \quad (1.43)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = h \cdot c_a = \sqrt{K_h \cdot c_a} = \sqrt{K_w \cdot c_a / K_b},$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \text{p}c_a), \quad (1.44)$$

где c_a - исходная концентрация гидролизующихся катионов, моль/л.

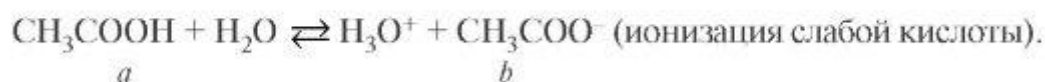
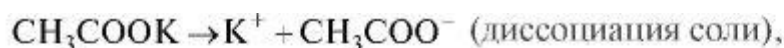
5.4. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферным называется раствор, который содержит сопряженную кислотно-основную пару и мало изменяет pH при разбавлении и прибавлении к нему небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

Способность таких растворов сохранять pH при добавлении кислот и оснований характеризуется буферной емкостью. Количественно буферная емкость определяется количеством вещества эквивалента сильной кислоты или сильного основания, добавление которых к 1 л буферного раствора изменяет его pH на единицу.

5.4.1. Система из слабой кислоты и ее соли

Рассмотрим расчет pH такой системы на примере ацетатного буфера, состоящего из слабой уксусной кислоты и ее соли. В такой системе протекают следующие процессы:



Процесс ионизация уксусной кислоты характеризуется концентрационной константой кислотности:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

и концентрация ионов оксония в растворе равна:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (1.45)$$

Равновесие ионизации уксусной кислоты в присутствии ее соли практически смещено в сторону обратной реакции, поэтому в данном буферном растворе равновесную концентрацию уксусной кислоты можно принять равной ее исходной концентрации c_a , а равновесную концентрацию ацетатных ионов равной концентрации соли c_b . Тогда выражение (1.45) можно записать в виде:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_a}{c_b}$$

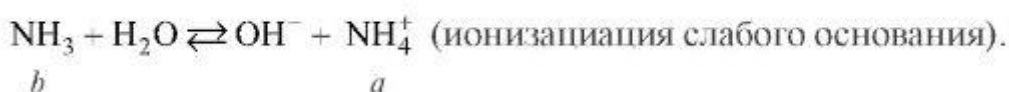
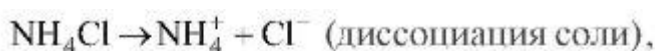
Отсюда получаем формулу для расчета рН буферного раствора:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p} \frac{c_a}{c_b}, \quad (1.46)$$

где c_a - концентрация слабой одноосновной кислоты, моль/л; c_b - концентрация ее соли, моль/л.

5.4.2. Система из слабого основания и его соли

Рассмотрим расчет рН такой системы на примере аммиачного буфера, состоящего из аммиака и его соли. В такой системе протекают следующие процессы:



Проведем аналогичные рассуждения (см. п. 5.4.1.),

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \quad \text{и} \quad [\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_b \cdot \frac{c_b}{c_a},$$

получим:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \text{p} \frac{c_b}{c_a} \quad \text{и} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \text{p} \frac{c_b}{c_a}, \quad (1.47)$$

откуда

где c_b - концентрация слабого однокислотного основания, моль/л; c_a - концентрация его соли, моль/л.

В буферных растворах всегда присутствует сильный электролит в концентрации порядка 0,1-1,0 моль/л, поэтому при проведении строгих вычислений ионной силой пренебрегать нельзя и в выражениях (1.46) и (1.47) следует вместо концентраций c_a и c_b подставлять их активности. Однако в аналитических расчетах для определения рН буферного раствора можно использовать концентрации соответствующих кислот и оснований.

5.4.3. Изменение рН буферного раствора при добавлении сильной кислоты или сильного основания

При добавлении к буферному раствору кислот или оснований величина рН его изменяется. Изменение Δ рН является величиной положительной и показывает, на сколько единиц уменьшается рН буферного раствора при добавлении сильной кислоты и на сколько единиц увеличивается при добавлении сильного основания по сравнению с рН исходного буферного раствора.

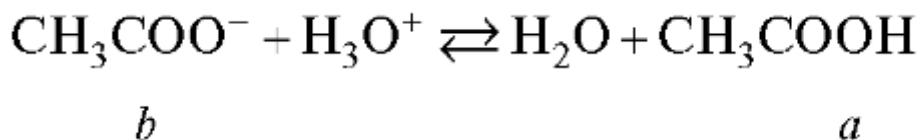
Возьмем V л буферного раствора, в котором концентрация кислоты c_a моль/л и концентрация основания c_b моль/л. Тогда количество вещества кислоты в таком растворе равно $(c_a V)$ моль, а основания $-(c_b V)$ моль.

Система из слабой кислоты и ее соли

Величина рН такого раствора равна (1.46):

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_a}{c_b}.$$

При добавлении, например, к ацетатному буферу δ моль ионов водорода в системе протекает реакция:



При этом количество вещества основания (ацетатных ионов) в растворе уменьшается и становится в соответствии со стехиометрией реакции равным $(c_b \times V - \delta)$ моль, а кислоты увеличивается до $(c_a \times V + \delta)$ моль. Обозначим объем нового раствора через V' л и получим выражение для расчета величины рН' буферного раствора после прибавления кислоты:

$$\text{pH}' = \text{p}K_a - \lg \frac{(c_a \cdot V + \delta) / V'}{(c_b \cdot V - \delta) / V'} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_a \cdot V + \delta}{c_b \cdot V - \delta}.$$

При прибавлении сильной кислоты рН буферного раствора уменьшается, поэтому изменение водородного показателя раствора $\Delta pH = pH - pH'$ в этом случае равно:

$$\Delta pH = pK_a - \lg \frac{c_a}{c_b} - pK_a + \lg \frac{c_a \cdot V + \delta}{c_b \cdot V - \delta} = \lg \frac{(c_a \cdot V + \delta) \cdot c_b}{(c_b \cdot V - \delta) \cdot c_a}. \quad (1.48)$$

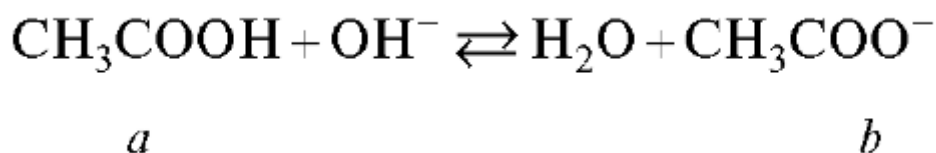
Пусть при добавлении сильной кислоты к 1 л буферного раствора величина рН изменяется на единицу, тогда величина δ будет численно равна буферной емкости раствора. В этом случае выражение (1.48) принимает вид:

$$1 = \lg \frac{(c_a + \delta) \cdot c_b}{(c_b - \delta) \cdot c_a} \quad \text{и} \quad \frac{(c_a + \delta) \cdot c_b}{(c_b - \delta) \cdot c_a} = 10.$$

После простых преобразований из последнего выражения легко получить формулу для расчета буферной емкости раствора при добавлении сильной кислоты $\psi(H^+)$:

$$\Psi(H^+) = \frac{9 \cdot c_a \cdot c_b}{10 \cdot c_a + c_b}. \quad (1.49)$$

При добавлении к рассматриваемому буферному раствору δ моль гидроксид-ионов в системе протекает реакция:



и количество вещества кислоты уменьшается до $(c_a \times V - \delta)$ моль, а основания (ацетатных ионов) увеличивается до $(c_b \times V + \delta)$ моль. Обозначим объем нового раствора через V' и, проведя аналогичные рассуждения, получим выражение для расчета величины рН буферного раствора после прибавления щелочи:

$$pH' = pK_a - \lg \frac{c_a \cdot V - \delta}{c_b \cdot V + \delta}.$$

При добавлении сильного основания рН буферного раствора увеличивается, поэтому изменение водородного показателя раствора $\Delta pH = pH - pH'$ равно:

$$\Delta \text{pH} = \lg \frac{c_a}{c_b} - \lg \frac{c_a \cdot V - \delta}{c_b \cdot V + \delta} = \lg \frac{(c_b \cdot V + \delta) \cdot c_a}{(c_a \cdot V - \delta) \cdot c_b}. \quad (1.50)$$

Аналогичным образом из выражения (1.50) при $\text{pH} = 1$ для 1 л буферного раствора получаем следующие соотношения:

$$1 = \lg \frac{(c_b + \delta) \cdot c_a}{(c_a - \delta) \cdot c_b} \quad \text{и} \quad \frac{(c_b + \delta) \cdot c_a}{(c_a - \delta) \cdot c_b} = 10.$$

После преобразования последнего выражения получаем формулу для расчета буферной емкости раствора при добавлении сильного основания $\psi(\text{OH}^-)$:

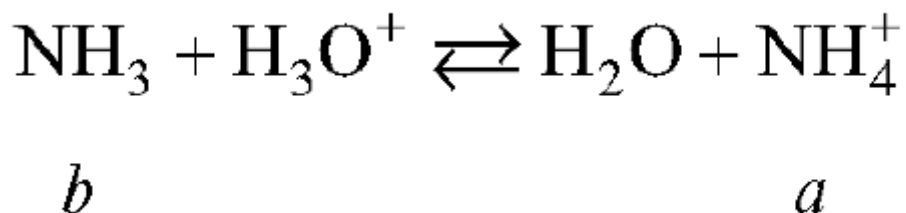
$$\psi(\text{OH}^-) = \frac{9 \cdot c_a \cdot c_b}{10 \cdot c_b + c_a}. \quad (1.51)$$

Система из слабого основания и его соли

Проведем аналогичные (см. раздел «Система из слабой кислоты и ее соли») рассуждения для системы из слабого основания и его соли. Величина pOH такого раствора равна (1.47):

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg(c_b / c_a).$$

При прибавлении, например, к аммиачному буферу δ моль ионов водорода в системе протекает реакция:



При этом количество вещества основания в растворе уменьшается и становится в соответствии со стехиометрией равным $(c_b \times V - \delta)$ моль, а кислоты (ионов аммония) соответственно увеличивается до $(c_a \times V + \delta)$ моль. Обозначим объем нового раствора через V' л и получим выражение для расчета величины pOH' буферного раствора после прибавления кислоты:

$$pOH' = pK_b - \lg \frac{(c_b \cdot V - \delta) / V'}{(c_a \cdot V + \delta) / V'} = pK_b - \lg \frac{(c_b \cdot V - \delta)}{(c_a \cdot V + \delta)}$$

При прибавлении к аммиачному буферу ионов водорода величина рОН буферного раствора увеличивается, а величина рН соответственно уменьшается. Тогда изменение рН буферного раствора равно:

$$\Delta pH = pH - pH' = (14 - pOH) - (14 - pOH') = pOH' - pOH$$

Подставляем в последнее выражение значения рОН' и рОН и получаем формулу для расчета изменения рН буферного раствора из слабого основания и его соли при добавлении сильной кислоты:

$$\Delta pH = - \lg \frac{(c_b \cdot V - \delta)}{(c_a \cdot V + \delta)} + \lg \frac{c_b}{c_a} = \lg \frac{(c_a \cdot V + \delta) \cdot c_b}{(c_b \cdot V - \delta) \cdot c_a}$$

Полученное выражение аналогично формуле (1.48), и из него легко получить соотношения:

$$1 = \lg \frac{(c_a + \delta) \cdot c_b}{(c_b - \delta) \cdot c_a} \quad \text{и} \quad \frac{(c_a + \delta) \cdot c_b}{(c_b - \delta) \cdot c_a} = 10$$

и формулу для расчета буферной емкости при добавлении сильной кислоты $\psi(H^+)$:

$$\Psi(H^+) = \frac{9 \cdot c_a \cdot c_b}{10 \cdot c_a + c_b}$$

Полученное соотношение аналогично выражению (1.49).

При добавлении к рассматриваемому буферному раствору гидроксид-ионов в количестве δ моль в системе протекает реакция:



a

b

При этом количество вещества кислоты (ионов аммония) в системе уменьшается до $(c_a \times V - \delta)$ моль, а основания соответственно увеличивается до $(c_b \times V + \delta)$ моль. Обозначим объем нового раствора через V' л и, проведя аналогичные рассуждения, получим выражение для расчета величины рН буферного раствора, полученного после прибавления щелочи:

$$\text{pOH}' = \text{p}K_b - \lg \frac{(c_b \cdot V + \delta) / V'}{(c_a \cdot V - \delta) / V'} = \text{p}K_b - \lg \frac{(c_b \cdot V + \delta)}{(c_a \cdot V - \delta)}.$$

При добавлении щелочи рОН буферного раствора уменьшается и изменение рН раствора равно:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}' - \text{pH} = (14 - \text{pOH}') - (14 - \text{pOH}) = \text{pOH} - \text{pOH}'.$$

Подставляем в последнее выражение значения рОН и рОН' и получаем формулу для расчета изменения рН буферного раствора из слабого основания и его соли при добавлении сильного основания:

$$\Delta \text{pH} = -\lg(c_b / c_a) + \lg \frac{c_b \cdot V + \delta}{c_a \cdot V - \delta} = \lg \frac{(c_b \cdot V + \delta) \cdot c_a}{(c_a \cdot V - \delta) \cdot c_b}.$$

Полученное выражение аналогично формуле (1.50) и из него для 1 л буферного раствора легко получить соотношения:

$$1 = \lg \frac{(c_b + \delta) \cdot c_a}{(c_a - \delta) \cdot c_b} \quad \text{и} \quad \frac{(c_b + \delta) \cdot c_a}{(c_a - \delta) \cdot c_b} = 10$$

и формулу для расчета буферной емкости раствора при добавлении сильного основания $\psi(\text{OH}^-)$:

$$\Psi(\text{OH}^-) = \frac{9 \cdot c_a \cdot c_b}{10 \cdot c_b + c_a}.$$

Полученное соотношение аналогично выражению (1.51).

Система с равными концентрациями кислоты и основания

Наилучшими буферными свойствами обладают растворы, в которых концентрации кислоты и основания, образующих кислотно-основную пару, равны: $c_a = c_b = c$. Для таких растворов расчетные формулы (1.48)- (1.51) значительно упрощаются. Так, выражения (1.48) и (1.50) для расчета изменения рН при добавлении сильной кислоты или сильного основания принимают вид:

$$\Delta \text{pH} = \lg \frac{c \cdot V + \delta}{c \cdot V - \delta}. \quad (1.52)$$

Формулы (1.49) и (1.51) для расчета буферной емкости системы превращаются в данном случае в следующее соотношение:

$$\Psi(\text{H}^+) = \Psi(\text{OH}^-) = \Psi' = \frac{9 \cdot c}{11}. \quad (1.53)$$

5.5. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Решение всех задач по кислотно-основным равновесиям начинается с написания соответствующего уравнения реакции с обязательным указанием кислотно-основной пары, участвующей в реакции.

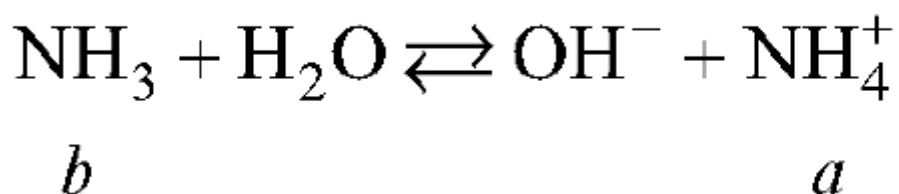
5.5.1. Расчет концентрации ионов в растворах слабых электролитов

Для расчета равновесных концентраций ионов слабого электролита необходимо знать молярную концентрацию слабого электролита и степень его ионизации или константу ионизации (1.28), (1.29), (1.34).

Пример 1. Рассчитать концентрации ионов в 0,010 моль/л растворе аммиака.

Решение

1. Записывают уравнение реакции ионизации аммиака в водном растворе:

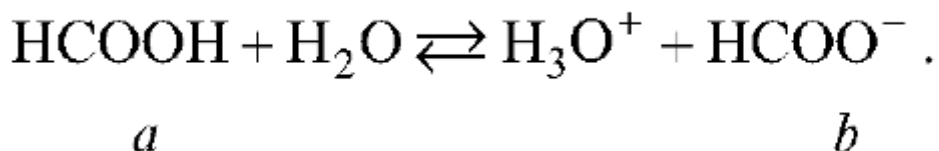


2. Рассчитывают равновесные концентрации ионов в растворе. В соответствии с уравнениями (1.28) и (1.34) имеем:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,010} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Пример 2. Рассчитать концентрации ионов в растворе муравьиной кислоты, если степень ионизации равна 1,92%. *Решение*

1. Записывают уравнение реакции ионизации муравьиной кислоты в растворе:



2. Рассчитывают молярную концентрацию муравьиной кислоты. Из формулы (1.27) имеем:

$$\alpha = \sqrt{K_a / c_a},$$

откуда $c_a = K_a / \alpha^2 = 1,8 \times 10^{-4} / (0,0192)^2 = 0,49$ моль/л.

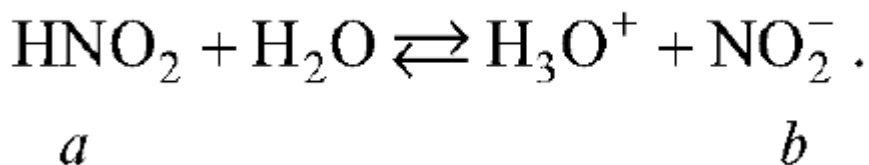
3. Рассчитывают равновесные концентрации ионов в растворе. В соответствии с формулами (1.28) и (1.29) имеем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{НСОО}^-] = \alpha \times c_a = 0,0192 \times 0,49 = 9,4 \times 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Пример 3. Рассчитать молярную концентрацию азотистой кислоты в растворе, в котором концентрация нитрит-ионов равна $1,02 \times 10^{-2}$ моль/л.

Решение

1. Записывают уравнение реакции ионизации азотистой кислоты в водном



растворе:

2. Рассчитывают молярную концентрацию раствора азотистой кислоты. В соответствии с уравнением (1.28) имеем:

$$[\text{NO}_2^-] = \sqrt{K_a \cdot c_a},$$

$$c_a = \frac{[\text{NO}_2^-]^2}{K_a} = \frac{(1,02 \cdot 10^{-2})^2}{5,1 \cdot 10^{-4}} = 0,204 \text{ моль/л.}$$

откуда

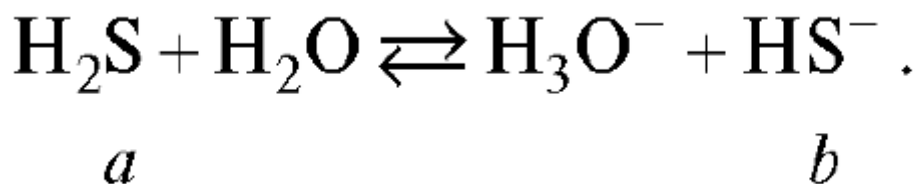
5.5.2. Расчет pH растворов слабых кислот и оснований

Для расчета pH раствора слабого электролита необходимо знать показатель константы ионизации этого электролита и молярную концентрацию электролита в растворе (1.30), (1.35). Если в условии задачи даны другие единицы выражения концентрации электролита, то их надо перевести в молярную концентрацию.

Пример 4. Рассчитать pH раствора сероводородной кислоты с молярной концентрацией 0,050 моль/л.

Решение

1. Записывают уравнение реакции ионизации сероводорода в растворе. Ионизация идет в основном по первой ступени:



2. Рассчитывают pH раствора сероводородной кислоты. Водный раствор сероводорода - двухосновная кислота, поэтому в выражении (1.30):

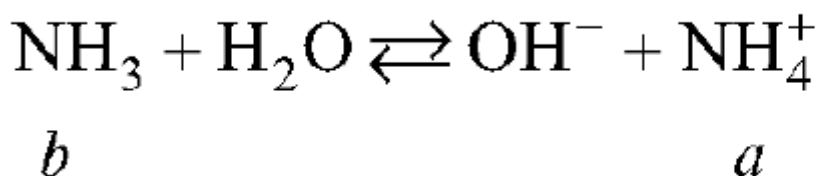
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}c_a)$$

K_a - константа ионизации сероводорода по первой ступени. Отсюда

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (6,99 - \lg 0,050) = \frac{1}{2} (6,99 + 1,30) = 4,15.$$

Пример 5. Рассчитать pH 0,100 моль/л раствора аммиака. *Решение*

1. Записывают уравнение реакции ионизации аммиака в растворе:

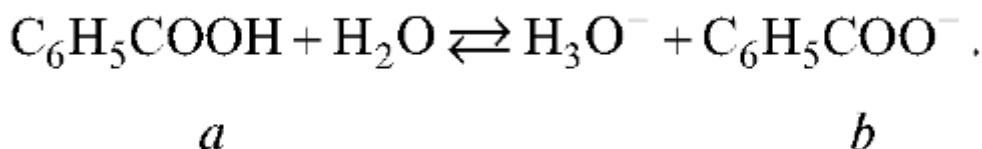


2. Рассчитывают рН раствора аммиака. Для раствора слабого основания имеем (1.35):

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2}(4,76 - \lg 0,100) = 11,1.$$

Пример 6. Рассчитать рН раствора, содержащего 0,305 г бензойной кислоты в 250 мл раствора. *Решение*

1. Записывают уравнение реакции ионизации бензойной кислоты в растворе:



2. Рассчитывают молярную концентрацию бензойной кислоты в растворе:

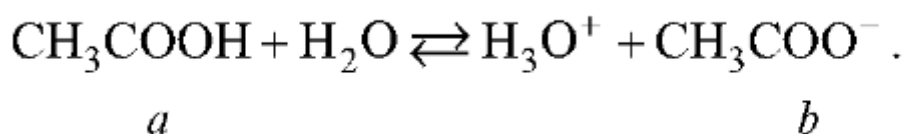
$$\begin{aligned} c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) &= \frac{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) \cdot V(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})} = \\ &= \frac{0,305 \text{ г}}{122,1 \text{ г / моль} \cdot 0,250 \text{ л}} = 0,010 \text{ моль / л.} \end{aligned}$$

3. Рассчитывают рН раствора бензойной кислоты. Величина рН для раствора слабой кислоты равна (1.30):

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(4,20 - \lg 0,010) = 3,1.$$

Пример 7. Рассчитать рН 1,20%-ного раствора уксусной кислоты. *Решение*

1. Записывают уравнение реакции ионизации уксусной кислоты в растворе:



2. Определяют молярную концентрацию раствора уксусной кислоты. Молярная концентрация 1,20%-ного раствора уксусной кислоты (табл. 17 Справочника) равна 0,20 моль/л.

3. Рассчитывают рН раствора уксусной кислоты. Для раствора слабой кислоты имеем (1.30):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,76 - \lg 0,200) = 2,73.$$

5.5.3. Расчет константы и степени гидролиза соли

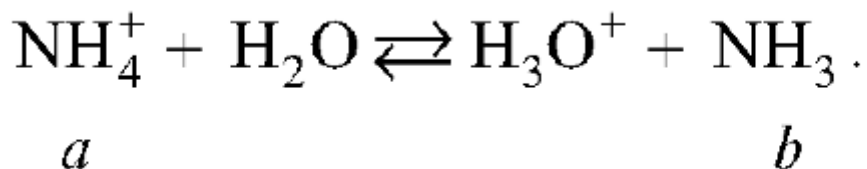
Константа гидролиза соли определяется природой гидролизующегося иона (катиона или аниона). Для ее расчета по уравнениям (1.37), (1.42) надо знать константу ионизации сопряженной кислоты или сопряженного основания.

Степень гидролиза зависит от природы соли и ее концентрации. И поэтому степень гидролиза можно рассчитать по уравнениям (1.38) и (1.43), зная константу гидролиза соли и молярную концентрацию гидролизующегося иона.

Пример 8. Рассчитать константу гидролиза и степень гидролиза соли в 0,0020 моль/л растворе аммония нитрата.

Решение

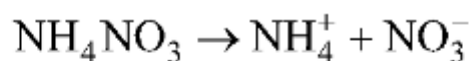
1. Записывают уравнение реакции гидролиза соли по катиону:



2. Рассчитывают константу гидролиза соли. Сопряженным основанием в реакции гидролиза соли аммония является молекула аммиака. Константа гидролиза для случая гидролиза соли по катиону в соответствии с уравнением (1.42) равна:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}.$$

3. Рассчитывают степень гидролиза соли. Концентрация ионов аммония в растворе в соответствии с уравнением диссоциации соли равна:



$$[\text{NH}_4^+] = c_a = 1 \cdot c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,0020 \text{ моль/л.}$$

Степень гидролиза соли по катиону рассчитывается по уравнению >(1.43):

$$h = \sqrt{K_h / c_a} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} / 0,0020} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ или } 5,3 \cdot 10^{-2}\%.$$

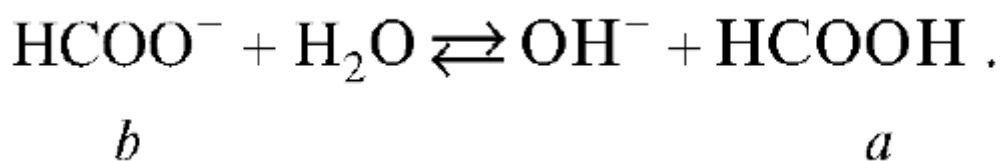
5.5.4. Расчет pH растворов гидролизующихся солей

Водородный показатель раствора соли зависит от природы и концентрации гидролизующихся ионов в растворе. И поэтому для расчета pH раствора необходимо знать молярную концентрацию соли и показатель константы ионизации сопряженной кислоты или сопряженного основания (1.39), (1.44). При расчете pH растворов солей многоосновных кислот, гидролиз которых протекает в несколько стадий, будем учитывать только первую стадию гидролиза. Для расчета pH растворов кислых солей надо знать показатели ступенчатых констант ионизации соответствующих кислот (1.40).

Пример 9. Рассчитать pH 0,10 моль/л раствора калия формиата.

Решение

1. Записывают уравнение реакции гидролиза соли по аниону:



2. Рассчитывают молярную концентрацию формиат-ионов. Концентрация формиат-ионов в растворе в соответствии с уравнением диссоциации соли



равна: $[\text{HCOO}^-] = c_b = 1 \cdot c(\text{HCOOK}) = 0,10 \text{ моль/л.}$

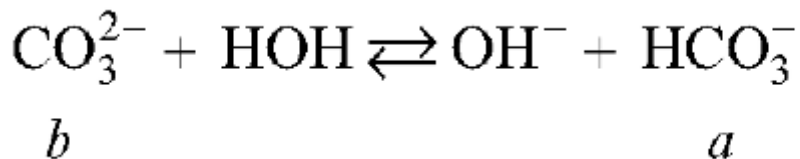
3. Рассчитывают pH раствора соли. В качестве сопряженной кислоты в реакции гидролиза образуется молекула муравьиной кислоты. Водородный

показатель раствора соли, гидролизующейся по аниону, рассчитывают по формуле (1.39):

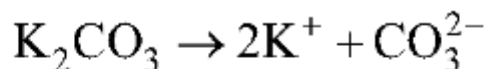
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{p}c_b) = 7 + \frac{1}{2}(3,75 + \lg 0,10) = 8,38.$$

Пример 10. Рассчитать pH раствора калия карбоната с молярной концентрацией 0,10 моль/л. *Решение*

1. Записывают уравнение реакции гидролиза соли по аниону. Гидролиз карбонат-иона идет в основном по первой ступени:



2. Рассчитывают молярную концентрацию карбонат-ионов. Концентрация карбонат-ионов в растворе в соответствии с уравнением диссоциации соли



равна: $[\text{CO}_3^{2-}] = c_b = 1 \cdot c(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,10$ моль/л.

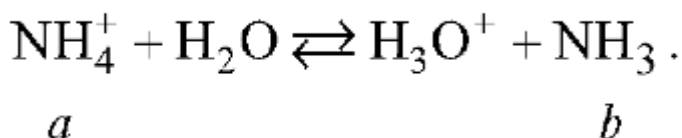
3. Рассчитывают pH раствора соли. В качестве сопряженной кислоты в реакции гидролиза образуется гидрокарбонат-ион, кислотные свойства которого характеризуются второй константой ионизации угольной кислоты. Водородный показатель раствора соли, гидролизованной по аниону, рассчитывается по формуле (1.39):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{p}c_b) = 7 + \frac{1}{2}(10,32 + \lg 0,10) = 11,7.$$

Пример 11. Рассчитать pH раствора аммония сульфата, содержащего 3,964 г соли в 200 мл раствора.

Решение

1. Записывают уравнение реакции гидролиза соли по катиону:

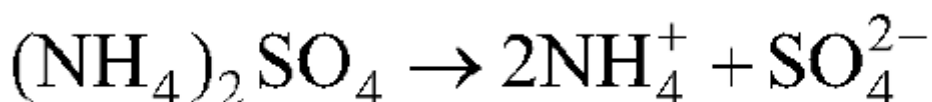


2. Рассчитывают молярную концентрацию соли в растворе:

$$c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)}{M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) \cdot V((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} =$$

$$= \frac{3,964 \text{ г}}{132,1 \text{ г/моль} \cdot 0,200} = 0,150 \text{ моль / л.}$$

3. Рассчитывают концентрацию гидролизующихся ионов в растворе. В соответствии с уравнением диссоциации соли



имеем:

$$[\text{NH}_4^+] = c_a = 2 \cdot c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,150 \text{ моль / л} = 0,300 \text{ моль / л.}$$

4. Рассчитывают рН раствора соли. В качестве сопряженного основания в реакции гидролиза образуется молекула аммиака. Водородный показатель раствора соли, гидролизованной по катиону, рассчитывается по формуле (1.44):

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \text{p}c_a) = 7 - \frac{1}{2}(4,76 + \lg 0,300) = 4,88.$$

Пример 12. Рассчитать рН раствора калия дигидроарсената. *Решение*

Кислотные свойства дигидроарсенат-иона определяются второй константой ионизации мышьяковой кислоты, поэтому выражение (1.40) для расчета рН кислых солей в данном случае имеет вид:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a(2)} + \text{p}K_{a(1)}) = \frac{6,77 + 2,25}{2} = 4,51.$$

5.5.5. Расчет рН буферных растворов

Величина рН буферных растворов определяется природой и концентрацией растворенных веществ. Если буферный раствор содержит слабую кислоту и ее соль, то для расчета рН необходимо знать молярные концентрации слабой кислоты c_a , соли c_b и $\text{p}K_a$ слабой кислоты (1.46). Если буферный раствор содержит слабое основание и его соль, то для расчета рН необходимо знать молярные концентрации слабого основания c_b , соли c_a и $\text{p}K_b$ слабого основания (1.47). Расчет рН буферного раствора, образованного смесью

средней соли и кислой соли или двух кислых солей, проводят по тем же уравнениям.

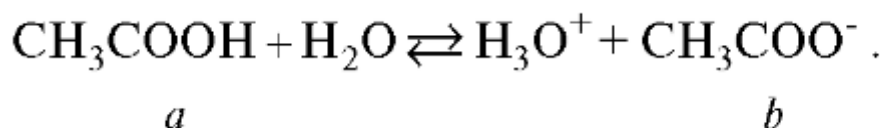
При сливании растворов слабой кислоты и сильного основания с известными концентрациями происходит взаимодействие кислоты и основания с образованием соли и воды. При этом для проведения расчетов по уравнению реакции необходимо определить, какой из двух реагентов (кислота или основание) находится в недостатке. Если основание взято в недостатке, то в конечном растворе присутствуют соль слабой кислоты и оставшаяся в избытке слабая кислота, т.е. буферная смесь. Для расчета рН такого буферного раствора необходимо рассчитать молярные концентрации слабой кислоты c_a , соли c_b и воспользоваться соотношением (1.46).

При сливании растворов слабого основания и сильной кислоты с известными концентрациями происходит взаимодействие кислоты и основания с образованием соли и воды. При этом если кислота взята в недостатке, то в конечном растворе присутствуют соль слабого основания и оставшееся в избытке слабое основание, т.е. буферная смесь. Для расчета рН такого буферного раствора необходимо рассчитать молярные концентрации слабого основания c_b , соли c_a и воспользоваться соотношением (1.47).

Пример 13. Вычислить рН буферной смеси, содержащей в 1 л раствора 0,0100 моль уксусной кислоты и 0,100 моль калия ацетата.

Решение

Буферная смесь образована слабой кислотой и ее солью, и в растворе имеет место равновесие:



Величина рН такого раствора рассчитывается по уравнению (1.46) и равна:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p} \frac{c_a}{c_b} = 4,76 - \lg \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 5,76.$$

Пример 14. К 100 мл раствора 0,20 моль/л аммония хлорида прибавили 50 мл 0,50 моль/л раствора аммиака. Рассчитать рН полученного раствора.

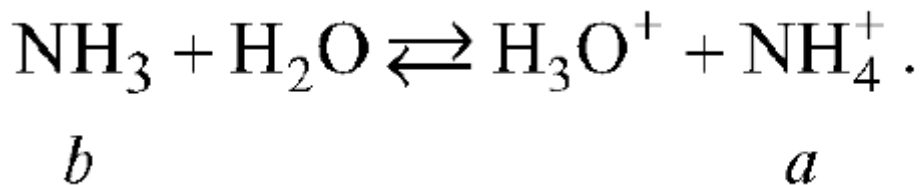
Решение

1. Рассчитывают молярные концентрации веществ в конечном растворе:

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{0,20 \text{ моль/л} \cdot 0,10 \text{ л}}{0,15 \text{ л}} = 0,13 \text{ моль/л},$$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{0,50 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л}}{0,15 \text{ л}} = 0,17 \text{ моль/л}.$$

2. Рассчитывают рН полученного буферного раствора. Полученная буферная смесь образована слабым основанием и его солью, и в растворе имеет место равновесие:

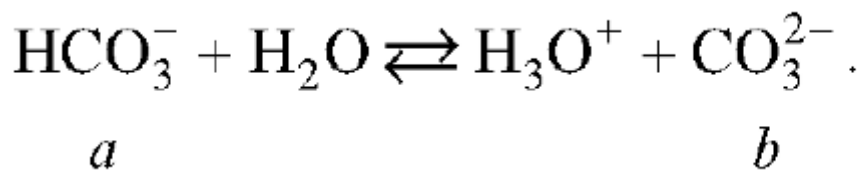


Водородный показатель такого раствора рассчитывается по уравнению (1.47) и равен:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \text{p} \frac{c_b}{c_a} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,17}{0,13} = 9,36.$$

Пример 15. Вычислить рН буферного раствора, содержащего в 1 л 0,10 моль натрия гидрокарбоната и 0,010 моль натрия карбоната. *Решение*

В данной системе гидрокарбонат-ионы являются слабой кислотой, а карбонат-ионы - слабым основанием:



Водородный показатель системы из слабой кислоты и ее соли рассчитывается по уравнению (1.46) и равен:

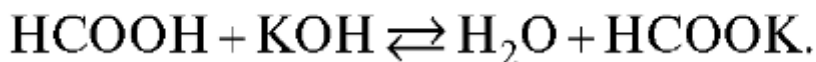
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p} \frac{c_a}{c_b} = 10,32 - \lg \frac{0,10}{0,010} = 9,32 ,$$

где K_a - константа ионизации гидрокарбонат-ионов, т.е. константа ионизации угольной кислоты по второй ступени.

Пример 16. Смешали 150 мл 0,200 моль/л раствора муравьиной кислоты и 50 мл 0,400 моль/л раствора калия гидроксида. Вычислить рН полученного раствора.

Решение

При сливании растворов кислоты и щелочи протекает химическая реакция:



Для проведения расчетов по данному уравнению реакции необходимо определить, какой из реагентов находится в недостатке.

1. Рассчитывают количества вещества муравьиной кислоты и калия гидроксида в исходных растворах:

$$n(\text{НСООН}) = 0,200 \text{ моль/л} \cdot 0,150 \text{ л} = 0,0300 \text{ моль},$$

$$n(\text{КОН}) = 0,400 \text{ моль/л} \cdot 0,0500 \text{ л} = 0,0200 \text{ моль}.$$

Калия гидроксид в недостатке и в конечном растворе присутствуют непрореагировавшая слабая кислота и полученная соль слабой кислоты, т.е. буферная система.

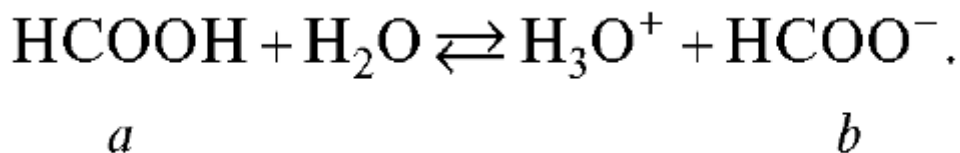
2. Рассчитывают состав конечного раствора. Количество вещества соли в соответствии со стехиометрией реакции равно:

$$n(\text{НСООК}) = n(\text{КОН}) = 0,0200 \text{ моль}.$$

Количество вещества непрореагировавшей кислоты в соответствии со стехиометрией реакции равно:

$$n(\text{НСООН}) = 0,0300 \text{ моль} - 0,0200 \text{ моль} = 0,0100 \text{ моль}.$$

3. Рассчитывают рН полученного раствора. В полученном буферном растворе имеет место равновесие:



Водородный показатель такого раствора рассчитывается по уравнению (1.46) и равен:

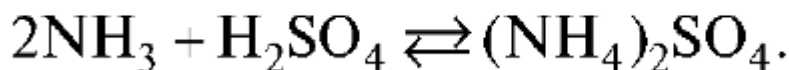
$$\text{рН} = \text{р}K_a + \text{р} \frac{c_a}{c_b} = 3,75 - \lg \frac{0,0100 \cdot V_{\text{общ}}}{0,0200 \cdot V_{\text{общ}}} = 4,05.$$

В последнем выражении $V_{\text{общ}}$ - объем конечного раствора.

Пример 17. Смешали 200 мл 0,300 моль/л раствора аммиака и 50 мл 0,400 моль/л раствора серной кислоты. Вычислить pH полученного раствора.

Решение

При сливании растворов кислоты и основания протекает химическая



реакция:

Для проведения расчетов по данному уравнению реакции необходимо определить, какой из реагентов находится в недостатке.

1. Рассчитывают количества вещества аммиака и серной кислоты в исходных растворах:

$$\begin{aligned}n(\text{NH}_3) &= 0,200 \text{ моль/л} \cdot 0,300 \text{ л} = 0,0600 \text{ моль}, \\n(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 0,400 \text{ моль/л} \cdot 0,0500 \text{ л} = 0,0200 \text{ моль}.\end{aligned}$$

Кислота в недостатке, и в конечном растворе присутствуют непрореагировавший аммиак и полученная соль аммония, т.е. буферная система, состоящая из слабого основания и его соли.

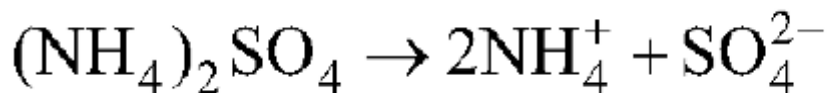
2. Рассчитывают состав конечного раствора. Количество вещества соли в соответствии со стехиометрией реакции равно:

$$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0200 \text{ моль}.$$

Количество вещества непрореагировавшего аммиака в соответствии со стехиометрией реакции равно:

$$n(\text{NH}_3) = 0,0600 \text{ моль} - 0,0200 \text{ моль} \cdot 2 = 0,0200 \text{ моль}.$$

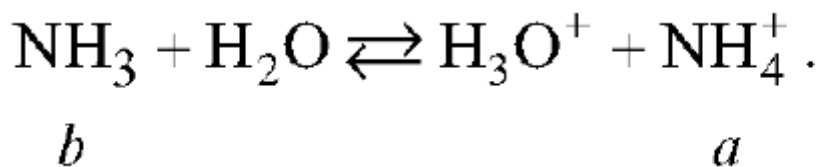
В соответствии с уравнением диссоциации соли



количество вещества ионов аммония в конечном растворе равно:

$$n(\text{NH}_4^+) = 2 \cdot 0,0200 \text{ моль/л} = 0,0400 \text{ моль}.$$

3. Рассчитывают pH полученного раствора. В полученном буферном растворе имеет место равновесие:



Водородный показатель такого раствора рассчитывается по уравнению (1.47) и равен:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \text{p} \frac{c_b}{c_a} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,0200 \cdot V_{\text{общ}}}{0,0400 \cdot V_{\text{общ}}} = 8,94.$$

В последнем выражении $V_{\text{общ}}$ - объем конечного раствора.

5.5.6. Расчет изменения pH буферного раствора при добавлении сильной кислоты или сильного основания

Изменение pH буферного раствора при добавлении сильной кислоты или сильного основания зависит от состава буферной системы, концентраций кислоты и основания в ней и количества добавленного сильного электролита и рассчитывается для рассмотренных типов буферных систем по формулам (1.48), (1.50) или (1.52). Буферная емкость зависит только от состава буферной системы и концентрации кислоты и основания в ней и в зависимости от состава может быть рассчитана на основе соотношений (1.49), (1.51) или (1.53).

Пример 18. К 30 мл 0,50 моль/л раствора уксусной кислоты прибавили 20 мл 0,50 моль/л раствора калия ацетата. К полученному раствору затем прибавили: 1) 20 мл 0,10 моль/л раствора серной кислоты; 2) 30 мл 0,20 моль/л раствора натрия гидроксида. Рассчитать изменение pH в обоих случаях и буферную емкость исходного буферного раствора.

Решение

1. Рассчитывают состав полученного буферного раствора. Концентрации кислоты и соли в полученном буферном растворе равны:

$$c_a = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50 \text{ моль/л} \cdot 0,030 \text{ л} / 0,050 \text{ л} = 0,30 \text{ моль/л},$$

$$c_b = c(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0,50 \text{ моль/л} \cdot 0,020 \text{ л} / 0,050 \text{ л} = 0,20 \text{ моль/л}.$$

2. Рассчитывают изменение pH буферного раствора при добавлении раствора серной кислоты. Количество вещества добавленных ионов водорода с учетом уравнения диссоциации серной кислоты равно:

$$\delta = n(\text{H}^+) = 0,10 \text{ моль/л} \cdot 0,020 \text{ л} \cdot 2 = 0,0040 \text{ моль}.$$

Тогда в соответствии с выражением (1.48) имеем:

$$\Delta pH = \lg \frac{(0,30 \text{ моль/л} \cdot 0,050 \text{ л} + 0,0040 \text{ моль}) \cdot 0,20 \text{ моль/л}}{(0,20 \text{ моль/л} \cdot 0,050 \text{ л} - 0,0040 \text{ моль}) \cdot 0,30 \text{ моль/л}} = 0,32.$$

Вывод: величина pH раствора уменьшится на 0,32.

3. Рассчитывают изменение pH буферного раствора при добавлении раствора калия гидроксида. Количество вещества добавленных гидроксид-ионов с учетом уравнения диссоциации калия гидроксида равно:

$$\delta = n(\text{OH}^-) = 0,20 \text{ моль/л} \cdot 0,030 \text{ л} = 0,0060 \text{ моль}.$$

Тогда в соответствии с выражением (1.50) имеем:

$$\Delta pH = \lg \frac{(0,20 \text{ моль/л} \cdot 0,050 \text{ л} + 0,0060 \text{ моль}) \cdot 0,30 \text{ моль/л}}{(0,30 \text{ моль/л} \cdot 0,050 \text{ л} - 0,0060 \text{ моль}) \cdot 0,20 \text{ моль/л}} = 0,43.$$

Вывод: величина pH буферного раствора увеличится на 0,43. 4.

Рассчитывают буферную емкость исходного раствора. Буферную емкость раствора при добавлении кислоты рассчитывают по формуле (1.49):

$$\Psi(\text{H}^+) = \frac{9 \cdot 0,30 \cdot 0,20}{10 \cdot 0,30 + 0,20} = 0,17.$$

Буферную емкость раствора при добавлении щелочи рассчитывают по формуле (1.51):

$$\Psi(\text{OH}^-) = \frac{9 \cdot 0,30 \cdot 0,20}{10 \cdot 0,20 + 0,30} = 0,23.$$

Пример 19. К 30 мл 0,60 моль/л раствора аммония хлорида прибавили 70 мл 0,30 моль/л раствора аммиака. К полученному буферному раствору прибавили: 1) 3,0 мл 1,0 моль/л хлороводородной кислоты; 2) 0,95 г октагидрата бария гидроксида. Разбавление раствора не учитывать. Как изменится pH раствора в обоих случаях? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора.

Решение

1. Рассчитывают состав полученного буферного раствора. Концентрации аммония хлорида и аммиака в полученном буферном растворе равны:

$$c_a = c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,60 \text{ моль/л} \cdot 0,030 \text{ л} / 0,10 \text{ л} = 0,18 \text{ моль/л},$$

$$c_b = c(\text{NH}_3) = 0,30 \text{ моль/л} \cdot 0,070 \text{ л} / 0,10 \text{ л} = 0,21 \text{ моль/л}.$$

2. Рассчитывают изменение рН буферного раствора при добавлении раствора кислоты. Количество вещества добавленных ионов водорода с учетом уравнения диссоциации кислоты равно:

$$\delta = n(\text{H}^+) = 1,0 \text{ моль/л} \cdot 0,0030 \text{ л} = 0,0030 \text{ моль}.$$

Тогда в соответствии с выражением (1.48) имеем:

$$\Delta \text{pH} = \lg \frac{(0,18 \text{ моль/л} \cdot 0,10 \text{ л} + 0,0030 \text{ моль}) \cdot 0,21 \text{ моль/л}}{(0,21 \text{ моль/л} \cdot 0,10 \text{ л} - 0,0030 \text{ моль}) \cdot 0,18 \text{ моль/л}} = 0,13.$$

Вывод: величина рН раствора уменьшится на 0,13.

3. Рассчитывают изменение рН буферного раствора при добавлении щелочи. Количество вещества добавленных гидроксид-ионов с учетом уравнения диссоциации бария гидроксида равно:

$$\delta = n(\text{OH}^-) = \frac{m(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})} \cdot 2 = \frac{0,95 \text{ г} \cdot 2}{315,5 \text{ г/моль}} = 0,0060 \text{ моль}.$$

Тогда в соответствии с выражением (1.50) имеем:

$$\Delta \text{pH} = \lg \frac{(0,21 \text{ моль/л} \cdot 0,10 \text{ л} + 0,0060 \text{ моль}) \cdot 0,18 \text{ моль/л}}{(0,18 \text{ моль/л} \cdot 0,10 \text{ л} - 0,0060 \text{ моль}) \cdot 0,21 \text{ моль/л}} = 0,29.$$

Вывод: величина рН буферного раствора увеличится на 0,29.

4. Рассчитывают буферную емкость раствора. Буферную емкость раствора при добавлении кислоты рассчитывают по формуле (1.49):

$$\Psi(\text{H}^+) = \frac{9 \cdot 0,21 \cdot 0,18}{10 \cdot 0,18 + 0,21} = 0,17.$$

Буферную емкость раствора при добавлении щелочи рассчитывают по формуле (1.51):

$$\Psi(\text{OH}^-) = \frac{9 \cdot 0,21 \cdot 0,18}{10 \cdot 0,21 + 0,18} = 0,15.$$

Пример 20. В 1 л ацетатного буферного раствора содержится по одному молю уксусной кислоты и калия ацетата. Как изменится рН этого раствора, если к 100 мл его прибавить 50,0 мл 1,00 моль/л раствора калия гидроксида? Рассчитать буферную емкость раствора.

Решение

1. Рассчитывают количество вещества добавленного калия гидроксида:

$$\delta = n(\text{KOH}) = 1,00 \text{ моль/л} \cdot 0,0500 \text{ л} = 0,0500 \text{ моль}.$$

2. Рассчитывают изменение рН буферного раствора. Буферный раствор содержит кислоту и сопряженное основание в равных концентрациях. И поэтому в соответствии с уравнением (1.52) имеем:

$$\Delta \text{pH} = \lg \frac{c \cdot V + \delta}{c \cdot V - \delta} = \lg \frac{1,00 \text{ моль/л} \cdot 0,100 \text{ л} + 0,0500 \text{ моль}}{1,00 \text{ моль/л} \cdot 0,100 \text{ л} - 0,0500 \text{ моль}} = 0,477.$$

Вывод: величина рН буферного раствора увеличится на 0,477. 3.

Рассчитывают буферную емкость раствора. Расчет проводят по уравнению (1.53):

$$\Psi' = \frac{9 \cdot 0,100}{11} = 0,818.$$

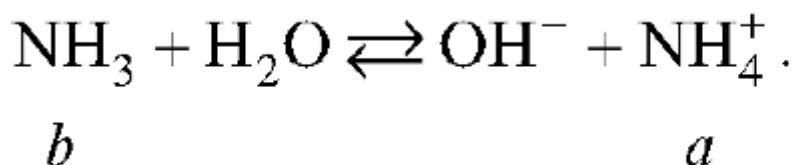
5.5.7. Расчет состава буферного раствора

Величина рН буферного раствора связана с его составом, и по значению рН можно рассчитать или соотношение компонентов в растворе, или концентрацию одного из них при известной концентрации другого.

Пример 21. Рассчитать отношение молярных концентраций аммиака и соли аммония хлорида в буферном растворе, имеющем рН = 9,00.

Решение

Буферная смесь образована слабым основанием и его солью, и в растворе имеет место равновесие:



Выражение для расчета рН такого раствора имеет вид

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{p}K_b - \text{p}(c_b/c_a) \text{ и } \text{p}(c_b/c_a) = 14 - \text{p}K_b - \text{pH} = \\ (1.47): \quad &= 14 - 4,76 - 9 = 0,24. \end{aligned}$$

Откуда

$$\lg(c_b/c_a) = -0,24 \text{ и } c_b/c_a = 0,58.$$

Пример 22. Сколько граммов натрия ацетата нужно прибавить к 100 мл 2,00 моль/л раствора уксусной кислоты, чтобы получить буферную смесь, имеющую рН = 3,44?

Решение

1. Рассчитывают молярную концентрацию натрия ацетата в буферном растворе. Для ацетатного буфера имеем (1.46):

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p}(c_a/c_b) \text{ и } \text{p}(c_a/c_b) = \text{pH} - \text{p}K_a = 3,44 - 4,76 = -1,32.$$

Подставляют в полученное выражение значение молярной концентрации раствора уксусной кислоты и получают:

$$\lg(2,00/c_b) = 1,32 \text{ и } c_b = 9,57 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

2. Рассчитывают массу натрия ацетата:

$$\begin{aligned} m(\text{CH}_3\text{COONa}) &= c(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot V(\text{р-ра}) = \\ &= 9,57 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot 82,03 \text{ г/моль} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0,785 \text{ г.} \end{aligned}$$

6. Применение закона действующих масс к гомогенным равновесиям в окислительно-восстановительных системах

6.1. ПОТЕНЦИАЛ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Условный стандартный электродный потенциал редокс-пары E° - это разность потенциалов между электродом, контактирующим с раствором, содержащим компоненты данной редокс-пары в стандартных состояниях $a(\text{Ox}) = a(\text{Red}) = 1$ моль/л, $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$ моль/л, и стандартным водородным электродом.

Стандартный электродный потенциал измеряется в вольтах и характеризует окислительно-восстановительные свойства редокс-пары. Стандартный электродный потенциал редокс-пары - величина постоянная при постоянной температуре и одинаковом выборе стандартного состояния веществ (см. табл. 4 приложения). Чем более положителен E° , тем более сильным окислителем является окисленная форма этой редокс-пары. Чем более отрицателен E° , тем более активным восстановителем является восстановленная форма данной редокс-пары. Условный реальный потенциал редокс-пары E - это условный потенциал системы в реальных условиях (активность, температура, давление). Этот потенциал определяется по уравнению типа Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})},$$

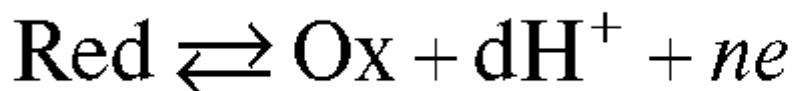
где E° - условный стандартный электродный потенциал редокс-пары, В; R - газовая постоянная, 8,314 Дж/мольК; n - число электронов, участвующих в процессе окисления-восстановления; F - число Фарадея, 96485 Кл/моль; T - абсолютная температура, К; $a(\text{Ox})$ и $a(\text{Red})$ - активности соответственно окисленной и восстановленной форм в растворе.

Для разбавленных растворов при 298 К можно принять:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}. \quad (1.54)$$

В аналитических расчетах реальных потенциалов редокс-пар в реальных растворах приближенно используют концентрации соответствующих ионов в растворе вместо их активностей. Если в окислительно-восстановительных реакциях принимают участие ионы H^+ или OH^- , то при расчете величины

условного реального потенциала редокс-пары необходимо учитывать концентрации и этих ионов. Например, в соответствии с полуреакцией окисления в общем виде

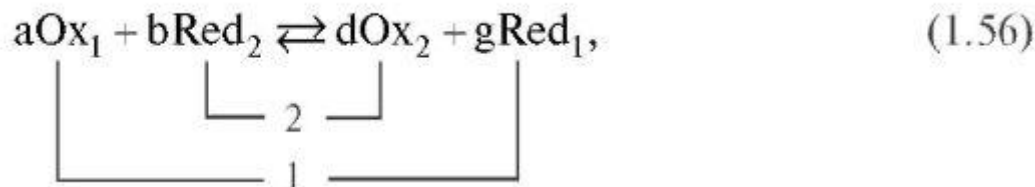


уравнение Нернста для соответствующей редокс-пары имеет вид:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{Ox}) \cdot c^d(\text{H}^+)}{c(\text{Red})}. \quad (1.55)$$

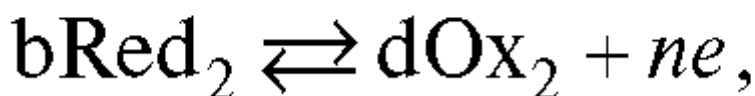
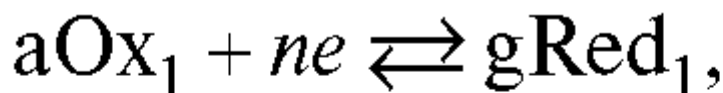
6.2. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Большинство окислительно-восстановительных реакций протекают до состояния химического равновесия. При этом окислитель редокс-пары с большей величиной условного реального потенциала способен окислять восстановитель редокс-пары с меньшим значением потенциала. Запишем уравнение окислительно-восстановительной реакции в общем виде



где индекс 1 относится к редокс-паре, окисленная форма которой находится в левой части уравнения; индекс 2 относится к редокс-паре, окисленная форма которой находится в правой части уравнения.

Стехиометрические коэффициенты в этом уравнении получены на основе двух полуреакций:



где ne - наименьшее общее кратное чисел электронов, участвующих в обеих полуреакциях, которое обозначим буквой n .

Направление протекания химической реакции определяется изменением энергии Гиббса, которое для редокс-реакций можно экспериментально измерить и рассчитать:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E = -n \cdot F \cdot (E_1 - E_2), \quad (1.57)$$

где ΔE - реальная электродвижущая сила обратимо работающего гальванического элемента, в котором процесс (1.56) протекает в прямом направлении (ЭДС химической реакции), В; E_1 и E_2 - условные реальные потенциалы пары 1 и 2 при данной форме записи процесса (1.56), В. Рассчитаем электродвижущую силу прямой реакции:

$$\Delta E = (E_1 - E_2).$$

В соответствии с уравнением Нернста (1.54) и с использованием уравнений полуреакций можно записать:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c^a(\text{Ox}_1)}{c^g(\text{Red}_1)} \quad \text{и} \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c^d(\text{Ox}_2)}{c^b(\text{Red}_2)}.$$

Отсюда ЭДС химической реакции равна:

$$\Delta E = E_1^\circ - E_2^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c^a(\text{Ox}_1)}{c^g(\text{Red}_1)} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c^d(\text{Ox}_2)}{c^b(\text{Red}_2)}.$$

Сделав соответствующие алгебраические преобразования, получим:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c^d(\text{Ox}_2) \cdot c^g(\text{Red}_1)}{c^b(\text{Red}_2) \cdot c^a(\text{Ox}_1)},$$

где $\Delta E^\circ = (E_1^\circ - E_2^\circ)$ - стандартная ЭДС химической реакции, В; $c(\text{Ox}_1)$, $c(\text{Red}_1)$, $c(\text{Ox}_2)$, $c(\text{Red}_2)$ - начальные концентрации реагентов в системе до протекания химической реакции, моль/л.

Подставим это соотношение в формулу (1.57) и получим выражение изотермы химической реакции для прямой реакции в системе (1.56):

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \left(\Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c^d(\text{Ox}_2) \cdot c^g(\text{Red}_1)}{c^b(\text{Red}_2) \cdot c^a(\text{Ox}_1)} \right). \quad (1.58)$$

Реакция (1.56) идет в прямом направлении при условии $\Delta O < 0$, которое, как это следует из соотношения (1.57), выполняется, если ЭДС этой реакции является величиной положительной, т.е. $\Delta E > 0$, и наоборот.

Таким образом, реакция в редокс-системе (1.56) идет в прямом направлении в реальных состояниях веществ, если соблюдается неравенство:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c^d(\text{Ox}_2) \cdot c^g(\text{Red}_1)}{c^b(\text{Red}_2) \cdot c^a(\text{Ox}_1)} > 0. \quad (1.59)$$

Если реагенты и продукты находятся в системе (1.56) в стандартных состояниях веществ, то выражение (1.58) принимает вид:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ} = -n \cdot F \cdot (E_1^{\circ} - E_2^{\circ}).$$

Отсюда следует, что окислительно-восстановительная реакция (1.56) идет в прямом направлении в стандартных состояниях веществ ($\Delta G^{\circ} < 0$), если выполняется условие:

$$\Delta E^{\circ} = (E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) > 0, \quad (1.60)$$

где ΔE° - стандартная ЭДС химической реакции, В; E° и E° - стандартные редокс-потенциалы пары 1 и 2 в системе (1.56), В.

При решении вопроса о возможности протекания прямой или обратной реакции в системе (1.56) не имеет значения форма записи уравнения реакции в этой системе. Если записать обратную реакцию (т.е. продукты слева, а реагенты справа), то, проведя аналогичные рассуждения и расчеты, получим те же численные значения ΔE и ΔE° , но с противоположными знаками. При этом вывод о возможности протекания прямой или обратной реакции в системе (1.56) останется неизменным.

6.3. ГЛУБИНА ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Степень превращения исходных реагентов в продукты определяется константой равновесия реакции K_c , которая для окислительно-восстановительной реакции, протекающей между веществами в стандартных состояниях, связана с потенциалами редокс-пар следующим соотношением:

$$\lg K_c = n \cdot (E_{\text{ox}}^{\circ} - E_{\text{red}}^{\circ}) / 0,059,$$

где E°_{ox} - стандартный потенциал редокс-пары окислителя с большим потенциалом, В; E°_d - стандартный потенциал редокс-пары восстановителя с меньшим потенциалом, В; $(E^{\circ}_{ox} - E^{\circ}_{red})$ - стандартная ЭДС химической реакции, В; n - наименьшее общее кратное чисел электронов, участвующих в полуреакциях окисления и восстановления.

6.4. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

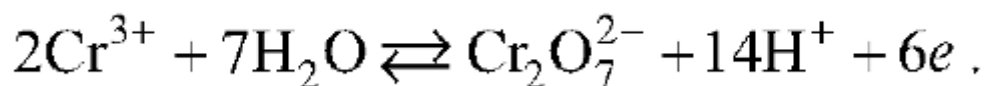
6.4.1. Расчет реального потенциала редокс-пары

Для расчета реального потенциала редокс-пары нужно знать молярные концентрации всех участников реакции (1.54), (1.55).

Пример 1. Смешали 20 мл раствора калия дихромата с молярной концентрацией 0,20 моль/л и 30 мл раствора хрома(III) сульфата с молярной концентрацией 0,10 моль/л. Рассчитать реальный электродный потенциал полученной системы, если рН полученного раствора равен 1.

Решение

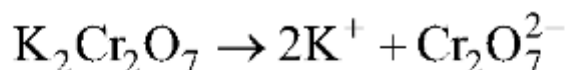
1. Записывают уравнение полуреакции окисления:



2. Рассчитывают молярную концентрацию дихромат-ионов в конечном растворе:

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,20 \text{ моль/л} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,080 \text{ моль/л}.$$

В соответствии с уравнением диссоциации соли имеем:

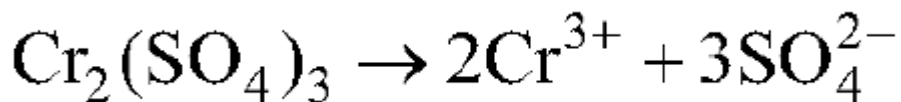


$$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,080 \text{ моль/л}.$$

3. Рассчитывают молярную концентрацию ионов хрома(III) в конечном растворе:

$$c(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{0,10 \text{ моль/л} \cdot 30 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,060 \text{ моль/л}.$$

В соответствии с уравнением диссоциации



соли

имеем:

$$c(\text{Cr}^{3+}) = 2 \cdot c(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 \cdot 0,060 \text{ моль/л} = 0,12 \text{ моль/л.}$$

4. Рассчитывают реальный потенциал полученной системы. Уравнение Нернста для данной системы с учетом полуреакции окисления имеет вид (1.55):

$$E = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | 2\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c^{14}(\text{H}^+)}{c^2(\text{Cr}^{3+})}.$$

Концентрация ионов водорода в растворе с рН = 1 равна 0,10 моль/л. Подставив соответствующие числовые значения в последнее выражение, получим:

$$E = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,080 \cdot (0,10)^{14}}{(0,12)^2} = 1,20 \text{ В.}$$

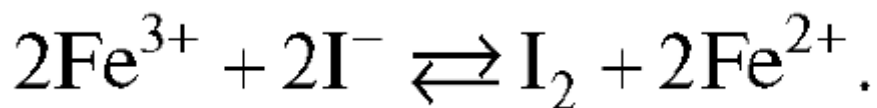
6.4.2. Определение возможности протекания окислительно-восстановительных реакций в стандартных состояниях веществ

Протекание окислительно-восстановительной реакции в стандартных состояниях веществ возможно, если выполняется условие (1.60). Значения стандартных потенциалов редокс-пар, участвующих в рассматриваемой реакции, находят в табл. 4 приложения.

Пример 2. Рассчитать, можно ли осуществить в стандартных состояниях веществ реакции окисления иодид- и бромид-ионов ионами железа(III).

Решение

1. Записывают уравнение реакции, соответствующее окислению иодид-ионов ионами железа(III):



Определяют редокс-пары 1 и 2 в уравнении реакции и находят величины стандартных потенциалов этих редокс-пар в табл. 4 приложения:

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = E_1^{\circ} = +0,771 \text{ В},$$

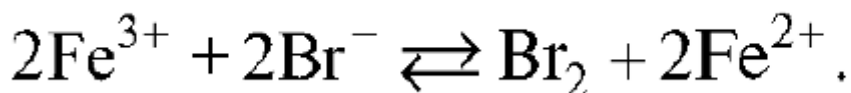
$$E^{\circ}(\text{I}_2 | 2\text{I}^{-}) = E_2^{\circ} = +0,621 \text{ В}.$$

2. Рассчитывают разность стандартных потенциалов двух редокс-пар, участвующих в реакции. В соответствии с уравнением (1.60) имеем:

$$\Delta E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = 0,771 \text{ В} - 0,621 \text{ В} = 0,15 \text{ В}.$$

Вывод: прямая реакция возможна, т.к. $\Delta E^{\circ} > 0$.

3. Записывают уравнение реакции, соответствующее окислению бромид-ионов ионами железа(III):



Определяют редокс-пары 1 и 2 в уравнении реакции и находят величины стандартных потенциалов этих редокс-пар:

$$E^{\circ}(\text{Br}_2 | 2\text{Br}^{-}) = E_2^{\circ} = +1,087 \text{ В}.$$

4. Рассчитывают разность потенциалов двух редокс-пар, участвующих в реакции:

$$\Delta E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = 0,771 \text{ В} - 1,087 \text{ В} = -0,316 \text{ В}.$$

Вывод: прямая реакция невозможна, т.к. $\Delta E < 0$, возможна обратная реакция.

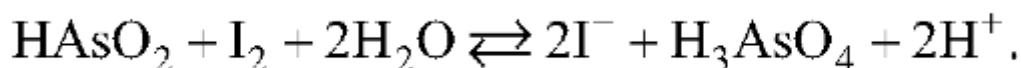
6.4.3. Определение возможности протекания окислительно-восстановительных реакций в реальных условиях

Вопрос о возможности протекания окислительно-восстановительной реакции в реальных условиях решается на основании определения знака величины ΔE , рассчитанной по уравнению (1.59).

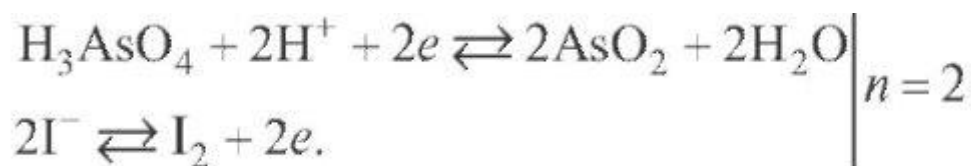
Пример 3. В каком направлении может пойти реакция в системе, содержащей мышьяковистую кислоту и иод с концентрациями по $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и мышьяковую кислоту и иодид-ионы с концентрациями по 0,10 моль/л соответственно, при рН раствора: 1) 0; 2) 3?

Решение

1. Записывают уравнение реакции, например, окисления мышьяковистой кислоты иодом:



Составляют уравнения полуреакций (см. табл. 4 приложения):



2. Рассчитывают стандартную ЭДС реакции. Значения стандартных потенциалов редокс-пар, участвующих в данной реакции, равны:

$$E^\circ(\text{I}_2 / 2\text{I}^-) = E_1^\circ = +0,621 \text{ В}; \quad E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4 | \text{HAsO}_2) = E_2^\circ = +0,56 \text{ В}.$$

Стандартную ЭДС реакции определяют по формуле (1.60):

$$\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 0,621 \text{ В} - 0,56 \text{ В} = +0,061 \text{ В}.$$

3. Рассчитывают реальную ЭДС реакции при $\text{pH} = 0$. В соответствии с уравнением (1.59) ЭДС химической реакции равна:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \lg \frac{c(\text{H}_3\text{AsO}_4) \cdot c^2(\text{I}^-) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{HAsO}_2) \cdot c(\text{I}_2)}.$$

При $\text{pH} = 0$ концентрация ионов водорода в растворе равна 1 моль/л. Подставляют в последнее уравнение численные значения концентраций всех участников реакции в соответствии с условием задачи, а также величину стандартной ЭДС реакции, рассчитанную в п. 2 решения, и получают:

$$\Delta E = 0,061 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,10 \cdot (0,10)^2 \cdot 1^2}{0,0001 \cdot 0,0001} = -0,087 \text{ В} < 0.$$

4. Рассчитывают реальную ЭДС реакции при $\text{pH} = 3$. При $\text{pH} = 3$ концентрация ионов водорода в растворе равна 10^{-3} моль/л. Подставляют в последнее уравнение численные значения концентраций и получают:

$$\Delta E = 0,061 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,10 \cdot (0,10)^2 \cdot (10^{-3})^2}{0,0001 \cdot 0,0001} = 0,0905 \text{ В} > 0.$$

Вывод: при $\text{pH} = 0$ ($\Delta E < 0$) возможна обратная реакция, т.е. окисление иодид-ионов; при $\text{pH} = 3$ ($\Delta E > 0$) возможна прямая реакция, т.е. окисление мышьяковистой кислоты.

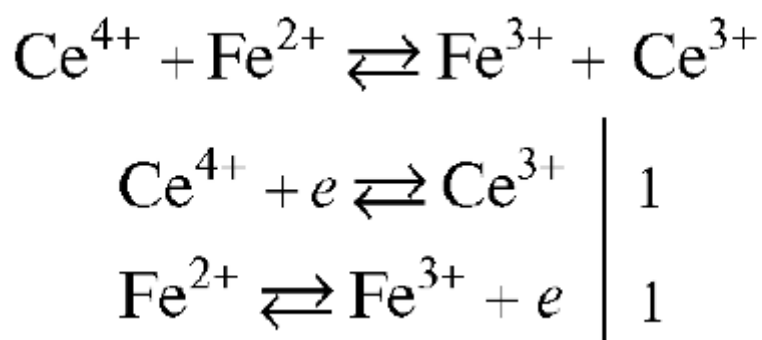
6.4.4. Расчет глубины протекания окислительно-восстановительных реакций

Глубина протекания окислительно-восстановительной реакции до состояния равновесия определяется константой равновесия, которую можно рассчитать по уравнению (1.61). Сопоставить полноту протекания двух реакций можно путем вычисления величины отношения констант равновесия этих реакций.

Пример 4. Сравнить полноту окисления ионов железа(II) раствором церия(IV) сульфата и раствором азотной кислоты в стандартных состояниях веществ.

Решение

1. Записывают уравнение реакции окисления ионов железа(II) ионами церия(IV) и две полуреакции:



Наименьшее общее кратное чисел электронов в двух полуреакциях равно единице. И поэтому $n = 1$.

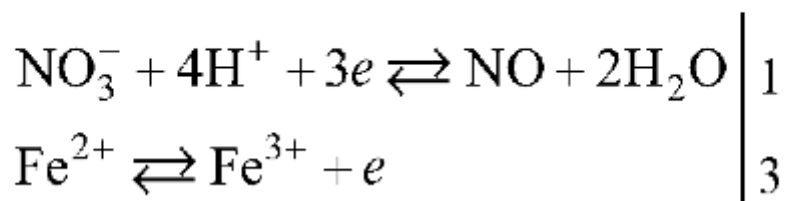
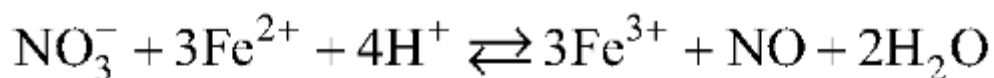
2. Рассчитывают константу равновесия реакции. Стандартный потенциал редокс-пары $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$ больше, чем пары $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$, поэтому в уравнении (1.61) пара из ионов церия является окислителем, а пара из ионов железа - восстановителем. Выражение для константы равновесия (1.61) для данной реакции имеет вид:

$$\lg K_1 = n \cdot (E_{\text{ox}}^{\circ} - E_{\text{red}}^{\circ}) / 0,059 = \frac{1 \cdot (1,77 - 0,771)}{0,059} = 16,9.$$

Отсюда константа равновесия данной реакции равна:

$$K_1 = 7,94 \cdot 10^{16}$$

3. Записывают уравнение реакции окисления ионов железа(II) азотной кислотой и две полуреакции:



Наименьшее общее кратное чисел электронов в двух полуреакциях равно 3, поэтому $n = 3$.

4. Рассчитывают константу равновесия реакции:

$$\lg K_2 = n \cdot (E_{\text{ок}}^{\circ} - E_{\text{ред}}^{\circ}) / 0,059 = \frac{3 \cdot (0,96 - 0,771)}{0,059} = 9,61.$$

$$K_2 = 4,07 \cdot 10^9.$$

5. Сравниваем полноту окисления ионов железа(II) в обеих реакциях:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{7,94 \cdot 10^{16}}{4,07 \cdot 10^9} = 1,95 \cdot 10^7.$$

Вывод: в первой реакции достигается в $1,95 \cdot 10^7$ более полное окисление железа(II), чем во второй реакции.

7. Применение закона действующих масс к равновесиям в растворах комплексных соединений

7.1. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Диссоциация комплексных соединений на ионы внешней сферы и комплексные ионы протекает обычно нацело по типу диссоциации сильного электролита. Обратимая диссоциация комплексного иона на ионы металла-комплексообразователя и лиганды может быть выражена уравнением:



Это равновесие характеризуется термодинамической константой нестойкости:

$$K_H^{\circ}(ML_n) = \frac{a(M) \cdot a^n(L)}{a(ML_n)},$$

где $a(ML_n)$, $a(M)$ и $a(L)$ - активности комплексного иона, иона-комплексообразователя и лиганда в растворе; n - число лигандов.

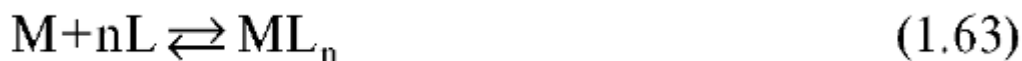
Частицы ML_n и M , а также лиганды L могут иметь заряд, но при рассмотрении равновесий в общем виде для простоты рассуждений они не указываются.

В разбавленных растворах комплексных соединений реакция диссоциации комплексного иона характеризуется концентрационной константой нестойкости

$$K_H(ML_n) = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]},$$

где $[ML_n]$, $[M]$ и $[L]$ - равновесные концентрации комплексного иона, иона-комплексообразователя и лиганда в растворе, моль/л.

Обратная реакция, протекающая в растворе комплексного соединения, называется реакцией образования комплексного иона:



и характеризуется общей термодинамической константой устойчивости:

$$\beta^{\circ}(ML_n) = \frac{a(ML_n)}{a(M) \cdot a^n(L)}$$

или концентрационной константой устойчивости (если $I_c =$

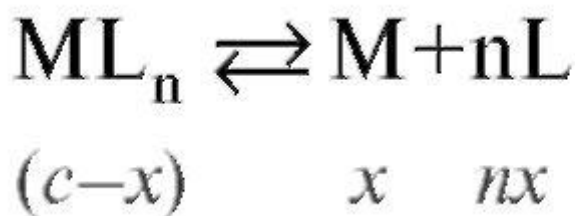
$$\beta(ML_n) = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad (1.64)$$

0): Легко показать, что $K_n = 1/\beta$.

При проведении аналитических расчетов равновесий в растворах комплексных соединений будем использовать концентрационные константы устойчивости, приведенные в табл. 5 приложения в виде $I_g\beta$.

7.2. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрим возможность определения концентраций соответствующих ионов в растворе комплексного соединения. Для этого обозначим исходную молярную концентрацию комплексного иона через c моль/л, а концентрацию распавшихся комплексных ионов через x моль/л. Тогда в соответствии с уравнением диссоциации комплексного иона



равновесная концентрация комплексного иона в растворе будет равна $(c-x)$ моль/л, концентрация иона-комплексообразователя x моль/л и концентрация лигандов nx моль/л. Выражение для концентрационной константы нестойкости будет иметь вид:

$$K_{\text{H}} = \frac{x \cdot (nx)^n}{c - x} = \frac{1}{\beta}. \quad (1.65)$$

Для достаточно устойчивых комплексных ионов концентрация иона комплексообразователя x много меньше c и при проведении приближенных расчетов в знаменателе выражения (1.65) ею можно пренебречь. Тогда выражение (1.65) для концентрационной константы нестойкости упрощается и будет иметь вид:

$$K_{\text{H}} = \frac{x^{n+1} \cdot n^n}{c(\text{ML}_n)} = \frac{1}{\beta}. \quad (1.66)$$

Из последнего выражения легко получить формулу для расчета равновесной концентрации иона-комплексообразователя через константу устойчивости комплексного иона:

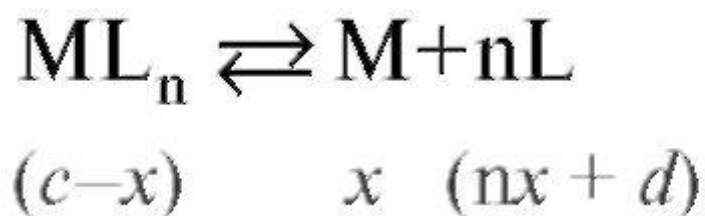
$$[\text{M}] = x = n+1 \sqrt[n^n \cdot \beta(\text{ML}_n)]{c(\text{ML}_n)}. \quad (1.67)$$

Равновесная концентрация лигандов в растворе с учетом стехиометрии реакции диссоциации комплексного иона будет в n раз больше.

7.3. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

7.3.1. Влияние добавления электролита, содержащего лиганд или являющегося лигандом

Если в раствор комплексного соединения, в котором имеет место химическое равновесие



добавить электролит, содержащий лиганд, до концентрации лиганда d моль/л, то в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна равновесие сместится в сторону обратной реакции. При этом концентрация комплексного иона увеличится, а концентрация иона-комплексообразователя уменьшится. Если концентрацию продиссоциировавшего комплексного иона

в присутствии добавленного электролита обозначить через x моль/л, то равновесные концентрации всех участников реакции будут равны:

$$[ML_n] = (c - x) \text{ моль/л}; [M] = x \text{ моль/л}; [L] = (nx + d) \text{ моль/л}.$$

Тогда выражение (1.65) в данном случае будет иметь вид:

$$K_H = \frac{x \cdot (nx + d)^n}{c - x} = \frac{1}{\beta}.$$

В растворах устойчивых комплексных соединений в присутствии избытка лиганда $x \ll c$ и $nx \ll d$, поэтому последнее выражение упрощается:

$$K_H = \frac{x \cdot d^n}{c(ML_n)} = \frac{1}{\beta}.$$

Отсюда легко вывести формулу для расчета равновесной концентрации иона-комплексобразователя через константу устойчивости комплексного иона для данного случая:

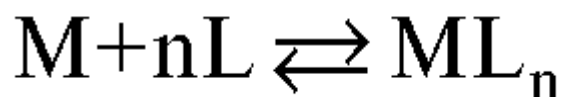
$$[M] = x = \frac{c(ML_n)}{d^n \cdot \beta(ML_n)}. \quad (1.68)$$

7.3.2. Образование комплексного иона в присутствии избытка лиганда

Образование комплексных соединений происходит в соответствии с уравнением (1.63) и проводится обычно при концентрациях лиганда значительно больших, чем это требуется по стехиометрии реакции.

Обозначим исходную концентрацию иона-комплексобразователя в растворе через $c(M)$ моль/л, а начальную концентрацию лиганда через $c(L)$ моль/л.

В процессе образования комплексного соединения в растворе протекает



реакция:

и после окончания реакции в системе устанавливается химическое равновесие.

Пусть равновесная концентрация иона металла в растворе после реакции стала равна $[M] = x$ моль/л. Тогда в процессе образования комплексного иона прореагировало $(c(M) - x)$ моль/л ионов металла, и в соответствии со стехиометрией реакции после установления равновесия концентрация полученного комплексного иона также равна $[ML_n] = (c(M) - x)$ моль/л. Равновесная концентрация оставшегося после реакции лиганда будет равна:

$$[L] = (c(L) - (c(M) - x) \cdot n) = c(L) - n \cdot c(M) + n \cdot x \text{ моль/л.}$$

В растворах устойчивых комплексных соединений в присутствии избытка лиганда равновесная концентрация ионов металла в растворе мала, поэтому $x \ll c(M)$ и $n - x \ll c(L) - n \cdot c(M)$, и величинами x и $n - x$ по сравнению с начальными концентрациями ионов металла и лиганда можно пренебречь.

Тогда равновесные молярные концентрации участников реакции можно считать равными:

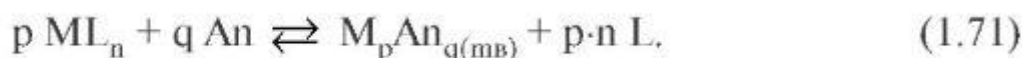
$$[M] = x; [L] = (c(L) - n \cdot c(M)); [ML_n] = c(M). \quad (1.69)$$

Подставим полученные значения концентраций в соотношение (1.64) и получим формулу для расчета равновесной концентрации ионов металла в растворе при образовании комплексного иона в условиях избытка лиганда:

$$[M] = x = \frac{c(M)}{\beta(ML_n) \cdot (c(L) - n \cdot c(M))^n}. \quad (1.70)$$

7.3.3. Разрушение комплексного иона с образованием малорастворимого соединения

При диссоциации комплексного иона в растворе образуется определенная концентрация ионов металла-комплексообразователя, которая может быть рассчитана по соотношению (1.67). При добавлении в раствор определенного количества анионов, образующих с данным катионом малорастворимое соединение, может произойти разрушение комплексного иона. При этом в системе протекает химическая реакция, которую в общем виде можно записать следующим образом (заряды ионов в растворе не указываются):



Запишем уравнение изотермы химической реакции (1.10) для этого процесса:

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{c^{pn}(L)}{c^p(\text{ML}_n) \cdot c^q(\text{An})}, \quad (1.72)$$

где p и q - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции (1.71); $c(L)$, $c(\text{ML}_n)$ и $c(\text{An})$ - начальные концентрации лиганда, комплексного иона и аниона осадителя в растворе до протекания реакции, моль/л.

Концентрационная константа равновесия реакции (1.71) имеет вид:

$$K_c = \frac{[L]^{pn}}{[\text{ML}_n]^p \cdot [\text{An}]^q}.$$

Умножим числитель и знаменатель правой части последнего выражения на равновесную концентрацию ионов металла-комплексообразователя в степени p и получим соотношение:

$$K_c = \frac{[L]^{pn} \cdot [M]^p}{[\text{ML}_n]^p \cdot [\text{An}]^q \cdot [M]^p},$$

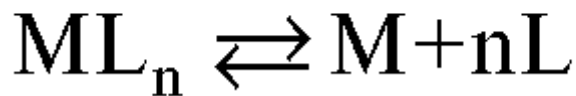
которое с учетом формул (1.15) и (1.64) можно записать в виде:

$$K_c = \frac{1}{K_s^o(\text{M}_p\text{An}_q) \cdot \beta^p(\text{ML}_n)}.$$

Подставляем полученное выражение в соотношение (1.72) и получаем формулу для расчета изменения энергии Гиббса при протекании прямой реакции в системе (1.71):

$$\Delta G = -RT \ln \frac{1}{K_s^o(\text{M}_p\text{An}_q) \cdot \beta^p(\text{ML}_n)} + RT \ln \frac{c^{pn}(L)}{c^p(\text{ML}_n) \cdot c^q(\text{An})}.$$

Начальные концентрации комплексного иона, иона-комплекс-образователя и лиганда в растворе определяются диссоциацией комплексного иона (1.62):



и являются поэтому равновесными концентрациями. Тогда последнее выражение можно записать в виде:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{1}{K_s^o(M_p An_q) \cdot \beta^p(ML_n)} + RT \ln \frac{[L]^{pn}}{[ML_n]^p \cdot c^q(An)}.$$

Реакция (1.71) идет в прямом направлении, и комплексный ион разрушается с образованием осадка при условии $\Delta G < 0$, которое в данном случае выполняется, если:

$$\frac{1}{K_s^o(M_p An_q) \cdot \beta^p(ML_n)} > \frac{[L]^{pn}}{[ML_n]^p \cdot c^q(An)}$$

$$\frac{[ML_n]^p \cdot c^q(An)}{[L]^{pn} \cdot \beta^p(ML_n)} > K_s^o(M_p An_q). \quad (1.73)$$

или

Это соотношение можно упростить. Для этого выразим равновесную концентрацию иона-комплексобразователя через константу устойчивости комплексного иона (1.64):

$$[M] = \frac{[ML_n]}{\beta(ML_n) \cdot [L]^n}.$$

Возведем последнее выражение в степень p и получим:

$$[M]^p = \frac{[ML_n]^p}{\beta^p(ML_n) \cdot [L]^{pn}}.$$

С учетом этого соотношения неравенство (1.73) можно переписать в виде:

$$[M]^p \cdot c^q(\text{An}) > K_s^o(M_p \text{An}_q), \quad (1.74)$$

где $[M]$ - равновесная концентрация иона-комплексобразователя в растворе в моль/л, которую можно рассчитать по формуле (1.67).

Выражение (1.74) получено из изотермы химической реакции и является условием протекания реакции (1.71) разрушения комплексного иона в присутствии иона осадителя. Для оценки возможности протекания реакции (1.71) в присутствии избытка лиганда необходимо оценить неравенство (1.74). При этом равновесная концентрация иона-комплексобразователя, которую следует подставить в это неравенство, рассчитывается по формуле (1.68).

Если неравенство (1.74) не выполняется, то комплексный ион в условиях задачи устойчив, и осадок не образуется.

7.4. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

7.4.1. Расчет концентраций ионов комплексобразователя и лигандов в растворах комплексных соединений

Равновесные концентрации ионов металла-комплексобразователя и лигандов в растворе комплексного соединения рассчитываются на основе выражения (1.67), связывающего эти концентрации с константой устойчивости комплексного иона и его концентрацией. Если в растворе присутствует избыток лигандов, то концентрация ионов-комплексобразователей рассчитывается по формуле (1.68).

Пример 1. Рассчитать равновесные концентрации катионов ртути(II) и иодид-ионов в растворе калия тетраиодомеркурата(II) с концентрацией 0,10 моль/л.

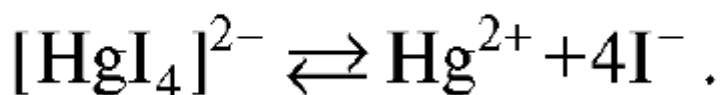
Решение

1. Записывают уравнение реакции диссоциации комплексной соли:



В соответствии со стехиометрией реакции концентрация комплексного иона в растворе равна 0,10 моль/л.

2. Записывают уравнение реакции диссоциации комплексного иона:



3. Рассчитывают равновесную концентрацию ионов ртути(II) и иодид-ионов в растворе. Определяют значение константы устойчивости комплексного иона:

$$\lg\beta([\text{HgI}_4]^{2-}) = 29,83; \beta = 6,76 \cdot 10^{29} .$$

Равновесная концентрация ионов ртути(II) рассчитывается по формуле (1.67), которая в соответствии с уравнением диссоциации комплексного иона ($n = 4$) имеет вид:

$$[\text{Hg}^{2+}] = x = \sqrt[5]{\frac{c([\text{HgI}_4]^{2-})}{4^4 \cdot \beta([\text{HgI}_4]^{2-})}} .$$

Тогда

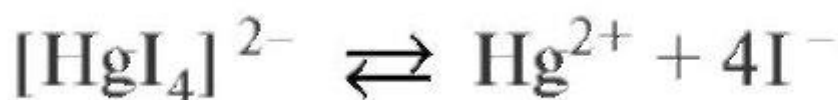
$$[\text{Hg}^{2+}] = x = \sqrt[5]{\frac{0,10}{4^4 \cdot 6,76 \cdot 10^{29}}} = 2,25 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л ,}$$

$$[\text{I}^-] = 4 \cdot x = 4 \cdot 2,25 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} = 9,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л .}$$

Пример 2. Рассчитать равновесную концентрацию ионов ртути(II) в растворе комплексного иона тетраиодомеркурата(II) с концентрацией 0,10 моль/л, содержащем избыток калия иодида с концентрацией 0,10 моль/л.

Решение

1. Записывают уравнение реакции диссоциации комплексного иона:



2. Рассчитывают концентрацию ионов ртути(II) в растворе. Равновесная концентрация ионов ртути(II) в растворе в присутствии избытка лиганда рассчитывается по формуле (1.68), которая с учетом уравнения диссоциации комплексного иона ($n = 4$) имеет вид:

$$[\text{Hg}^{2+}] = x = \frac{c([\text{HgI}_4]^{2-})}{d^4 \cdot \beta([\text{HgI}_4]^{2-})}$$

Подставляют данные из условия задачи и значение константы устойчивости комплексного иона (см. предыдущий пример) и получают:

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{0,10}{(0,1)^4 \cdot 6,76 \cdot 10^{29}} = 1,48 \cdot 10^{-27} \text{ моль / л.}$$

Из сравнения полученного результата с ответом предыдущего примера следует, что присутствие в растворе избытка лиганда с концентрацией 0,1 моль/л уменьшает равновесную концентрацию иона-комплексобразователя примерно в 10^{20} раз.

Пример 3. Как изменится равновесная концентрация ионов алюминия в 0,20 моль/л раствора калия тетрагидроксиалюмината при изменении рН раствора от 11 до 13?

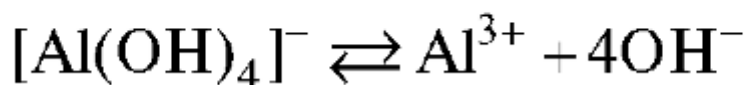
Решение

1. Записывают уравнение реакции диссоциации комплексной соли:



В соответствии со стехиометрией реакции концентрация комплексного иона в растворе равна 0,20 моль/л.

2. Записывают уравнение реакции диссоциации комплексного иона:



3. Рассчитывают равновесную концентрацию ионов алюминия в растворе при рН = 11. Равновесная концентрация ионов алюминия в растворе в присутствии избытка лиганда рассчитывается по формуле (1.68), которая в соответствии с уравнением диссоциации комплексного иона ($n = 4$) имеет вид:

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{c([\text{Al}(\text{OH})_4]^-)}{d^4 \cdot \beta([\text{Al}(\text{OH})_4]^-)}$$

Концентрация гидроксид-ионов в растворе при величине рН = 11 равна $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ моль/л. Определяют константу устойчивости комплексного иона:

$$\lg\beta([\text{Al}(\text{OH})_4]^-) = 33; \beta = 10^{33}.$$

Тогда

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{0,20}{(10^{-3})^4 \cdot 10^{33}} = 2,0 \cdot 10^{-22} \text{ моль / л.}$$

4. Рассчитывают равновесную концентрацию ионов алюминия в растворе при рН = 13. Концентрация гидроксид-ионов в растворе при величине рН = 13 равна $[\text{OH}^-] = 10^{-1}$ моль/л. Тогда

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{0,20}{(10^{-1})^4 \cdot 10^{33}} = 2,0 \cdot 10^{-30} \text{ моль / л.}$$

5. Рассчитывают изменение равновесной концентрации ионов алюминия в растворе. При увеличении рН раствора от 11 до 13 равновесная концентрация ионов алюминия уменьшилась в $2,0 \cdot 10^{-22} / 2,0 \cdot 10^{-30} = 10$ раз.

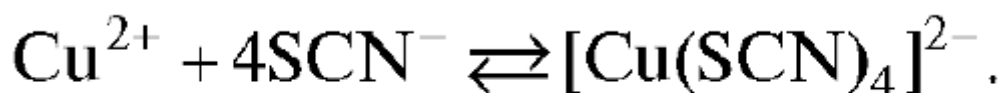
7.4.2. Расчет концентрации ионов комплексообразователя при образовании комплексных соединений в присутствии избытка лиганда

Равновесная концентрация ионов комплексообразователя в присутствии избытка лиганда рассчитывается по формуле (1.70). При этом необходимо знать исходные концентрации этих ионов и лиганда или рассчитать их с учетом стехиометрии реакции комплексообразования.

Пример 4. Рассчитать равновесную концентрацию ионов меди(II) в растворе, полученном при смешивании 20 мл раствора меди(II) сульфата с концентрацией 0,50 моль/л и 30 мл 4,0 моль/л раствора калия тиоцианата, если образуется тетратиоцианатокупрат(II)-ион.

Решение

1. Записывают уравнение реакции образования комплекса:



2. Рассчитывают концентрации ионов в растворе до протекания химической реакции:

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{0,50 \text{ моль / л} \cdot 0,020 \text{ л}}{0,050 \text{ л}} = 0,20 \text{ моль / л},$$

$$c(\text{SCN}^-) = \frac{4,0 \text{ моль / л} \cdot 0,030 \text{ л}}{0,050 \text{ л}} = 2,4 \text{ моль / л}.$$

3. Рассчитывают равновесные концентрации лиганда и комплексного иона в растворе. В соответствии с выражением (1.69) и стехиометрией реакции образования комплексного иона имеем:

$$[\text{SCN}^-] = c(\text{SCN}^-) - 4 \cdot c(\text{Cu}^{2+}) = 2,4 - 4 \cdot 0,20 = 1,6 \text{ моль/л},$$

$$[[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}] = 0,20 \text{ моль/л}.$$

4. Рассчитывают равновесную концентрацию ионов меди(II) в растворе. Концентрацию ионов металла-комплексобразователя в присутствии избытка лиганда рассчитывают по формуле (1.70), которая для данного случая имеет вид:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{c([\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-})}{c^4(\text{SCN}^-) \cdot \beta([\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-})} = \frac{0,20}{(1,6)^4 \cdot 3,3 \cdot 10^6} = 9,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л}.$$

7.4.3. Определение возможности осаждения ионов металла-комплексобразователя при добавлении ионов, образующих с ним малорастворимое соединение

Комплексное соединение в присутствии иона осадителя будет разрушаться вследствие образования осадка, если выполняется условие (1.74).

Равновесная концентрация ионов металла-комплексобразователя рассчитывается на основе знания константы нестойкости комплексного иона и его концентрации в растворе по уравнению (1.67).

Если в растворе комплексного соединения, кроме иона осадителя, присутствует избыток лиганда, то при оценке неравенства (1.74) равновесную концентрацию ионов металла рассчитывают по формуле (1.68) с учетом избыточной концентрации лиганда.

Пример 5. Выпадет ли осадок серебра бромида при добавлении к 0,10 моль/л раствору диаминсеребра(I)хлорида бромид-ионов до концентрации $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л? Разбавление раствора не учитывать.

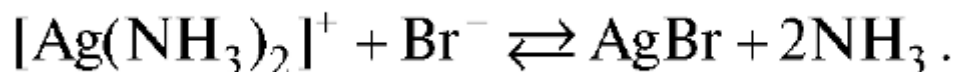
Решение

1. Записывают уравнение реакции диссоциации комплексной соли:



В соответствии с уравнением диссоциации комплексного соединения молярная концентрация комплексного иона в растворе равна $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 0,10$ моль/л.

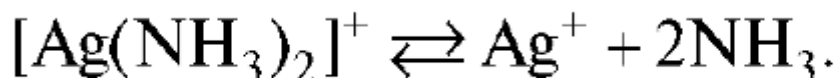
2. Записывают уравнение реакции разрушения комплексного иона с образованием осадка:



Комплексный ион разрушается при выполнении условия (1.74), которое для данной реакции имеет вид:

$$[\text{Ag}^+] \cdot c(\text{Br}^-) > K_s^0(\text{AgBr}).$$

3. Рассчитывают равновесную концентрацию ионов серебра в растворе. Записывают уравнение реакции диссоциации комплексного иона:



Равновесная концентрация ионов серебра в растворе рассчитывается по формуле (1.67), которая для данной реакции ($n=2$) имеет вид:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{2^2 \cdot \beta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}}.$$

Определяют значение константы устойчивости комплексного

иона: $\lg \beta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7,23; \beta = 1,70 \cdot 10^7.$

Тогда

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{0,10}{4 \cdot 1,70 \cdot 10^7}} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л.}$$

4. Оценивают возможность образования осадка серебра бромида в конечном растворе. Подставляют значения произведения растворимости серебра бромида, равновесной концентрации ионов серебра и концентрации бромид-ионов в неравенство, записанное в п. 2 решения данной задачи, и получают:

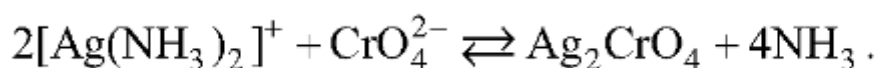
$$1,14 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-4} > 5,3 \cdot 10^{-13}.$$

Вывод: при концентрации бромид-ионов $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ионное произведение больше величины произведения растворимости, неравенство (1.74) выполняется и происходит разрушение комплексного иона вследствие образования осадка серебра бромида.

Пример 6. При какой концентрации хромат-ионов начнется образование осадка серебра хромата в $0,20$ моль/л растворе диамминсеребра(I)хлорида?

Решение

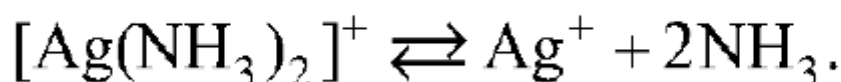
1. Записывают уравнение реакции разрушения комплексного иона с образованием осадка:



Комплексный ион разрушается при выполнении условия (1.74), которое для данной реакции имеет вид:

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) > K_S^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4).$$

2. Рассчитывают равновесную концентрацию ионов серебра в растворе. Записывают уравнение реакции диссоциации комплексного иона:



Равновесная концентрация ионов серебра в растворе рассчитывается по формуле (1.67), которая для данной реакции ($n = 2$) имеет вид:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{2^2 \cdot \beta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}}.$$

Подставляют данные из условия задачи и значение константы устойчивости комплексного иона (см. предыдущий пример) и получают:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{0,20}{4 \cdot 1,70 \cdot 10^7}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л.}$$

3. Рассчитывают концентрацию хромат-ионов, при которой начнется образование осадка. Подставляют значения произведения растворимости серебра хромата и рассчитанной равновесной концентрации ионов серебра в неравенство, записанное в п. 1 решения данной задачи, и получают

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) > \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(1,4 \cdot 10^{-3})^2}, \text{ т.е. } > 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л.}$$

Пример 7. При какой концентрации иодид-ионов начнется образование осадка серебра иодида в 0,020 моль/л растворе калия тритио-сульфатоаргентата в присутствии натрия тиосульфата с концентрацией 0,10 моль/л?

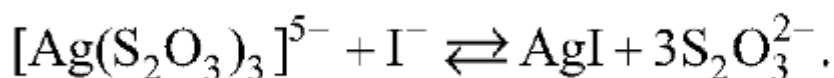
Решение

1. Записывают уравнение реакции диссоциации комплексной соли:



В соответствии со стехиометрией реакции концентрация комплексного иона в растворе равна 0,020 моль/л.

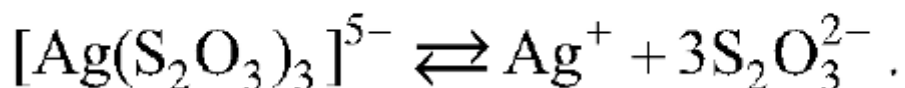
2. Записывают уравнение реакции разрушения комплексного иона с образованием осадка:



Комплексный ион разрушается при выполнении условия (1.74), которое для данной реакции имеет вид:

$$[\text{Ag}^+] \cdot c(\text{I}^-) > K_s^\circ(\text{AgI}).$$

3. Рассчитывают равновесную концентрацию ионов серебра в растворе. Записывают уравнение реакции диссоциации комплексного иона:



Равновесную концентрацию ионов серебра в присутствии избытка лиганда в растворе рассчитывают по формуле (1.68), которая для данной реакции ($n = 3$) имеет вид:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-})}{d^3 \cdot \beta([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-})}$$

Определяют значение константы устойчивости комплексного

иона: $\lg\beta([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}) = 14,15; \beta = 1,4 \cdot 10^{14}$.

Тогда в соответствии с условием задачи имеем:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,020}{(0,10)^3 \cdot 1,4 \cdot 10^{14}} = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ МОЛЬ/Л.}$$

4. Рассчитывают концентрацию иодид-ионов, при которой начнется образование осадка. Подставляют значения произведения растворимости серебра иодида и равновесной концентрации ионов серебра в неравенство, записанное в п. 2 решения данной задачи, и получают:

$$c(\text{I}^-) > \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,4 \cdot 10^{-13}}, \text{ т.е. } > 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ МОЛЬ/Л.}$$

Раздел II. Титриметрический анализ. Условные обозначения

A, X, T - любое вещество, определяемое вещество и титрант соответственно;

$m(A), t(X), m(T)$ - масса любого вещества, определяемого вещества и титранта соответственно, г;

$M(A), M(X), M(T)$ - молярная масса любого вещества, определяемого вещества и титранта соответственно, г/моль;

$n(A), n(X), n(T)$ - количество любого вещества, определяемого вещества и титранта соответственно, моль;

$c(A), c(X), c(T)$ - молярная концентрация в растворе любого вещества, определяемого вещества и титранта соответственно, моль/л;

$M^{(1/\zeta A)}, M^{(1/\zeta X)}, M^{(1/\zeta T)}$ - молярная масса эквивалента любого вещества, определяемого вещества и титранта соответственно, г/моль;

$n^{(1/\zeta A)}, n^{(1/\zeta X)}, n^{(1/\zeta T)}$ - количество вещества эквивалента любого вещества, определяемого вещества и титранта соответственно, моль;

$c^{(1/\zeta A)}, c^{(1/\zeta X)}, c^{(1/\zeta T)}$ - молярная концентрация эквивалента в растворе любого вещества, определяемого вещества и титранта соответственно, моль/л;

$T(A), T(X), T(T)$ - титр любого вещества, определяемого вещества и титранта соответственно, г/мл;

$t(T/X)$ - титриметрический фактор пересчета титранта по определяемому веществу, г/мл;

F - поправочный коэффициент;

$V(A), V(X), V(T)$ - объем раствора любого вещества, определяемого вещества и титранта соответственно, л;

$V_{п}(X)$ - объем аликвотной доли определяемого вещества, равный вместимости пипетки, л;

$V_{к}(X)$ - объем анализируемого раствора определяемого вещества, равный вместимости колбы, л.

1. Способы выражения концентраций, применяемые для расчетов в титриметрическом анализе

1.1. МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВЕЩЕСТВА

Молярная концентрация вещества $c(A)$, моль/л - количество вещества в моль, содержащееся в 1 л раствора:

$$c(A) = \frac{n(A)}{V(A)} = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V(A)}, \quad (2.1)$$

где $n(A) = c(A) \cdot V(A)$ - количество вещества A в моль, растворенное в $V(A)$ л раствора.

1.2. МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭКВИВАЛЕНТА ВЕЩЕСТВА

Молярная концентрация эквивалента вещества $c(\frac{1}{z}A)$, моль/л - количество вещества эквивалента A в моль в 1 л раствора (прежнее название - «нормальность» раствора):

$$c(\frac{1}{z}A) = \frac{n(\frac{1}{z}A)}{V(A)} = \frac{m(A)}{M(\frac{1}{z}A) \cdot V(A)}, \quad (2.2)$$

$$n(\frac{1}{z}A) = c(\frac{1}{z}A) \cdot V(A)$$

где $n(\frac{1}{z}A)$ - количество вещества эквивалента A в моль, растворенное в $V(A)$ л раствора;

$M(\frac{1}{z}A)$ - молярная масса эквивалента вещества A , г/моль; $\frac{1}{z}$

- фактор эквивалентности.

1.3. ТИТР ВЕЩЕСТВА

Титр вещества $T(A)$, г/мл - масса вещества A в г, содержащаяся в 1 мл раствора:

$$T(A) = \frac{m(A)}{1000 \cdot V(A)} = \frac{c(\frac{1}{z}A) \cdot M(\frac{1}{z}A)}{1000}. \quad (2.3)$$

1.4. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ ФАКТОР ПЕРЕСЧЕТА

Титриметрический фактор пересчета $t(T/X)$, г/мл - масса определяемого вещества в г, взаимодействующая с 1 мл титранта:

$$t(T/X) = \frac{T(T) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{M(\frac{1}{z}T)} = \frac{c(\frac{1}{z}T) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000}. \quad (2.4)$$

1.5. ПОПРАВОЧНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Поправочный коэффициент F - величина, показывающая, во сколько раз практические концентрации титранта отличаются от соответствующих «теоретических» значений концентраций, заданных в методике:

$$F = \frac{c(\frac{1}{z}T)_{\text{пр}}}{c(\frac{1}{z}T)_{\text{теор}}} = \frac{T(T)_{\text{пр}}}{T(T)_{\text{теор}}} = \frac{t(T/X)_{\text{пр}}}{t(T/X)_{\text{теор}}}. \quad (2.5)$$

2. Вычисление молярной массы эквивалента вещества в реакциях, применяемых в титриметрическом анализе

Эквивалентом называется реальная или условная частица, которая может присоединять или отдавать один ион водорода H^+ (или быть другим образом эквивалентной ему в кислотно-основных реакциях) либо присоединять или отдавать один электрон в окислительно-восстановительных реакциях.

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(A)$ - число, обозначающее, какую долю эквивалент составляет от реальной частицы вещества A . Фактор эквивалентности рассчитывается на основании стехиометрии данной реакции:

$$f_{\text{ЭКВ}}(A) = \frac{1}{z},$$

где z - число протонов, отдаваемых или присоединяемых одной реагирующей частицей (молекулой или ионом) в реакции, или число электронов, отдаваемых или принимаемых одной реагирующей частицей (молекулой или ионом) в полуреакции окисления или восстановления.

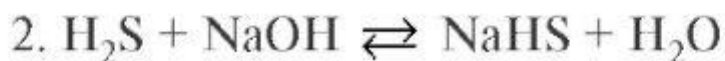
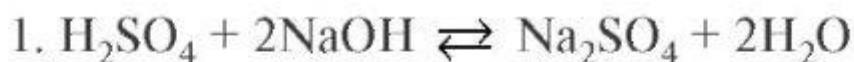
Фактор эквивалентности является безразмерной величиной.

Молярная масса эквивалента вещества - масса одного моль эквивалента вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества, г/моль. Она может быть рассчитана по формуле:

$$M\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{1}{z} \cdot M(A) \quad (2.6)$$

или для ряда веществ определена по табл. 4 Справочника.

Пример 1. Рассчитать молярные массы эквивалента серной и сероводородной кислот в реакциях:



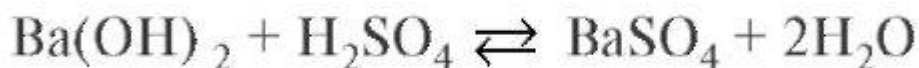
Решение

1. Одна молекула серной кислоты является донором двух протонов в реакции, поэтому $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$. И поэтому в соответствии с (2.6) имеем:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49,04 \text{ г/моль.}$$

2. Одна молекула сероводородной кислоты является донором одного протона в реакции, поэтому $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1$. Молярная масса эквивалента сероводорода в данной реакции равна его молярной массе 34,08 г/моль.

Пример 2. Рассчитать молярную массу эквивалента бария гидроксида в



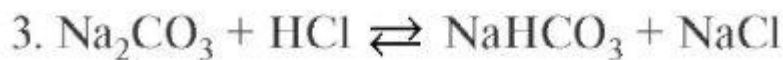
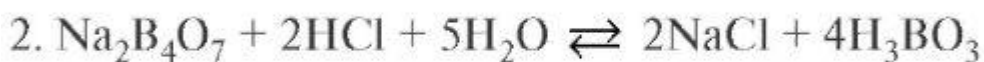
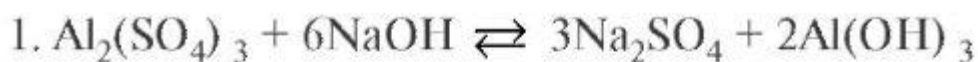
реакции:

Решение

Одна молекула бария гидроксида в реакции является акцептором двух ионов водорода, поэтому $f_{\text{экв}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 1/2$. В соответствии с (2.6) имеем:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2\right) = \left(\frac{1}{2} \cdot M(\text{Ba}(\text{OH})_2)\right) = 85,67 \text{ г/моль.}$$

Пример 3. Рассчитать молярную массу эквивалента соли в



реакциях:

Решение

1. Одна молекула алюминия сульфата реагирует с шестью гидроксид-ионами и, следовательно, эквивалентна шести ионам водорода, поэтому

$$f_{\text{экв}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6$$

и $M\left(\frac{1}{6}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\right) = \frac{1}{6} \cdot M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 57,02 \text{ г/моль.}$

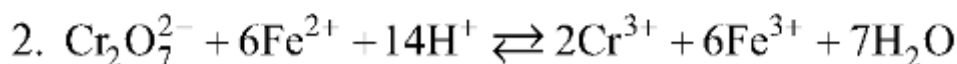
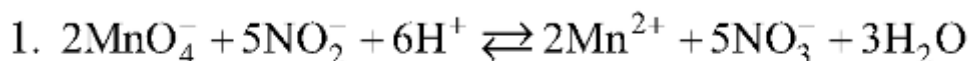
2. Одна молекула натрия тетрабората реагирует с двумя ионами водорода, поэтому

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2$$

и $M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2 \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 100,6 \text{ г/моль.}$

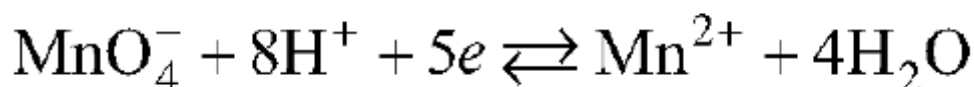
3. Одна молекула натрия карбоната реагирует с одним ионом водорода, поэтому $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$. Молярная масса эквивалента натрия карбоната в этой реакции равна его молярной массе 106,0 г/моль.

Пример 4. Рассчитать молярную массу эквивалента окислителя в реакциях:



Решение

1. В соответствии с уравнением полуреакции восстановления

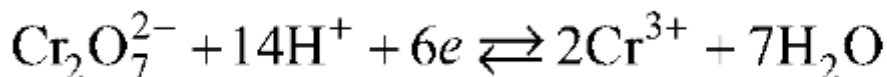


одна молекула калия перманганата принимает пять электронов, поэтому

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$$

и $M(1/5 \text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot M(\text{KMnO}_4) = 31,61 \text{ г/моль.}$

2. В соответствии с уравнением полуреакции восстановления

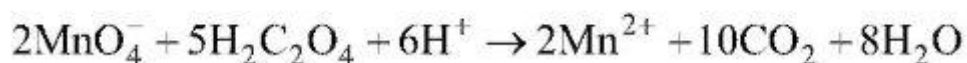
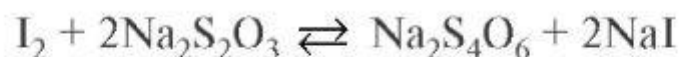


одна молекула калия дихромата принимает шесть электронов, поэтому

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

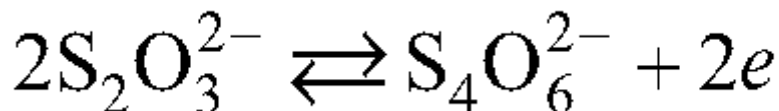
и $M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49,03 \text{ г/моль.}$

Пример 5. Рассчитать молярные массы эквивалента восстановителей в реакциях:



Решение

1. В соответствии с уравнением полуреакции окисления



одна молекула натрия тиосульфата отдает один электрон, поэтому $f_{\text{эКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$, и молярная масса эквивалента натрия тиосульфата равна его молярной массе 158,1 г/моль.

2. В соответствии с уравнением полуреакции окисления



одна молекула щавелевой кислоты отдает два электрона, поэтому и

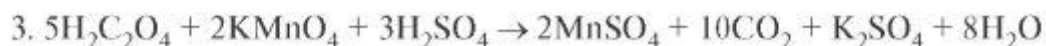
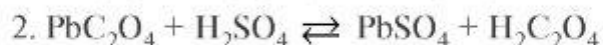
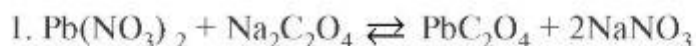
$$f_{\text{эКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$$

$$M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 45,02 \text{ г/моль.}$$

Пример 6. Чему равна молярная масса эквивалента ионов свинца, если эти ионы сначала осаждаются из раствора свинца нитрата избытком натрия оксалата, затем полученный осадок отделяется от раствора, обрабатывается серной кислотой и образовавшаяся щавелевая кислота количественно реагирует с калия перманганатом?

Решение

В системе протекают следующие реакции:



Одна молекула щавелевой кислоты отдает в реакции (3) два электрона, поэтому содержит два эквивалента. Одна молекула свинца оксалата эквивалентна в реакции (2) одной молекуле щавелевой кислоты и, следовательно, также содержит два эквивалента. Одна молекула свинца

оксалата эквивалентна в реакции (I) одному иону свинца(II), и поэтому ион свинца(II) также содержит два эквивалента. Следовательно,

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Pb}^{2+}) = 1/2$$

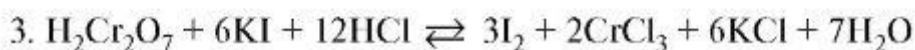
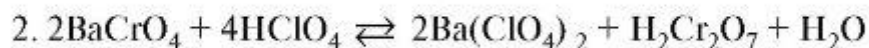
$$M(1/2 \text{Pb}^{2+}) = 1/2 \cdot M(\text{Pb}^{2+}) = 103,6 \text{ г/моль.}$$

и

Пример 7. Чему равна молярная масса эквивалента ионов бария, если сначала они осаждаются избытком калия дихромата, затем полученный осадок растворяется в хлорной кислоте и выделившаяся кислота количественно реагирует с калия иодидом?

Решение

В системе протекают следующие реакции:



Одна молекула дихромовой кислоты принимает в реакции (3) шесть электронов и поэтому содержит шесть эквивалентов. Одна молекула дихромовой кислоты эквивалентна в реакции (2) двум молекулам бария хромата, и, следовательно, две молекулы бария хромата также содержат шесть эквивалентов, а одна молекула - три эквивалента. Одна молекула бария хромата эквивалентна в реакции (I) одному иону бария, поэтому ион бария также содержит три эквивалента, следовательно,

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Ba}^{2+}) = 1/3$$

$$M(1/3 \text{Ba}^{2+}) = 1/3 \cdot M(\text{Ba}^{2+}) = 45,78 \text{ г/моль.}$$

и

3. Приготовление заданного объема раствора по навеске с точно известной массой

3.1. РАСЧЕТ МАССЫ НАВЕСКИ

Масса навески стандартного вещества А, необходимая для приготовления заданного объема раствора с известной концентрацией, рассчитывается из выражений (2.1) и (2.2). Она равна:

$$m(A) = c(A) \cdot M(A) \cdot V(A), \quad (2.7)$$

если используется молярная концентрация вещества в растворе, и

$$m(A) = c\left(\frac{1}{z} A\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} A\right) \cdot V(A), \quad (2.8)$$

если используется молярная концентрация эквивалента вещества А в растворе.

Пример 1. Какую массу навески комплексона III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) необходимо растворить в воде для получения 200,0 мл раствора с молярной концентрацией комплексона III 0,05000 моль/л?

Решение

В соответствии с выражением (2.7) имеем:

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \\ &= 0,05000 \text{ моль/л} \cdot 372,2 \text{ г/моль} \cdot 200,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 3,722 \text{ г}. \end{aligned}$$

Пример 2. Какую массу навески калия бромата необходимо взять для приготовления 200,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,1000 моль/л?

Решение

В соответствии с выражением (2.8) имеем:

$$\begin{aligned} m(\text{KBrO}_3) &= c\left(\frac{1}{6} \text{KBrO}_3\right) \cdot M\left(\frac{1}{6} \text{KBrO}_3\right) \cdot V(\text{KBrO}_3) = \\ &= 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 27,83 \text{ г / моль} \cdot 200,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0,5566 \text{ г}. \end{aligned}$$

3.2. РАСЧЕТ ТОЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИГОТОВЛЕННОГО РАСТВОРА

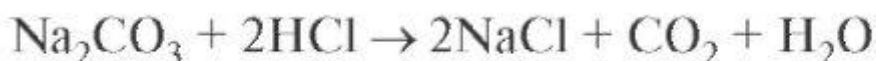
Точные значения концентрации приготовленного раствора титранта можно рассчитать на основании соотношений (2.1) -(2.4):

$$c(T) = \frac{m(T)}{M(T) \cdot V(T)} \quad (2.9)$$

$$c(\frac{1}{z}T) = \frac{m(T)}{M(\frac{1}{z}T) \cdot V(T)} \quad (2.10)$$

$$T(T) = \frac{c(\frac{1}{z}T) \cdot M(\frac{1}{z}T)}{1000} \quad (2.11)$$

Пример 1. Навеску натрия карбоната массой 1,000 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. Определить молярную концентрацию эквивалента натрия карбоната в растворе и его титриметрический фактор пересчета по хлороводородной кислоте, если при титровании протекает реакция:



Решение

1. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента натрия карбоната в растворе.

Из уравнения реакции следует, что

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$$

и
$$M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,99 \text{ г/моль.}$$

Из соотношения (2.10) имеем:

$$\begin{aligned} c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \\ &= \frac{1,000 \text{ г}}{52,99 \text{ г/моль} \cdot 250,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,07549 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

2. Рассчитывают титриметрический фактор пересчета раствора натрия карбоната по хлороводородной кислоте. В соответствии с выражением (2.4) имеем:

$$t(\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{HCl}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{HCl})}{1000} =$$
$$= \frac{0,07549 \text{ моль/л} \cdot 36,46 \text{ г/моль}}{1000 \text{ мл/л}} = 0,002752 \text{ г/мл.}$$

4. Приготовление раствора методом разбавления более концентрированного раствора с известной концентрацией

При разбавлении раствора водой количество вещества А или количество вещества эквивалента А не меняется, поэтому в соответствии с выражениями (2.1) и (2.2) можно записать:

$$n_1(A) = n_2(A) \text{ и } c_1(A) \cdot V_1(A) = c_2(A) \cdot V_2(A) \quad (2.12)$$

$$n_1(\frac{1}{z}A) = n_2(\frac{1}{z}A) \text{ и } c_1(\frac{1}{z}A) \cdot V_1(A) = c_2(\frac{1}{z}A) \cdot V_2(A), \quad (2.13)$$

где индексы 1 и 2 относятся к растворам до и после разбавления соответственно.

Пример 1. Приготовить 500,0 мл раствора комплексона III с молярной концентрацией 0,0250 моль/л из раствора комплексона III с молярной концентрацией 0,100 моль/л.

Решение

В соответствии с выражением (2.12) можно

записать: $c_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = c_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}).$

Отсюда следует

$$V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \frac{0,0250 \text{ моль/л} \cdot 500 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{0,100 \text{ моль/л}} = 125 \cdot 10^{-3} \text{ л.}$$

Ответ: надо отмерить 125 мл исходного раствора комплексона III с концентрацией 0,100 моль/л и разбавить его водой до 500 мл.

Пример 2. Приготовить 500,0 мл раствора серной кислоты с приблизительной молярной концентрацией эквивалента 0,10 моль/л из раствора с плотностью 1,835 г/мл.

Решение

1. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента исходного раствора серной кислоты. По табл. 17 Справочника по величине плотности находят молярную концентрацию исходного раствора $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 17,91$ моль/л. Разделив соотношение (2.2) на соотношение (2.1) с учетом соотношения (2.6), получим:

$$\frac{C(\frac{1}{z}A)}{C(A)} = \frac{M(A)}{M(\frac{1}{z}A)} = \frac{z \cdot M(A)}{1 \cdot M(A)} = z.$$

Отсюда молярная концентрация эквивалента серной кислоты в растворе равна:

$$C(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 2 \cdot C(H_2SO_4) = 2 \cdot 17,91 \text{ моль/л} = 35,82 \text{ моль/л}.$$

2. Рассчитывают объем исходного раствора серной кислоты. В соответствии с выражением (2.13) можно записать:

$$C_1(\frac{1}{2}H_2SO_4) \cdot V_1(H_2SO_4) = C_2(\frac{1}{2}H_2SO_4) \cdot V_2(H_2SO_4).$$

Отсюда

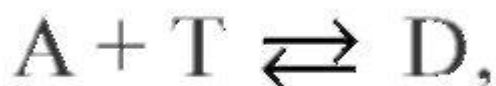
$$V_1(H_2SO_4) = \frac{0,10 \text{ моль/л} \cdot 500 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{35,82 \text{ моль/л}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ л}.$$

Ответ: Надо отмерить 1,4 мл исходного раствора серной кислоты и разбавить его водой до 500 мл.

5. Расчет концентрации титранта при его стандартизации

5.1. МЕТОД ОТДЕЛЬНЫХ НАВЕСОК

Навеска стандартного вещества массой $m(A)$ растворяется в воде, и полученный раствор титруется раствором титранта объемом $V(T)$. В растворе протекает реакция:



где D - соответствующий продукт реакции. В этом случае закон эквивалентов имеет вид:

$$n\left(\frac{1}{z}A\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right),$$

который с учетом соотношения (2.2) можно записать в виде:

$$n\left(\frac{1}{z}A\right) = m(A) / M\left(\frac{1}{z}A\right)$$

$$\frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z}A\right)} = c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T).$$

Отсюда получают выражение для расчета молярной концентрации эквивалента титранта по результатам титрования навески стандартного

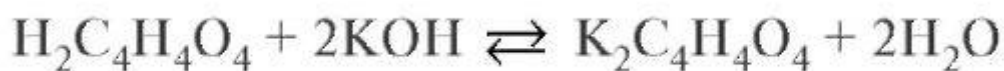
$$c\left(\frac{1}{z}T\right) = \frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z}A\right) \cdot V(T)}. \quad (2.14)$$

вещества:

Пример. На титрование навески янтарной кислоты массой 0,1560 г израсходовано 26,00 мл раствора калия гидроксида. Определить молярную концентрацию и титр раствора калия гидроксида.

Решение

1. Рассчитывают молярную концентрацию раствора калия гидроксида. Из уравнения реакции, протекающей при титровании



следует, что фактор эквивалентности янтарной кислоты в этой реакции равен $1/2$ и $M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 1/2 \cdot M(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 59,05$ г/моль.

Тогда в соответствии с выражением (2.14) можно записать:

$$\begin{aligned} c(\text{KOH}) &= \frac{m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot V(\text{KOH})} = \\ &= \frac{0,1560 \text{ г}}{59,05 \text{ г/моль} \cdot 26,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,1016 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

2. Рассчитывают титр раствора калия гидроксида. Из соотношения (2.3)

$$\begin{aligned} T(\text{KOH}) &= \frac{c(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH})}{1000} = \\ &= \frac{0,1016 \text{ моль/л} \cdot 56,11 \text{ г/моль}}{1000 \text{ мл/л}} = 0,005701 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

следует:

5.2. МЕТОД ПИПЕТИРОВАНИЯ

Известный объем стандартного раствора $V_{\text{п}}(\text{A})$ с

$$c\left(\frac{1}{z}\text{A}\right)$$

концентрацией титруется раствором титранта объемом $V(\text{T})$. В этом случае для протекающей реакции:



закон эквивалентов имеет вид:

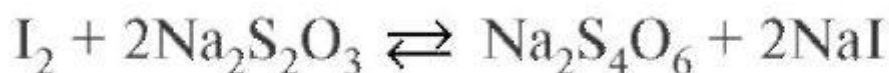
$$n\left(\frac{1}{z}\text{A}\right) = n\left(\frac{1}{z}\text{T}\right) \text{ и } c\left(\frac{1}{z}\text{A}\right) \cdot V_{\text{п}}(\text{A}) = c\left(\frac{1}{z}\text{T}\right) \cdot V(\text{T}). \quad (2.15)$$

Отсюда получают выражение для расчета молярной концентрации эквивалента титранта по результатам титрования:

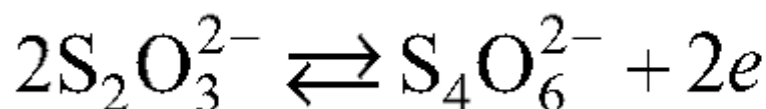
$$c(\frac{1}{z}T) = \frac{c(\frac{1}{z}A) \cdot V_{\Pi}(A)}{V(T)}. \quad (2.16)$$

Пример. На титрование 30,0 мл раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/л израсходовано 12,0 мл раствора натрия тиосульфата. Определить молярную концентрацию раствора натрия тиосульфата. *Решение*

1. Рассчитывают фактор эквивалентности натрия тиосульфата. Уравнение реакции, протекающей при титровании, имеет вид:



В соответствии с полуреакцией окисления



фактор эквивалентности натрия тиосульфата равен 1.

2. Рассчитывают молярную концентрацию раствора натрия тиосульфата. Закон эквивалентов для данной реакции имеет вид:

$$c(\frac{1}{2}I_2) \cdot V_{\Pi}(I_2) = c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3).$$

Отсюда концентрация раствора натрия тиосульфата (2.16) равна:

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{c(\frac{1}{2}I_2) \cdot V_{\Pi}(I_2)}{V(Na_2S_2O_3)} = \frac{0,100 \text{ моль / л} \cdot 30,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{12,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,250 \text{ моль / л}.$$

6. Расчет массы определяемого вещества в анализируемом растворе

6.1. ПРЯМОЕ ТИТРОВАНИЕ

Определяемое вещество в анализируемом растворе титруется непосредственно титрантом.

6.1.1. Использование молярной концентрации эквивалента титранта

Титрование образца

Образец определяемого вещества (в отличие от навески имеет примесь) массой $m'(X)$ растворяется в воде, и полученный раствор титруется раствором титранта объемом $V(T)$.

Закон эквивалентов в этом случае имеет вид:

$$n(\frac{1}{z}X) = n(\frac{1}{z}T) \text{ и } \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z}X)} = c(\frac{1}{z}T) \cdot V(T). \quad (2.17)$$

Отсюда масса определяемого вещества в образце

$$m(X) = c(\frac{1}{z}T) \cdot V(T) \cdot M(\frac{1}{z}X). \quad (2.18)$$

равна:

Массовая доля вещества X в образце массой $m'(X)$ равна:

$$w\%(X) = \frac{m(X)}{m'(X)} \cdot 100\% = \frac{c(\frac{1}{z}T) \cdot V(T) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{m'(X)} \cdot 100\%. \quad (2.19)$$

Пример. Образец натрия хлорида массой 0,1200 г растворили в воде. На титрование полученного раствора было израсходовано 20,00 мл раствора серебра нитрата с концентрацией 0,1000 моль/л. Определить массовую долю натрия хлорида в образце.

Решение

Массовую долю натрия хлорида в образце рассчитываем по формуле (2.19):

$$\begin{aligned} w\%(NaCl) &= \frac{C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot M(NaCl)}{m'(NaCl)} \cdot 100\% = \\ &= \frac{0,1000 \text{ моль / л} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 58,44 \text{ г / моль}}{0,1200 \text{ г}} \cdot 100\% = 97,40\%. \end{aligned}$$

Титрование аликвотной доли анализируемого раствора

При титровании аликвотной доли раствора определяемого вещества $V_{\Pi}(X)$ титрантом закон эквивалентов имеет вид:

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right) \text{ и } c\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_{\Pi}(X) = c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T). \quad (2.20)$$

Отсюда молярная концентрация эквивалента определяемого вещества, рассчитанная по результатам титрования, равна:

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T)}{V_{\Pi}(X)}.$$

Подставляют полученное выражение в уравнение (2.2) и получают формулу для расчета массы определяемого вещества в колбе объемом $V_k(X)$ по результатам прямого титрования:

$$m(X) = c\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_k(X) = \frac{c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T)}{V_{\Pi}(X)} \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_k(X). \quad (2.21)$$

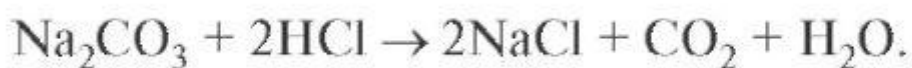
Если при титровании часть титранта расходуется на реакцию с индикатором, то проводят «холостой опыт» и определяют объем титранта $V(T)$, израсходованный на титрование индикатора. При расчетах этот объем вычитается из объема титранта, пошедшего на титрование раствора определяемого вещества. Такая поправка вносится при проведении «холостого опыта» во все расчетные формулы, применяемые в титриметрическом анализе. Например, в случае титрования аликвотной доли формула (2.21) для расчета массы определяемого вещества с учетом «холостого опыта» будет иметь вид:

$$m(X) = \frac{c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot [V(T) - V'(T)]}{V_{\Pi}(X)} \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_k(X). \quad (2.22)$$

Пример 1. Определить массу натрия карбоната в 250,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл этого раствора с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 20,20 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1010 моль/л.

Решение

1. Определяют молярную массу эквивалента натрия карбоната. При титровании раствора натрия карбоната хлороводородной кислотой с индикатором метиловым оранжевым в растворе идет реакция:



Из уравнения реакции следует, что фактор эквивалентности натрия карбоната равен 1/2 и $M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,99$ г/моль.

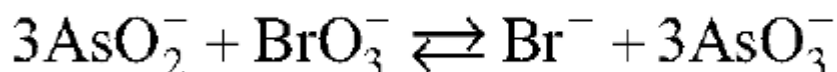
2. Определяют массу натрия карбоната в анализируемом растворе. В соответствии с выражением (2.21) можно записать:

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V_{\text{п}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{к}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= \frac{0,1010 \text{ моль / л} \cdot 20,20 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{25,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}} \cdot 52,99 \text{ г / моль} \cdot 0,2500 \text{ л} = 1,081 \text{ г}. \end{aligned}$$

Пример 2. Рассчитать массу мышьяка в растворе натрия арсенита, если на титрование этого раствора с индикатором метиловым красным израсходовано 20,05 мл раствора калия бромата с молярной концентрацией эквивалента 0,1050 моль/л, а в «холостом опыте» израсходовано 0,20 мл титранта.

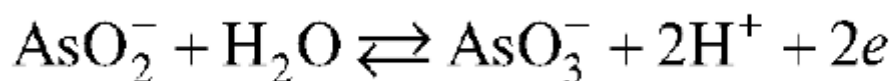
Решение

1. Определяют молярную массу эквивалента мышьяка. Титрование натрия арсенита раствором калия бромата идет в соответствии с уравнением



реакции:

Из уравнения полуреакции окисления арсенит-ионов



следует, что фактор эквивалентности мышьяка равен 1/2 и

$$M(1/2\text{As}) = 1/2 \cdot M(\text{As}) = 37,46 \text{ г / моль}.$$

2. Рассчитывают массу мышьяка. В соответствии с формулой (2.18) и с учетом результатов «холостого опыта» можно записать:

$$\begin{aligned} m(\text{As}) &= c(1/6\text{KBrO}_3) \cdot [V(\text{KBrO}_3) - V'(\text{KBrO}_3)] \cdot M(1/2\text{As}) = \\ &= 0,1050 \text{ моль / л} \cdot (20,05 - 0,20) \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 37,46 \text{ г / моль} = 0,07808 \text{ г}. \end{aligned}$$

6.1.2. Использование титриметрического фактора пересчета

При выполнении массовых анализов удобно рассчитывать массу определяемого вещества, используя титриметрический фактор пересчета титранта (титр по определяемому веществу) $t(T/X)$, выражаемый в г/мл.

Имеем анализируемый раствор объемом $V_k(X)$. На титрование аликвотной доли $V_n(X)$ раствора определяемого вещества израсходован объем титранта $V(T)$ с титриметрическим фактором пересчета $t(T/X)$. Тогда масса определяемого вещества в аликвотной доле равна:

$$m(X) = t(T/X) \times V(T) \times 10^3, \quad (2.23)$$

а во всем анализируемом объеме $V_k(X)$ равна:

$$m(X) = t(T/X) \cdot V(T) \cdot 10^3 \cdot \frac{V_k(X)}{V_n(X)}. \quad (2.24)$$

В последней формуле объем титранта должен быть в миллилитрах, поэтому $V(T)$, который выражается в литрах, необходимо помножить на 10^3 мл/л.

Пример 1. Чему равен титриметрический фактор пересчета раствора калия перманганата по натрия оксалату, если на титрование навески натрия оксалата массой 0,1206 г в кислой среде пошло 18,00 мл раствора титранта?

Решение

Титриметрический фактор пересчета раствора калия перманганата по натрия оксалату определяют из соотношения (2.23):

$$\begin{aligned} t(\text{KMnO}_4 / \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4) \cdot 10^3} = \\ &= \frac{0,1206 \text{ г}}{18,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 10^3 \text{ мл/л}} = 0,0067 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

Пример 2. Определить массу железа в 200,0 мл раствора железа(II) хлорида, если на титрование 20,00 мл этого раствора израсходовано 25,00 мл раствора калия дихромата, имеющего титриметрический фактор пересчета по железу 0,005585 г/мл.

Решение

Массу железа в растворе определяют из соотношения (2.24), которое в данном случае имеет вид:

$$m(\text{Fe}) = t(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{Fe}) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 10^3 \cdot \frac{V_{\text{k}}(\text{FeCl}_2)}{V_{\text{n}}(\text{FeCl}_2)} =$$

$$= 0,005585 \text{ г / мл} \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 10^3 \text{ мл / л} \cdot \frac{200,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 1,396 \text{ г.}$$

6.1.3. Использование поправочного коэффициента титранта

В фармацевтической технологической документации используются теоретический фактор пересчета титранта по определяемому веществу или теоретическая молярная концентрация эквивалента титранта. Поправочный коэффициент F показывает, во сколько раз эти величины отличаются от соответствующих практических характеристик титранта, используемого в анализе. Например, методика предусматривает использование титранта с теоретической молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л, а реально в анализе используется титрант с практической молярной концентрацией эквивалента 0,1027 моль/л. Поправочный коэффициент титранта в соответствии с вышеприведенной формулой (2.5) равен $F_{0.1} = 1,027$.

При расчетах с использованием поправочного коэффициента во все формулы, в которых присутствуют практические значения концентраций

титранта $c(\frac{1}{z}T)$ и $t(T/X)$, в соответствии с формулой (2.5) подставляются

соответственно

$c(\frac{1}{z}T)_{\text{теор}} \cdot F$ и $t(T/X)_{\text{теор}} \cdot F$. Например, соотношения (2.24) и (2.21) в этом случае принимают вид:

$$m(X) = t(T/X)_{\text{теор}} \cdot F \cdot V(T) \cdot 10^3 \cdot \frac{V_{\text{k}}(X)}{V_{\text{n}}(X)}, \quad (2.25)$$

$$m(X) = \frac{c(\frac{1}{z}T)_{\text{теор}} \cdot F \cdot V(T)}{V_{\text{n}}(X)} \cdot M(\frac{1}{z}X) \cdot V_{\text{k}}(X). \quad (2.26)$$

Пример 1. На титрование навески натрия хлорида массой 0,1535 г израсходовано 21,52 мл раствора титранта серебра нитрата. Определить поправочный коэффициент титранта $F_{0.1}$.

Решение

1. Определяют теоретический титриметрический фактор пересчета титранта по определяемому веществу. Из соотношения (2.4) имеем:

$$t(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl})_{\text{теор}} = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{NaCl})}{1000} =$$

$$= \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 58,44 \text{ г/моль}}{1000 \text{ мл/л}} = 5,844 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$$

2. Определяют практический титриметрический фактор пересчета. Из соотношения (2.23) имеем:

$$t(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl})_{\text{пр}} = \frac{m(\text{NaCl})}{V(\text{T}) \cdot 10^3} =$$

$$= \frac{0,1535 \text{ г}}{21,52 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 10^3 \text{ мл/л}} = 7,133 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$$

3. Определяют поправочный коэффициент титранта. Из соотношения (2.5) имеем:

$$F = \frac{t(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl})_{\text{пр}}}{t(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl})_{\text{теор}}} = \frac{7,133 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}}{5,844 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}} = 1,221.$$

Пример 2. На титрование 10,00 мл раствора натрия хлорида израсходовано 8,20 мл раствора серебра нитрата с концентрацией 0,1000 моль/л ($F_{0,1}=1,105$). Рассчитать массу натрия хлорида в объеме 200,0 мл анализируемого раствора.

Решение

Масса натрия хлорида в анализируемом растворе с использованием данных из предыдущей задачи определяется по соотношению (2.25), которое в этом случае имеет вид:

$$m(\text{NaCl}) = t(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl})_{\text{теор}} \cdot F_{0,1} \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot 10^3 \cdot \frac{V_{\text{k}}(\text{NaCl})}{V_{\text{и}}(\text{NaCl})} =$$

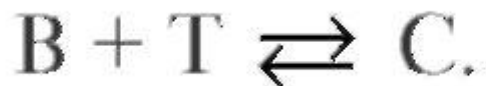
$$= 5,844 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл} \cdot 1,105 \cdot 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 10^3 \text{ мл/л} \cdot \frac{200,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{10,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 1,059 \text{ г.}$$

6.2. ЗАМЕСТИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

К определяемому веществу добавляется заведомый избыток реагента А и выделяется заместитель В в количестве, эквивалентном определяемому веществу:



Заместитель В титруется подходящим титрантом:



И поэтому закон эквивалентов для заместительного титрования имеет вид:

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}B\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right).$$

Отсюда с использованием соотношения (2.2) получают выражение:

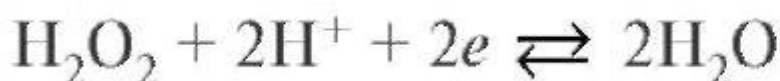
$$c\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_{\Pi}(X) = c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T).$$

Следовательно, закон эквивалентов для заместительного титрования имеет такой же вид, как и для прямого титрования (2.20). И поэтому все расчеты массы определяемого вещества в анализируемой задаче проводят по формулам, выведенным ранее для прямого титрования (2.21)-(2.26).

Пример 1. 10,00 мл раствора водорода пероксида разбавили водой до 200,0 мл в мерной колбе. К 20,00 мл полученного раствора прибавили избыток калия иодида и 20 мл 2 моль/л раствора серной кислоты. На титрование выделившегося иода пошло 15,65 мл раствора натрия тиосульфата с концентрацией 0,1000 моль/л, имеющего $F_{01} = 0,9800$. Определить массу водорода пероксида в исходном растворе.

Решение

1. Рассчитывают молярную массу эквивалента водорода пероксида. Водорода пероксид в данной задаче выступает как окислитель в кислой среде. Из уравнения полуреакции восстановления



следует, что фактор эквивалентности водорода пероксида равен 1/2 и

$$M\left(\frac{1}{2}H_2O_2\right) = \frac{1}{2} \cdot M(H_2O_2) = 17,01 \text{ г / моль}.$$

2. Рассчитывают массу водорода пероксида в растворе. Из соотношения (2.26), которое для данного титрования имеет вид

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot F_{0,1} \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_{\text{н}}(\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}_2),$$

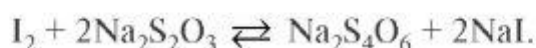
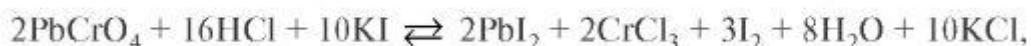
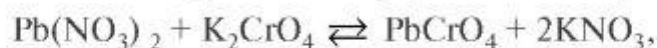
масса водорода пероксида равна:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}_2) &= \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 0,98 \cdot 15,65 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{20,00 \cdot 10^{-3}} \times 17,01 \text{ г/моль} \cdot 0,2000 \text{ л} = \\ &= 0,2609 \text{ г.} \end{aligned}$$

Пример 2. Образец массой 4,0000 г, содержащий свинец, растворили в кислоте, ионы свинца(II) осадил в виде свинца хромата. Полученный осадок обработали избытком хлороводородной кислоты и добавили избыток калия иодида. На титрование выделившегося иода израсходовано 20,00 мл раствора натрия тиосульфата с концентрацией 0,05000 моль/л. Рассчитать массовую долю свинца в образце.

Решение

1. Рассчитывают молярную массу эквивалента свинца. При проведении анализа протекают следующие реакции:



Одна молекула иода в четвертой реакции принимает два электрона и содержит два эквивалента, а три молекулы иода соответственно содержат шесть эквивалентов. Две молекулы свинца хромата в третьей реакции эквивалентны трем молекулам иода и также содержат шесть эквивалентов, т.е. одна молекула свинца хромата содержит три эквивалента. Один атом свинца эквивалентен в первой и второй реакциях одной молекуле свинца хромата и поэтому содержит три эквивалента. Следовательно, фактор эквивалентности свинца равен $1/3$ и

$$M(\frac{1}{3}\text{Pb}) = \frac{1}{3} \cdot M(\text{Pb}) = 69,07 \text{ г/моль}.$$

2. Рассчитывают массовую долю свинца в образце. В соответствии с формулой (2.19) можно записать:

$$w\%(\text{Pb}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\frac{1}{3}\text{Pb})}{m'(\text{Pb})} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{0,05000 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 69,07 \text{ г/моль}}{4,000 \text{ г}} \cdot 100\% = 1,727\%.$$

6.3. ОБРАТНОЕ ТИТРОВАНИЕ

6.3.1. Титрование аликвотной доли анализируемого раствора

К аликвотной доле определяемого вещества $V(X)$ добавляют известный избыток первого титранта $V(T_1)$:



Затем избыток непрореагировавшего первого титранта оттитровывают вторым титрантом T_2 , при этом расходуется объем $V(T_2)$:



Закон эквивалентов в данном случае можно записать в виде:

$$n(\frac{1}{z}T_1) = n(\frac{1}{z}X) + n(\frac{1}{z}T_2)$$

и

$$c(\frac{1}{z}T_1) \cdot V(T_1) = c(\frac{1}{z}X) \cdot V_{\text{п}}(X) + c(\frac{1}{z}T_2) \cdot V(T_2).$$

Отсюда рассчитывают молярную концентрацию эквивалента X :

$$c(\frac{1}{z}X) = \frac{c(\frac{1}{z}T_1) \cdot V(T_1) - c(\frac{1}{z}T_2) \cdot V(T_2)}{V_{\text{п}}(X)}. \quad (2.27)$$

Подставляют полученное выражение в уравнение (2.2) и получают формулу для расчета массы определяемого вещества в объеме колбы по результатам обратного титрования:

$$m(X) = c(\frac{1}{z}X) \cdot M(\frac{1}{z}X) \cdot V_{\text{к}}(X) =$$

$$= \frac{c(\frac{1}{z}T_1) \cdot V(T_1) - c(\frac{1}{z}T_2) \cdot V(T_2)}{V_{\text{п}}(X)} \cdot M(\frac{1}{z}X) \cdot V_{\text{к}}(X). \quad (2.28)$$

Если вещества X и T_1 , а также титранты T_1 и T_2 реагируют в мольном соотношении 1:1, то выражение (2.28) принимает вид:

$$m(X) = \frac{c(T_2) \cdot V(T_1) - c(T_2) \cdot V(T_2)}{V_{\text{п}}(X)} \cdot M(X) \cdot V_k(X). \quad (2.29)$$

6.3.2. Титрование образца

Образец определяемого вещества $m'(X)$ растворяется в воде и к полученному раствору добавляется известный избыток титранта $V(T_1)$. Затем избыток непрореагировавшего титранта T_1 оттитровывают титрантом T_2 , при этом расходуется объем $V(T_2)$.

Схема протекающих реакций такая же, как и при титровании аликвотной доли (см. п. 6.3.1). Закон эквивалентов для обратного титрования имеет вид:

$$n\left(\frac{1}{z} T_1\right) = n\left(\frac{1}{z} X\right) + n\left(\frac{1}{z} T_2\right),$$

который в данном случае можно переписать следующим образом:

$$c\left(\frac{1}{z} T_1\right) \cdot V(T_1) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z} X\right)} + c\left(\frac{1}{z} T_2\right) \cdot V(T_2)$$

Отсюда масса определяемого вещества в образце

$$m(X) = \left[c\left(\frac{1}{z} T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{z} T_2\right) \cdot V(T_2) \right] \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right) \quad (2.30)$$

равна:

и

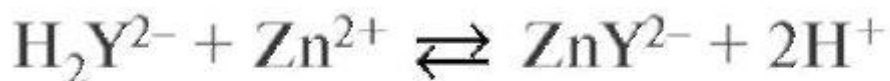
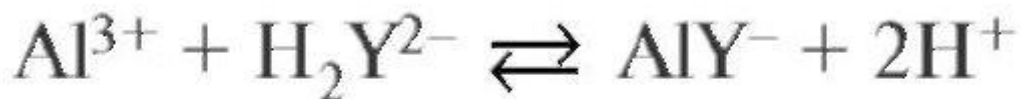
можно рассчитать массовую долю определяемого вещества в образце:

$$w\%(X) = \frac{c\left(\frac{1}{z} T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{z} T_2\right) \cdot V(T_2)}{m'(X)} \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot 100\%. \quad (2.31)$$

Пример 1. Образец алюминия хлорида массой 4,000 г растворили в воде и раствор разбавили водой до 250,0 мл в мерной колбе. К 20,00 мл полученного раствора прибавили 30,00 мл 0,1050 моль/л раствора комплексона III. На титрование избытка комплексона III израсходовано 9,50 мл 0,1105 моль/л раствора цинка сульфата. Определить массовую долю алюминия в образце в процентах.

Решение

В процессе титрования в растворе протекают реакции:



Ионы алюминия и комплексон III, а также комплексон III и ионы цинка реагируют в растворе в мольном соотношении 1:1. И поэтому выражение (2.27) для расчета определяемого вещества по результатам титрования в данном случае имеет вид:

$$c(\text{AlCl}_3) = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) - c(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)}{V(\text{AlCl}_3)} =$$

$$= \frac{0,1050 \text{ моль/л} \cdot 30,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,1105 \text{ моль/л} \cdot 9,50 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,1050 \text{ моль/л.}$$

Подставляют полученное значение молярной концентрации алюминия хлорида в формулу (2.19) и рассчитывают массовую долю алюминия в образце (молярное соотношение между алюминия хлоридом и алюминием равно 1:1):

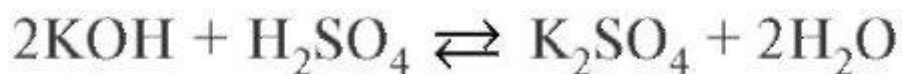
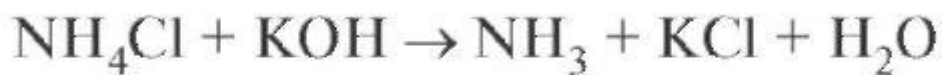
$$w\%(\text{Al}) = \frac{c(\text{AlCl}_3) \cdot M(\text{Al}) \cdot V_k(\text{AlCl}_3)}{m'(\text{AlCl}_3)} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{0,1050 \text{ моль/л} \cdot 26,98 \text{ г/моль} \cdot 250,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{4,000 \text{ г}} \cdot 100\% = 17,71\%.$$

Пример 2. Образец аммония хлорида массой 0,1500 г растворили в воде, добавили 30,00 мл 0,1150 моль/л раствора калия гидроксида и полученный раствор прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование непрореагировавшей щелочи израсходовано 6,30 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1050 моль/л. Определить массовую долю аммиака в образце.

Решение

1. Рассчитывают молярную массу эквивалента аммиака. В процессе титрования в растворе протекают реакции:



Одна молекула аммиака эквивалентна одному гидроксид-иону и, следовательно, одному иону водорода. И поэтому фактор эквивалентности аммиака равен 1 и $M(\text{NH}_3) = 17,03$ г/моль.

2. Рассчитывают массовую долю аммиака в образце. Подставляют соответствующие значения в формулу (2.31) и рассчитывают массовую долю аммиака в образце (молярное соотношение между аммония хлоридом и аммиаком равно 1:1):

$$\begin{aligned} w\%(\text{NH}_3) &= \frac{c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) - c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m'(\text{NH}_4\text{Cl})} \cdot M(\text{NH}_3) \cdot 100\% = \\ &= \frac{0,1150 \text{ моль/л} \cdot 30,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,1050 \text{ моль/л} \cdot 6,30 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{0,1500 \text{ г}} \times \\ &\quad \times 17,03 \text{ г/моль} \cdot 100\% = 31,66\%. \end{aligned}$$

7. Расчет точек на кривых титрования

Все расчеты при построении кривых титрования основаны на известных соотношениях:

$$c(A) = n(A) / V(A) \text{ и } n(A) = c(A) \times V(A),$$

где $n(A)$ - количество вещества A в моль, содержащееся в $V(A)$ л раствора.

Коэффициенты активностей всех ионов при таких расчетах принимаются равными 1.

7.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Расчеты точек на кривых титрования рассмотрим для случаев взаимодействия одноосновных кислот с однокислотными основаниями, реагирующими друг с другом в мольном соотношении 1:1. Факторы эквивалентности всех участников реакции в этом случае равны 1.

Условные обозначения

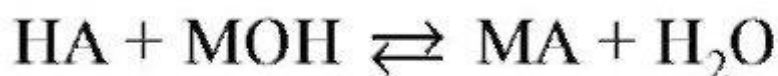
$c'(X)$, $c'(T)$ - исходная молярная концентрация определяемого вещества \times в анализируемом растворе и раствора прибавляемого титранта T соответственно;

$V(X)$, $V(T)$ - исходный объем титруемого раствора \times и объем прибавленного титранта T соответственно;

$c(X)$, $c(T)$ - молярная концентрация определяемого вещества \times и титранта T в растворе в процессе титрования соответственно.

7.1.1. Титрование сильной кислоты сильным основанием

Запишем уравнение реакции, протекающей в растворе в процессе титрования, в молекулярном и ионном виде:



Пусть HA - титруемая кислота, а MOH - титрант основание.

Начальная точка титрования

Величина pH в начальной точке титрования определяется процессом ионизации сильной кислоты:



Из уравнения реакции следует, что молярная концентрация ионов оксония в исходном растворе равна $[\text{H}_3\text{O}^+] = c'(\text{X})$.

Выражение для расчета рН в начальной точке титрования имеет вид:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c'(\text{X}).$$

Расчет рН до точки эквивалентности

В процессе титрования до точки эквивалентности в растворе остается недотитрованная кислота, концентрация которой рассчитывается по

$$c(\text{X}) = \frac{c'(\text{X}) \cdot V(\text{X}) - c'(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{V(\text{X}) + V(\text{T})}, \quad (2.32)$$

формуле:

где $c'(\text{X}) \cdot V(\text{X})$ - количество вещества кислоты в исходном растворе, моль; $c'(\text{T}) \cdot V(\text{T})$ - количество вещества прибавленного основания и, следовательно, прореагировавшей кислоты, моль; $c'(\text{X}) \cdot V(\text{X}) - c'(\text{T}) \cdot V(\text{T})$ - количество вещества неоттитрованной кислоты в титруемом растворе, моль.

Величина рН раствора до точки эквивалентности при различных объемах прибавленного титранта определяется концентрацией неоттитрованной кислоты и равна:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{X}) = -\lg \frac{c'(\text{X}) \cdot V(\text{X}) - c'(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{V(\text{X}) + V(\text{T})}. \quad (2.33)$$

Расчет рН в точке эквивалентности

В растворе присутствует только соль сильной кислоты и сильного основания, и значение рН такого раствора равно 7.

Расчет рН после точки эквивалентности

В процессе титрования после точки эквивалентности в растворе присутствует избыток сильного основания, концентрация которого рассчитывается по формуле:

$$c(\text{T}) = \frac{c'(\text{T}) \cdot V(\text{T}) - c'(\text{X}) \cdot V(\text{X})}{V(\text{X}) + V(\text{T})}, \quad (2.34)$$

где $c'(T) \times V(T) - c'(X) \times V(X)$ - количество вещества избыточного основания в растворе, моль.

Величина рН раствора после точки эквивалентности при различных объемах прибавленного титранта определяется концентрацией избыточного основания и рассчитывается на основе следующих соотношений:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg c(T),$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg c(T)$$

$$pH = 14 + \lg \frac{c'(T) \cdot V(T) - c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(T)}. \quad (2.35)$$

и

Пример. К 20,00 мл 0,1000 моль/л хлороводородной кислоты в процессе титрования было прибавлено: 1) 15,00 мл; 2) 20,00 мл; 3) 25,00 мл раствора калия гидроксида с молярной концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитать рН полученных растворов.

Решение

1. Сравнивают количества вещества кислоты и основания в первом случае. Исходное количество вещества кислоты в растворе равно:

$$\begin{aligned} n(\text{HCl}) &= c'(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = \\ &= 2,000 \cdot 10^{-3} \text{ моль}. \end{aligned}$$

Количество вещества прибавленного основания равно:

$$\begin{aligned} n(\text{KOH}) &= c'(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 15,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = \\ &= 1,500 \cdot 10^{-3} \text{ моль}. \end{aligned}$$

Вещества реагируют в мольном соотношении 1:1, поэтому в растворе присутствует избыток кислоты, и рН этого раствора определяется концентрацией неоттитрованной кислоты.

2. Рассчитывают концентрацию неоттитрованной кислоты в растворе 1. Концентрация кислоты в растворе до точки эквивалентности в соответствии с формулой (2.32) равна:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c'(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - c'(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{V(\text{HCl}) + V(\text{KOH})} =$$

$$= \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 15,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(20,00 + 15,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}} =$$

$$= 0,01430 \text{ моль/л}.$$

3. Рассчитывают рН раствора 1 по формуле (2.33):

$$\text{pH} = -\lg c(\text{HCl}) = -\lg 0,0143 = 1,84.$$

4. Определяют рН раствора 2. Исходное количество вещества кислоты в растворе равно:

$$n(\text{HCl}) = 2,000 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Количество вещества прибавленного основания равно:

$$n(\text{KOH}) = 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2,000 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Кислота и основание даны в эквивалентных количествах, в растворе присутствует только соль сильной кислоты и сильного основания, и поэтому рН раствора 2 в точке эквивалентности равен 7.

5. Сравнивают количества вещества в третьем случае. Исходное количество вещества кислоты в растворе равно:

$$n(\text{HCl}) = 2,000 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Количество вещества прибавленного титранта равно:

$$n(\text{KOH}) = 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2,500 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

В титруемом растворе присутствует избыток основания, и рН этого раствора определяется концентрацией этого основания в растворе.

6. Рассчитывают концентрацию основания в растворе 3. Концентрация основания в растворе после точки эквивалентности в соответствии с формулой (2.34) равна:

$$c(\text{KOH}) = \frac{c'(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) - c'(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{HCl}) + V(\text{KOH})} =$$

$$= \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(20,00 + 25,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}} =$$

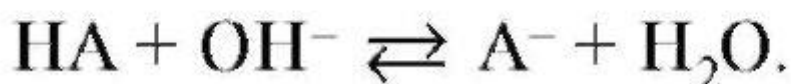
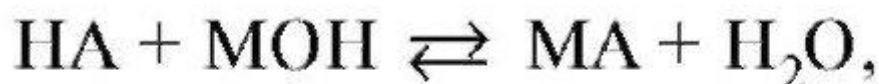
$$= 0,01111 \text{ моль/л.}$$

7. Рассчитывают рН раствора 3 по формуле (2.35):

$$\text{pH} = 14 + \lg c(\text{KOH}) = 14 + \lg 0,01111 = 12,05.$$

7.1.2. Титрование слабой кислоты сильным основанием

Запишем уравнение реакции, протекающей в растворе в процессе титрования, в молекулярном и ионном виде:



Пусть HA - титруемая слабая кислота, а MOH - титрант сильное основание; K_a - константа ионизации слабой кислоты HA.

Начальная точка титрования

Значение рН исходного раствора определяется процессом ионизации слабой



a

b

кислоты:

Значение рН раствора слабой кислоты определяется из соотношения (1.30):

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}c_a),$$

где c_a - молярная концентрация слабой кислоты, равная $c'(X)$.

Расчет рН до точки эквивалентности

Значение рН раствора определяется присутствием в растворе буферной смеси НА и А⁻, состоящей из неоттитрованной слабой кислоты и ее соли, и рассчитывается по формуле (1.46):

$$pH = pK_a + p \frac{c_a}{c_b},$$

где c_a и c_b - молярные концентрации неоттитрованной кислоты НА и образовавшейся соли МА в растворе соответственно.

До точки эквивалентности в растворе присутствует избыток неоттитрованной кислоты, а основание прореагировало полностью. Поэтому количество вещества продукта реакции соли определяется количеством вещества титранта, прибавленного в процессе титрования, и равно $n(MA) = n(T)$.

Перепишем последнее выражение в виде:

$$c'(T) \cdot V(T) = c(MA) \cdot [V(X) + V(T)]$$

и получим выражение для расчета концентрации соли в растворе при различных объемах прибавленного титранта:

$$c_b = C(MA) = \frac{c'(T) \cdot V(T)}{V(X) + V(T)}. \quad (2.36)$$

Концентрация неоттитрованной кислоты в процессе титрования равна:

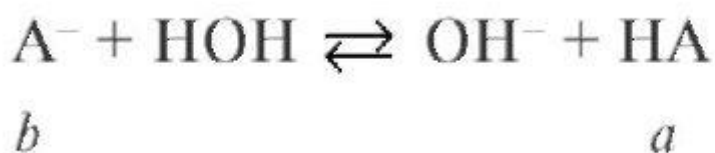
$$c_a = c(НА) = \frac{c'(X) \cdot V(X) - c'(T) \cdot V(T)}{V(X) + V(T)}. \quad (2.37)$$

Подставив выражения (2.36) и (2.37) в формулу (1.46), получим выражение для расчета рН титруемого раствора до точки эквивалентности:

$$pH = pK_a - \lg \frac{c'(X) \cdot V(X) - c'(T) \cdot V(T)}{c'(T) \cdot V(T)}. \quad (2.38)$$

Расчет рН в точке эквивалентности

В точке эквивалентности кислота и основание прореагировали полностью, и в растворе присутствует только соль сильного основания и слабой кислоты. Значение рН раствора определяется процессом гидролиза этой соли по аниону:



и равно (1.39):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{p}c_b),$$

где c_b - молярная концентрация ионов соли, участвующих в гидролизе.

Количество вещества соли в растворе определяется количеством вещества прореагировавшей кислоты или прибавленного титранта и равно $n(\text{MA}) = n(\text{X})$.

Перепишем последнее выражение в виде:

$$c'(X) \cdot V(X) = c(\text{MA}) \cdot [V(X) + V(\text{T})]$$

и получим формулу для расчета концентрации соли в растворе в точке эквивалентности:

$$c_b = c(\text{MA}) = \frac{c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(\text{T})}. \quad (2.39)$$

Отсюда выражение для расчета pH в точке эквивалентности имеет вид:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \lg c_b) = 7 + \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a + \lg \frac{c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(\text{T})} \right). \quad (2.40)$$

Расчет pH после точки эквивалентности

После точки эквивалентности в растворе присутствует избыток сильного основания - титранта. Концентрация основания в растворе и pH раствора в зависимости от объема прибавленного титранта рассчитываются по ранее выведенным соотношениям (2.34) и (2.35).

Пример. К 15,00 мл 0,1000 моль/л раствора уксусной кислоты в процессе титрования прибавили: 1) 10,00 мл; 2) 15,00 мл; 3) 20,00 мл 0,1000 моль/л раствора калия гидроксида. Рассчитать pH полученных растворов.

$$c_b = c(\text{CH}_3\text{COOK}) = \frac{c'(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{KOH})} =$$

$$= \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 15,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(15,00 + 15,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,05000 \text{ моль/л.}$$

5. Рассчитывают рН раствора 2. Значение рН раствора в точке эквивалентности рассчитывают по формуле (2.40):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \lg c_b) = 7 + \frac{1}{2}(4,76 + \lg 0,0500) = 8,73.$$

6. Сравнивают количества вещества кислоты и основания в третьем случае:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,500 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$$

$$n(\text{KOH}) = 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2,000 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

В титруемом растворе присутствует избыток основания, и мы имеем раствор после точки эквивалентности. Величина рН этого раствора определяется концентрацией избыточного основания.

7. Рассчитывают концентрацию основания в растворе 3. В соответствии с соотношением (2.34) концентрация основания в растворе после точки эквивалентности равна:

$$c(\text{KOH}) = \frac{c'(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) - c'(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}{V(\text{KOH}) + V(\text{CH}_3\text{COOH})} =$$

$$= \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 15,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(20,00 + 15,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}} =$$

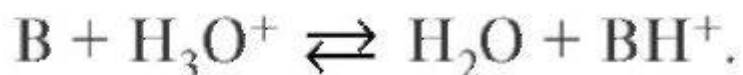
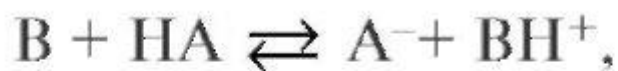
$$= 0,0143 \text{ моль/л.}$$

8. Рассчитывают рН раствора 3 по формуле (2.35):

$$\text{pH} = 14 + \lg c(\text{KOH}) = 14 + \lg 0,0143 = 12,16.$$

7.1.3. Титрование слабого основания сильной кислотой

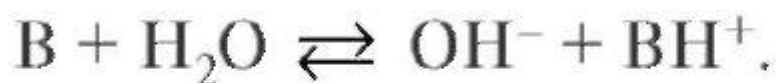
Запишем уравнение реакции, протекающей в растворе в процессе титрования, в молекулярном и ионном виде:



Пусть В - титруемое слабое основание, НА - титрант сильная кислота, K_b - константа ионизации слабого основания В.

Начальная точка титрования

Значение рН исходного раствора определяется процессом ионизации слабого основания:



b

a

Значение рН такого раствора определяется из соотношения

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b + pc_b),$$

(1.35):

где c_b - молярная концентрация слабого основания, равная $c(X)$.

Расчет рН до точки эквивалентности

Значение рН раствора определяется присутствием буферной смеси В + ВН⁺, состоящей из неоттитрованного слабого основания и его соли, и рассчитывается по формуле (1.47):

$$pH = 14 - pK_b - p(C_b / C_a),$$

где c_b и c_a - молярные концентрации неоттитрованного слабого основания В и получившейся соли ВН⁺ в растворе.

До точки эквивалентности в растворе присутствует избыток неоттитрованного основания, а кислота прореагировала полностью. И поэтому количество вещества продукта реакции - соли определяется количеством вещества титранта, прибавленного в процессе титрования $n(BH^+) = n(T)$.

Перепишем последнее выражение в виде:

$$c'(T) \cdot V(T) = c(BH^+) \cdot [V(X) + V(T)]$$

и получим выражение для расчета концентрации соли в растворе при различных объемах прибавленного титранта:

$$c_a = C(\text{BH}^+) = \frac{c'(T) \cdot V(T)}{V(X) + V(T)}$$

Концентрация неоттитрованного основания в процессе титрования равна:

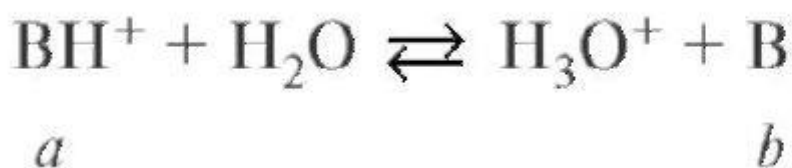
$$c_b = c(X) = \frac{c'(X) \cdot V(X) - c'(T) \cdot V(T)}{V(X) + V(T)}$$

Подставив выражения c_a и c_b в уравнение (1.47), получим формулу для расчета рН титруемого раствора до точки эквивалентности:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c'(X) \cdot V(X) - c'(T) \cdot V(T)}{c'(T) \cdot V(T)}, \quad (2.41)$$

Расчет рН в точке эквивалентности

В точке эквивалентности кислота и основание прореагировали полностью, и в растворе присутствует только соль слабого основания и сильной кислоты. Значение рН раствора определяется процессом гидролиза этой соли по катиону:



и равно (1.44):

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \text{p}c_a),$$

где c_a - молярная концентрация ионов соли, участвующих в процессе гидролиза.

Количество вещества соли в растворе определяется количеством вещества прореагировавшего основания или прибавленного титранта и равно $n(\text{BH}^+) = n(X)$.

Перепишем последнее выражение в виде:

$$c'(X) \cdot V(X) = c(\text{BH}^+) \cdot [V(X) + V(T)]$$

и получим формулу для расчета концентрации соли в растворе в точке эквивалентности:

$$c_a = c(\text{BH}^+) = \frac{c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(T)}. \quad (2.42)$$

Отсюда выражение для расчета pH раствора в точке эквивалентности имеет вид:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b + \lg c_a) = 7 - \frac{1}{2} \left(\text{p}K_b + \lg \frac{c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(T)} \right). \quad (2.43)$$

Расчет pH после точки эквивалентности

После точки эквивалентности в растворе присутствует избыток сильной кислоты (титранта), концентрация которой равна:

$$c(\text{HA}) = c(\text{T}) = \frac{c'(\text{T}) \cdot V(\text{T}) - c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(T)}. \quad (2.44)$$

Значение pH раствора после точки эквивалентности рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{HA}) = -\lg \frac{c'(\text{T}) \cdot V(\text{T}) - c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(T)}. \quad (2.45)$$

Пример. К 15,00 мл 0,1000 моль/л раствора аммиака в процессе титрования прибавили: 1) 10,00 мл; 2) 15,00 мл; 3) 20,00 мл 0,1000 моль/л раствора хлороводородной кислоты. Рассчитать pH полученных растворов. *Решение*

1. Сравнивают количества вещества основания и кислоты в первом случае. Исходное количество вещества аммиака в растворе равно:

$$n(\text{NH}_3) = 0,1000 \text{ моль/л} \times 15,00 \times 10^{-3} \text{ л} = 1,500 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество вещества прибавленной кислоты равно:

$$n(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/л} \times 10,00 \times 10^{-3} \text{ л} = 1,000 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Из сравнения этих данных следует, что в растворе присутствует недотитрованное слабое основание и его соль, и мы имеем раствор до точки эквивалентности.

2. Рассчитывают pH раствора 1. Значение pH этого раствора определяется присутствием неоттитрованного аммиака и его соли, т.е. буферной системы:

$$pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_b + \lg c_a) = 7 - \frac{1}{2}(4,76 + \lg 0,05000) = 5,27.$$

6. Сравнивают количества вещества основания и кислоты в третьем случае:

$$n(\text{NH}_3) = 1,500 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество вещества прибавленной кислоты равно:

$$n(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/л} \times 20,00 \times 10^{-3} \text{ л} = 2,000 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

В титруемом растворе присутствует избыток кислоты, и мы имеем раствор после точки эквивалентности. Значение pH этого раствора определяется концентрацией избыточной кислоты.

7. Рассчитывают концентрацию кислоты в растворе 3. В соответствии с соотношением (2.44) концентрация кислоты в растворе после точки эквивалентности равна:

$$\begin{aligned} c(\text{HCl}) &= \frac{c'(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - c'(\text{NH}_3) \cdot V(\text{NH}_3)}{V(\text{HCl}) + V(\text{NH}_3)} = \\ &= \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 15,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(20,00 + 15,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}} = \\ &= 0,0143 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

8. Рассчитывают pH раствора 3 по формуле (2.45):

$$pH = -\lg c(\text{HCl}) = -\lg 0,0143 = 1,84.$$

7.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Расчеты точек на кривой титрования рассмотрены для случаев, когда окисленные и восстановленные формы имеют по одному атому, меняющему степень окисления. Коэффициенты активности ионов при расчете условных потенциалов редокс-пар приняты равными единице.

Условные обозначения

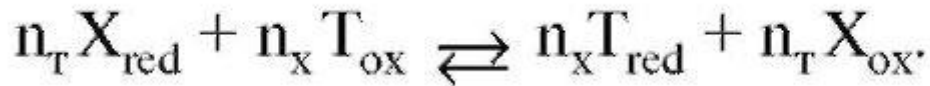
$c(X)$, $V(X)$ - исходная молярная концентрация раствора определяемого вещества и его объем, взятый для титрования, л, соответственно;

$c(T)$, $V(T)$ - молярная концентрация титранта и его объем, прибавленный в процессе титрования, л, соответственно;

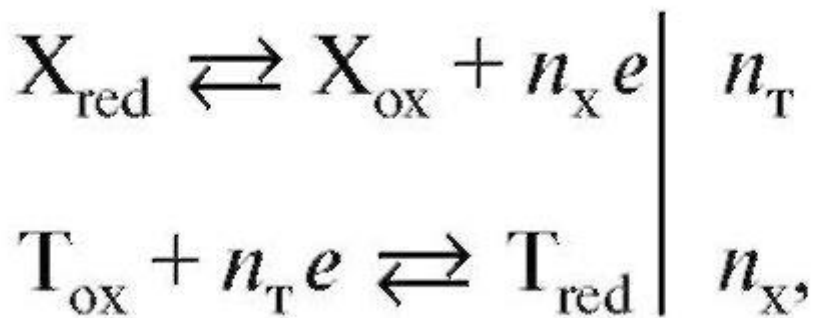
$[X_{\text{red}}]$, $[X_{\text{ox}}]$ - молярные концентрации восстановленной и окисленной форм определяемого вещества в растворе в процессе титрования соответственно;

$[T_{ox}]$, $[T_{red}]$ - молярные концентрации окисленной и восстановленной форм титранта в растворе в процессе титрования соответственно.

Запишем в общем виде уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей без участия ионов водорода или гидроксид-ионов, для случая титрования определяемого вещества восстановителя титрантом окислителем:



Две полуреакции окисления и восстановления для этой реакции имеют вид:



где n_X и n_T - число электронов, отдаваемых восстановителем, и число электронов, принимаемых окислителем в полуреакциях, соответственно.

7.2.1. Расчет окислительно-восстановительного потенциала раствора до точки эквивалентности

В растворе присутствуют недотитрованная восстановленная и полученная в результате реакции окисленная формы определяемого вещества, поэтому потенциал раствора можно рассчитать по потенциалу пары $X_{red} - X_{ox}$, который согласно уравнению Нернста равен:

$$E = E_X = E_X^0 + \frac{0,059}{n_X} \lg \frac{[X_{ox}]}{[X_{red}]}, \quad (2.46)$$

где E_X и E_X^0 - условный реальный и условный стандартный потенциалы редокс-пары восстановителя (определяемого вещества) соответственно.

Количество вещества титранта T_{ox} , прибавленного в процессе титрования, равно $c(T) \times V(T)$. В соответствии со стехиометрией реакции с ним реагирует $c(T) \times V(T) \times n_T / n_X$ моль X_{red} и, следовательно, столько же моль X_{ox} образуется.

Количество вещества X_{red} , оставшееся в растворе после протекания реакции, в данный момент титрования равно:

$$n(X_{\text{red}}) = c(X) \cdot V(X) - c(T) \cdot V(T) \cdot n_T / n_X.$$

Отсюда отношение концентраций окисленной и восстановленной форм определяемого вещества в зависимости от объема прибавленного титранта равно:

$$\frac{[X_{\text{ox}}]}{[X_{\text{red}}]} = \frac{c(T) \cdot V(T) \cdot n_T / n_X}{c(X) \cdot V(X) - c(T) \cdot V(T) \cdot n_T / n_X}. \quad (2.47)$$

Подставим полученное выражение в уравнение Нернста (2.46) и получим формулу для расчета потенциала раствора до точки эквивалентности:

7.2.2. Расчет окислительно-восстановительного потенциала раствора в точке эквивалентности

Потенциал раствора в точке эквивалентности рассчитывается из соотношения:

$$E = E_X^0 + \frac{0,059}{n_X} \lg \frac{c(T) \cdot V(T) \cdot n_T / n_X}{c(X) \cdot V(X) - c(T) \cdot V(T) \cdot n_T / n_X}. \quad (2.48)$$

$$E_{\text{TЭ}} = \frac{n_X \cdot E_X^0 + n_T \cdot E_T^0}{n_X + n_T}. \quad (2.49)$$

7.2.3. Расчет окислительно-восстановительного потенциала раствора после точки эквивалентности

В растворе присутствуют окисленная форма титранта, оставшаяся после реакции с определяемым веществом, и восстановленная форма титранта, полученная в результате реакции. Потенциал такого раствора определяется присутствием пары $T_{\text{ox}} - T_{\text{red}}$ и его можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$E = E_T = E_T^0 + \frac{0,059}{n_T} \lg \frac{[T_{\text{ox}}]}{[T_{\text{red}}]}, \quad (2.50)$$

где E_T и E_T^0 - условный реальный и условный стандартный потенциалы редокс-пары окислителя (титранта) соответственно.

Количество вещества титранта, прибавленного в процессе титрования, равно $c(T) \times V(T)$. Количество вещества восстановителя в исходном растворе равно $c(X) \times V(X)$, с ним прореагировало в соответствии со стехиометрией реакции

$c(X) \times V(X) \cdot n_x / n_T$ моль титранта и, следовательно, столько же моль T_{red} образовалось.

Количество вещества T_{ox} , оставшееся в растворе после реакции с определяемым веществом, равно:

$$n(T_{ox}) = c(T) \cdot V(T) - c(X) \cdot V(X) \cdot n_x / n_T$$

Отсюда отношение концентраций окисленной и восстановленной форм титранта в зависимости от объема прибавленного титранта равно:

$$\frac{[T_{ox}]}{[T_{red}]} = \frac{c(T) \cdot V(T) - c(X) \cdot V(X) \cdot n_x / n_T}{c(X) \cdot V(X) \cdot n_x / n_T} \quad (2.51)$$

Подставим полученное соотношение в уравнение Нернста (2.50) и получим формулу для расчета потенциала раствора после точки эквивалентности:

$$E = E_T^o + \frac{0,059}{n_T} \lg \frac{c(T) \cdot V(T) - c(X) \cdot V(X) \cdot n_x / n_T}{c(X) \cdot V(X) \cdot n_x / n_T} \quad (2.52)$$

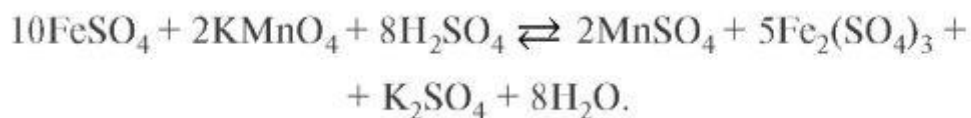
Все расчетные формулы выведены при условии, что в обеих полуреакциях ионы водорода и гидроксид-ионы не участвуют. Если реакция протекает с участием этих ионов, то в формулы (2.48) и (2.52) необходимо ввести концентрации ионов водорода (или гидроксид-ионов) в соответствии с выражением (1.55). Формула для расчета потенциала в точке эквивалентности в этом случае выводится для каждого титрования с учетом стехиометрии реакции.

Если определяемое вещество является окислителем и титруется титрантом восстановителем, то соотношения для расчета потенциалов раствора до и после точки эквивалентности выводятся на основе совершенно аналогичных рассуждений. Однако получаемые при этом формулы имеют вид, отличный от соотношений (2.48) и (2.52) соответственно.

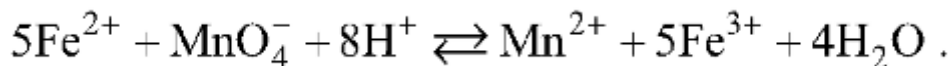
Пример. К 20,00 мл сернокислого 0,0500 моль/л раствора железа(II) сульфата прибавили в процессе титрования: 1) 7,50 мл; 2) 10,00 мл; 3) 12,50 мл сернокислого 0,0200 моль/л раствора калия перманганата. Рассчитать окислительно-восстановительные потенциалы полученных растворов, если концентрация ионов водорода в исходных растворах равна 0,100 моль/л.

Решение

При титровании определяемого вещества титрантом в растворе протекает окислительно-восстановительная реакция:



Запишем уравнение этой реакции в ионном виде:



В соответствии со стехиометрией реакции определяемое вещество и титрант реагируют между собой в мольном соотношении 5:1.

1. Сравнивают количества вещества реагентов в первом случае. Исходное количество вещества восстановителя в растворе равно:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 0,0500 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Количество вещества прибавленного окислителя равно:

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,0200 \text{ моль/л} \cdot 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Из сравнения полученных данных следует, что

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{1,50 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} > \frac{5}{1}.$$

Поэтому в растворе присутствует избыток неоттитрованных ионов железа(II), и потенциал раствора до точки эквивалентности рассчитывают по редокс-паре $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

2. Рассчитывают отношение равновесных концентраций ионов железа(III) и железа(II) в растворе. В соответствии с выражением (2.47) имеем:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) \cdot 5/1}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+}) - c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) \cdot 5/1} = \\ &= \frac{0,0200 \text{ моль/л} \cdot 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 5/1}{0,0500 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,0200 \text{ моль/л} \cdot 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 5/1} = 3,00. \end{aligned}$$

3. Рассчитывают потенциал раствора 1. В соответствии с уравнением полуреакции окисления:



уравнение Нернста (2.46) для расчета потенциала раствора до точки эквивалентности имеет вид:

$$E = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + 0,059 \lg 3,00 = 0,799 \text{ В.}$$

4. Сравнивают количества вещества реагентов во втором

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ МОЛЬ.}$$

случае:

Количество вещества прибавленного титранта

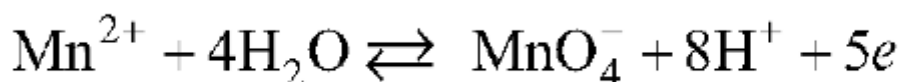
равно: $n(\text{MnO}_4^-) = 0,0200 \text{ МОЛЬ/Л} \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} \text{ Л} = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ МОЛЬ.}$

Из сравнения полученных данных следует, что

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ МОЛЬ}}{2,00 \cdot 10^{-4} \text{ МОЛЬ}} = \frac{5}{1}.$$

Таким образом, в растворе 2 определяемое вещество и титрант находятся в эквивалентных количествах.

5. Рассчитывают потенциал раствора 2. Реакция титрования протекает с участием ионов водорода. Выведем формулу для расчета потенциала раствора в точке эквивалентности с учетом кислотности раствора. Запишем выражения для потенциалов обеих редокс-пар. В соответствии уравнением полуреакции окисления



уравнение Нернста (1.55) для расчета потенциала редокс-пары окислителя имеет вид:

$$E(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}) = E^{\circ}(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Уравнение Нернста (2.46) для расчета потенциала редокс-пары восстановителя имеет вид:

$$E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Умножим первое уравнение на 5 и сложим оба уравнения:

$$5E(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}) + E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = \\ = 5E^\circ(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}) + E^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 \cdot [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]}$$

Потенциал раствора в точке эквивалентности можно рассчитать по потенциалу любой из присутствующих в растворе редокс-пар:

$$E_{\text{ТЭ}} = E(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}) = E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}).$$

В соответствии с записанным в ионном виде уравнением реакции, протекающей при титровании, в точке эквивалентности в растворе имеют место следующие соотношения равновесных концентраций участников реакции:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 [\text{Mn}^{2+}]; [\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-].$$

Подставив эти соотношения в последнее уравнение, получим формулу для расчета потенциала раствора в точке эквивалентности в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе:

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{5 \cdot E^\circ(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}) + 1 \cdot E^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})}{6} + \frac{0,059}{6} \lg [\text{H}^+]^8.$$

Отсюда потенциал раствора в точке эквивалентности при концентрации ионов водорода 0,100 моль/л равен:

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{5 \cdot 1,51 + 1 \cdot 0,771}{6} + \frac{0,059}{6} \lg (0,100)^8 = 1,31 \text{ В.}$$

б. Сравнивают количества вещества реагентов в третьем

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

случае:

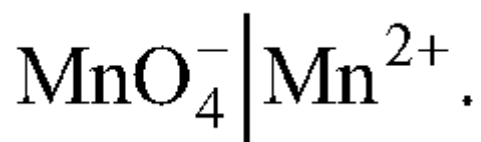
Количество вещества прибавленного окислителя равно:

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,0200 \text{ моль/л} \cdot 12,50 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Из сравнения полученных данных следует, что

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{2,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} < \frac{5}{1}.$$

В растворе присутствует избыток перманганат-ионов, и потенциал раствора после точки эквивалентности рассчитывают по редокс-паре:



7. Рассчитывают отношение равновесных концентраций перманганат-ионов и ионов марганца(II) в растворе. В соответствии с выражением (2.51) имеем:

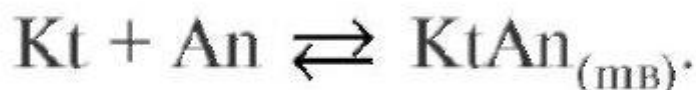
$$\begin{aligned} \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} &= \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) - c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+}) \cdot 1/5}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+}) \cdot 1/5} = \\ &= \frac{0,0200 \text{ моль/л} \cdot 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,0500 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 1/5}{0,0500 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 1/5} = 0,250. \end{aligned}$$

8. Рассчитывают потенциал раствора 3:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{MnO}_4^- \mid \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = \\ &= 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,250 \cdot (0,100)^8 = 1,41 \text{ В}. \end{aligned}$$

7.3. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Расчеты точек на кривой титрования рассмотрим для случая, когда определяемое вещество и титрант реагируют в мольном отношении 1:1. Тогда уравнение реакции имеет вид:



Пусть An - определяемое вещество, Kt - титрант. Заряды катионов и анионов не влияют на ход рассуждений и поэтому не приводятся. Условные обозначения такие же, как и в случае кислотно-основного титрования.

7.3.1. Начальная точка титрования

Концентрация анионов в исходном растворе определяется диссоциацией соответствующего сильного электролита. Для случая, когда из одного моля определяемого вещества образуется 1 моль определяемых ионов в растворе, имеем:

$$c(An) = c'(X) \text{ и } pAn = -\lg c'(X)$$

7.3.2. Расчет pAn до точки эквивалентности

Значение pAn раствора до точки эквивалентности определяется концентрацией недотитрованного определяемого вещества, которая равна:

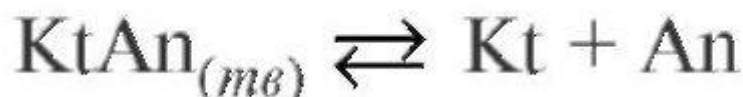
$$c(An) = c(X) = \frac{c'(X) \cdot V(X) - c'(T) \cdot V(T)}{V(X) + V(T)},$$

Отсюда

$$pAn = -\lg c(X) = -\lg \frac{c'(X) \cdot V(X) - c'(T) \cdot V(T)}{V(X) + V(T)}. \quad (2.53)$$

7.3.3. Расчет pAn в точке эквивалентности

В точке эквивалентности определяемое вещество и титрант прореагировали полностью, и в растворе присутствуют только анионы и катионы, полученные в результате растворения осадка. Концентрацию ионов в равновесной гетерогенной системе:



можно рассчитать из выражения (1.19), которое для бинарного малорастворимого электролита имеет вид:

$$s(KtAn) = [Kt] = [An] = \sqrt{K_s^0(KtAn)}.$$

Отсюда показатель концентрации ионов в растворе в точке эквивалентности равен:

$$pKt = pAn = -\lg \sqrt{K_s^0(KtAn)} = \frac{1}{2} pK_s^0(KtAn). \quad (2.54)$$

7.3.4. Расчет pAn после точки эквивалентности

В растворе присутствует избыток титранта, и концентрация катионов в растворе равна:

$$c(Kt) = c(T) = \frac{c'(T) \cdot V(T) - c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(T)}.$$

Отсюда формула для расчета показателя концентрации катионов имеет вид:

$$pKt = -\lg c(T) = -\lg \frac{c'(T) \cdot V(T) - c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(T)}.$$

Запишем выражение для произведения растворимости малорастворимого электролита $KtAn$:

$$[Kt] \cdot [An] = K_s^0(KtAn).$$

Возьмем отрицательный логарифм от обеих частей равенства и получим выражение:

$$pKt + pAn = pK_s^0(KtAn),$$

связывающее концентрации катионов и анионов в насыщенном растворе в любой момент титрования. Отсюда формула для расчета показателя концентрации анионов в растворе после точки эквивалентности имеет вид:

$$pAn = pK_s^0(KtAn) - pKt = pK_s^0(KtAn) + \lg \frac{c'(T) \cdot V(T) - c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(T)}. \quad (2.55)$$

Пример. К 25,00 мл 0,1000 моль/л раствора калия хлорида прибавлено в процессе титрования: 1) 20,00 мл; 2) 25,00 мл; 3) 30,00 мл 0,1000 моль/л раствора серебра нитрата. Рассчитать pCl полученных растворов.

Решение

1. Сравнивают количества вещества реагентов в первом случае. Исходное количество вещества калия хлорида в растворе равно:

$$n(\text{KCl}) = 0,1000 \text{ моль/л} \times 25,00 \times 10^{-3} \text{ л} = 2,500 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество вещества прибавленного титранта равно:

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2,000 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Определяемое вещество и титрант реагируют в мольном отношении 1:1, поэтому из сравнения полученных данных следует, что в растворе присутствует недотитрованный калия хлорид.

2. Рассчитывают $p\text{Cl}$ раствора 1. Показатель концентрации хлорид-ионов в растворе до точки эквивалентности рассчитывается по формуле (2.53):

$$p\text{Cl} = -\lg \frac{c'(\text{KCl}) \cdot V(\text{KCl}) - c'(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{KCl}) + V(\text{AgNO}_3)} =$$
$$= -\lg \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(25,00 + 20,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 1,95.$$

3. Сравнивают количества вещества реагентов во втором случае:

$$n(\text{KCl}) = 2,500 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество вещества прибавленного титранта равно:

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2,500 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Из сравнения полученных данных следует, что определяемое вещество и титрант взяты в эквивалентных количествах.

4. Рассчитывают $p\text{Cl}$ раствора 2. Показатель концентрации хлорид-ионов в растворе в точке эквивалентности рассчитывается по формуле (2.54):

$$p\text{Cl} = \frac{1}{2} pK_s^0(\text{AgCl}) = \frac{1}{2} (-\lg 1,33 \cdot 10^{-10}) = 4,88.$$

5. Сравнивают количества вещества реагентов в третьем случае:

$$n(\text{KCl}) = 2,500 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество вещества прибавленного титранта равно:

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 30,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 3,000 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Из сравнения полученных данных следует, что в растворе присутствует избыток серебра нитрата.

6. Рассчитывают pCl раствора 3. Значение показателя концентрации хлорид-ионов в растворе после точки эквивалентности рассчитывается по формуле (2.55):

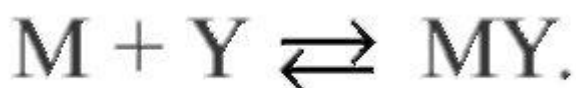
$$pCl = pK_s^o(AgCl) + \lg \frac{c'(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) - c'(KCl) \cdot V(KCl)}{V(KCl) + V(AgNO_3)} =$$

$$= 9,75 + \lg \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 30,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(25,00 + 30,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}} =$$

$$= 9,75 + \lg 9,09 \cdot 10^{-3} = 7,71.$$

7.4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Уравнение реакции ионов металла с ЭДТА, которые реагируют в мольном отношении 1:1, при $pH > 11$ можно записать в общем виде:



Пусть ионы металла M - определяемое вещество, Y - титрант. Заряды реагирующих ионов металла и ЭДТА не приводятся, так как они не влияют на общий ход рассуждений. Условные обозначения такие же, как и в случае кислотно-основного титрования.

Приведенная реакция титрования является реакцией образования комплексоната и характеризуется концентрационной константой устойчивости:

$$\beta(MY) = \frac{[MY]}{[M] \cdot [Y]}. \quad (2.56)$$

Значения констант устойчивости различных комплексонатов приведены в табл. 5 приложения.

7.4.1. Начальная точка титрования

Концентрация ионов металла в исходном растворе определяется молярной концентрацией соли. Для случая, когда из одного моль определяемого вещества в растворе образуется 1 моль ионов металла, имеем:

$$c(\text{M}) = c'(\text{X}) \text{ и } p\text{M} = -\lg c'(\text{X}).$$

7.4.2. Расчет $p\text{M}$ до точки эквивалентности

Величина $p\text{M}$ раствора до точки эквивалентности определяется концентрацией неоттитрованного определяемого вещества, которая равна:

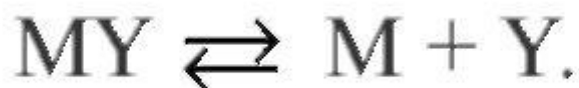
$$c(\text{M}) = c(\text{X}) = \frac{c'(\text{X}) \cdot V(\text{X}) - c'(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{V(\text{X}) + V(\text{T})}. \quad (2.57)$$

Отсюда

$$p\text{M} = -\lg c(\text{X}) = -\lg \frac{c'(\text{X}) \cdot V(\text{X}) - c'(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{V(\text{X}) + V(\text{T})}. \quad (2.58)$$

7.4.3. Расчет $p\text{M}$ в точке эквивалентности

В точке эквивалентности определяемое вещество и титрант прореагировали полностью, и в растворе присутствуют только ионы металла и лиганда, полученные при диссоциации комплексоната:



Равновесные концентрации ионов в растворе в данный момент титрования равны между собой: $[\text{M}] = [\text{Y}]$. Учитывая большую прочность образующихся в результате титрования комплексонатов, можно принять, что равновесная концентрация комплексоната равна исходной концентрации определяемого вещества: $[\text{MY}] = c'(\text{X})$. Исходя из выражения (2.56), имеем:

$$[\text{M}] = \sqrt{\frac{[\text{MY}]}{\beta(\text{MY})}} = \sqrt{\frac{c'(\text{X})}{\beta(\text{MY})}}.$$

Возьмем отрицательный логарифм от левой и правой частей этого уравнения и получим выражение для расчета показателя концентрации ионов металла в точке эквивалентности:

$$pM = -\lg[M] = \frac{1}{2}(pc'(X) + \lg\beta(MY)). \quad (2.59)$$

7.4.4. Расчет pM после точки эквивалентности

В растворе присутствует избыток титранта, и его концентрация определяет концентрацию ионов металла в растворе. Концентрация титранта после точки эквивалентности в растворе рассчитывается по уравнению:

$$c(T) = \frac{c'(T) \cdot V(T) - c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(T)}. \quad (2.60)$$

В растворе после точки эквивалентности присутствует избыток титранта, и равновесие образования комплексоната смещено в сторону прямой реакции. Учитывая большую прочность используемых в титриметрии комплексонатов, можно считать, что равновесная концентрация ионов титранта, полученная при диссоциации комплексоната, много меньше общей концентрации титранта в растворе, и принять $[Y] = c(T)$.

Тогда в соответствии с выражением (2.56) концентрация ионов металла в растворе будет равна:

$$[M] = \frac{[MY]}{\beta(MY) \cdot [Y]} = \frac{c'(X)}{\beta(MY) \cdot c(T)}.$$

Возьмем отрицательный логарифм от левой и правой частей этого уравнения и получим выражение для расчета показателя концентрации ионов металла в растворе:

$$pM = pc'(X) + \lg\beta(MY) + \lg c(T).$$

Подставив в последнее соотношение значение концентрации титранта (2.60) в растворе, получим:

$$pM = pc'(X) + \lg\beta(MY) + \lg \frac{c'(T) \cdot V(T) - c'(X) \cdot V(X)}{V(X) + V(T)}. \quad (2.61)$$

Пример. К 25,00 мл 0,1000 моль/л раствора кальция хлорида прибавлено в процессе титрования: 1) 20,00 мл; 2) 25,00 мл; 3) 30,00 мл 0,1000 моль/л раствора ЭДТА. Рассчитать pCa полученных растворов.

Решение

1. Сравнивают количества вещества реагентов в первом случае. Исходное количество вещества кальция хлорида в растворе равно:

$$n(\text{CaCl}_2) = 0,1000 \text{ моль/л} \times 25,00 \times 10^{-3} \text{ л} = 2,500 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество вещества прибавленного титранта равно:

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,1000 \text{ моль/л} \times 20,00 \times 10^{-3} \text{ л} = 2,000 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Определяемое вещество и титрант реагируют в мольном отношении 1:1, поэтому из сравнения полученных данных следует, что в растворе присутствуют неоттитрованные ионы кальция.

2. Рассчитывают $p\text{Ca}$ в растворе 1. Значение показателя концентрации ионов кальция в растворе до точки эквивалентности рассчитывается по формуле (2.58):

$$\begin{aligned} p\text{Ca} &= -\lg \frac{c'(\text{CaCl}_2) \cdot V(\text{CaCl}_2) - c'(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}{V(\text{CaCl}_2) + V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} = \\ &= -\lg \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(25,00 + 20,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}} = \\ &= -\lg 0,0111 = 1,95. \end{aligned}$$

3. Сравнивают количества веществ реагентов во втором случае:

$$n(\text{CaCl}_2) = 2,500 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество вещества прибавленного титранта равно:

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2,500 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Из сравнения полученных данных следует, что реагенты взяты в эквивалентных количествах.

4. Рассчитывают $p\text{Ca}$ в растворе 2. Значение показателя концентрации ионов кальция в растворе в точке эквивалентности рассчитывают из уравнения (2.59):

$$p\text{Ca} = \frac{1}{2}(pc'(\text{CaCl}_2) + \lg\beta(\text{CaY})) = \frac{1}{2}(-\lg 0,1000 + 10,6) = 5,80.$$

5. Сравнивают количества вещества реагентов в третьем случае:

$$n(\text{CaCl}_2) = 2,500 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество вещества прибавленного титранта равно:

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 30,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 3,000 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Из сравнения полученных данных следует, что в растворе присутствует избыток титранта.

б. Рассчитывают pCa в растворе 3. Концентрация титранта в растворе после точки эквивалентности равна (2.60):

$$\begin{aligned}c(T) &= \frac{c'(Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y) - c'(CaCl_2) \cdot V(CaCl_2)}{V(Na_2H_2Y) + V(CaCl_2)} = \\ &= \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 30,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,1000 \text{ моль/л} \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(25,00 + 30,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}} = \\ &= 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.\end{aligned}$$

Отсюда согласно (2.61) показатель концентрации ионов кальция в растворе равен:

$$\begin{aligned}pCa &= pc'(CaCl_2) + \lg\beta(CaY) + \lg c(T) = \\ &= -\lg 0,1000 + 10,6 + \lg 9,09 \cdot 10^{-3} = 9,55.\end{aligned}$$

8. Индикаторные ошибки титриметрического анализа

Индикаторная ошибка - погрешность титрования, обусловленная несовпадением pY (Y - измеряемое свойство раствора при титровании) в конечной точке титрования и в точке эквивалентности. Индикаторные ошибки не должны превышать ошибки измерений и по абсолютной величине должны быть не больше 0,2%. Для этого индикатор при кислотно-основном титровании выбирается таким образом, чтобы величина pT индикатора (см. табл. 6 приложения) находилась внутри рассчитанного скачка титрования. При выборе индикатора для окислительно-восстановительного титрования необходимо, чтобы потенциал перехода окраски индикатора (см. табл. 7 приложения) находился внутри рассчитанного скачка титрования. Кроме того, в ряде случаев при проведении окислительно-восстановительного титрования используются не только обратимые редокс-индикаторы, которые представлены в учебнике Ю.Я. Харитонова (кн. 2, 2010).

8.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Ошибки кислотно-основного титрования вызываются несовпадением pH раствора в конечной точке титрования, равного pT используемого индикатора, и pH раствора в точке эквивалентности.

8.1.1. Водородная ошибка

Водородная ошибка - результат недотитрования сильной кислоты основанием (отрицательная) или перетитрования основания сильной кислотой (положительная) и определяется избытком ионов водорода в конечной точке титрования:

$$X_{(H^+)} = \pm \frac{10^{-pT} \cdot (V(a) + V(b))}{c(a) \cdot V(a)} \cdot 100\%, \quad (2.62)$$

где pT - показатель титрования применяемого индикатора (см. табл. 6 Приложения); a и b - реагирующие кислота и основание.

8.1.2. Гидроксидная ошибка

Гидроксидная ошибка - результат недотитрования сильного основания кислотой (отрицательная) или перетитрования кислоты сильным основанием (положительная) и определяется избытком гидроксид-ионов в конечной точке титрования:

$$X_{(OH^-)} = \pm \frac{10^{-(14-pT)} \cdot (V(a) + V(b))}{c(b) \cdot V(b)} \cdot 100\%. \quad (2.63)$$

8.1.3. Кислотная ошибка

Кислотная ошибка - обусловлена присутствием молекул недотитрованной слабой кислоты в конечной точке титрования:

$$X_{(a)} = -\frac{10^{pK_a - pT}}{10^{pK_a - pT} + 1} \cdot 100\%. \quad (2.64)$$

8.1.4. Основная ошибка

Основная ошибка - обусловлена присутствием молекул недотитрованного слабого основания в конечной точке титрования:

$$X_{(b)} = -\frac{10^{pK_b + pT - 14}}{10^{pK_b + pT - 14} + 1} \cdot 100\%. \quad (2.65)$$

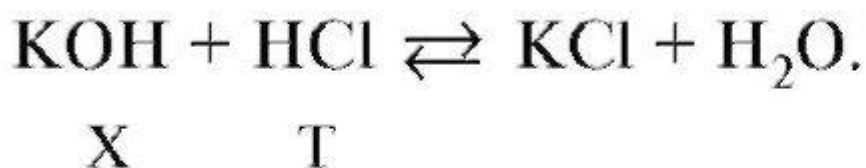
8.1.5. Определение вида и знака ошибки

Рассмотрим различные случаи титрования при значениях концентраций реагентов $c(X) = c(T) = 0,1000$ моль/л. Для определения вида и знака ошибки изобразим условно кривые титрования для рассмотренных выше случаев титрования и сравним рассчитанные значения рН в точке эквивалентности и рН в конечной точке титрования (рТ индикатора). Если при прибавлении титранта титрование заканчивается раньше достижения точки эквивалентности, то в растворе присутствует недотитрованная форма определяемого вещества \times (ошибка отрицательная), которая и определяет форму индикаторной ошибки (водородная, гидроксидная, кислотная, основная). Если при прибавлении титранта титрование заканчивается после достижения точки эквивалентности, то в растворе присутствует избыток титранта (ошибка положительная), который и определяет форму индикаторной ошибки (водородная, гидроксидная).

Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1. Определить индикаторные ошибки при титровании сильного основания сильной кислотой с индикаторами фенолфталеином и метиловым оранжевым.

1. Запишем уравнение реакции:



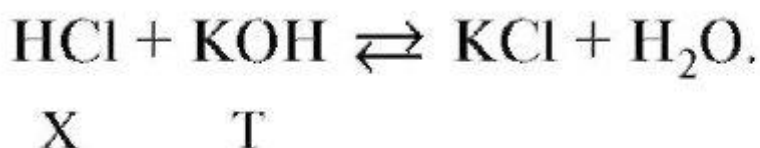
2. Титрование с фенолфталеином.

Титрование начинается из щелочной среды и заканчивается при $pH = 9$, т.е. до достижения точки эквивалентности ($pH = 7$). Раствор недотитрован, в растворе присутствуют гидроксид-ионы, ошибка отрицательная гидроксидная.

3. Титрование с метиловым оранжевым. Титрование начинается из щелочной среды и заканчивается при $pH = 4$, т. е. после достижения точки эквивалентности ($pH = 7$). Раствор перетитрован, в растворе присутствуют ионы водорода, ошибка положительная водородная.

Пример 2. Определить индикаторные ошибки при титровании сильной кислоты сильным основанием с индикаторами фенолфталеином и метиловым оранжевым.

1. Запишем уравнение реакции:



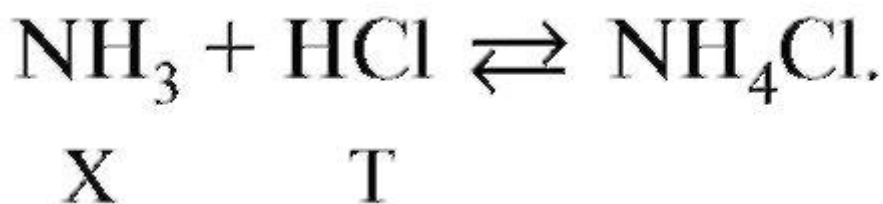
2. Титрование с фенолфталеином.

Титрование начинается из кислой среды и заканчивается при $pH = 9$, т.е. после достижения точки эквивалентности ($pH = 7$). Раствор перетитрован, в растворе присутствуют гидроксид-ионы, ошибка положительная гидроксидная.

3. Титрование с метиловым оранжевым. Титрование начинается из кислой среды и заканчивается при $pH = 4$, т.е. до достижения точки эквивалентности ($pH = 7$). Раствор недотитрован, в растворе присутствуют ионы водорода, ошибка отрицательная водородная.

Пример 3. Определить индикаторные ошибки при титровании слабого основания сильной кислотой с индикаторами фенолфталеином и метиловым оранжевым.

1. Запишем уравнение реакции:



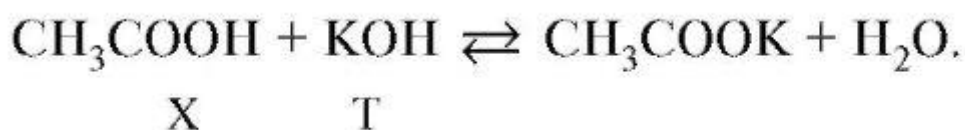
2. Титрование с фенолфталеином.

Титрование начинается из щелочной среды и заканчивается при $pH = 9$, т.е. до достижения точки эквивалентности ($pH = 5,27$). Раствор недотитрован, в растворе присутствуют молекулы аммиака, ошибка отрицательная основная.

3. Титрование с метиловым оранжевым. Титрование начинается из щелочной среды и заканчивается при $pH = 4$, т.е. после достижения точки эквивалентности ($pH = 5,27$). Раствор перетитрован, в растворе присутствуют ионы водорода, ошибка положительная водородная.

Пример 4. Определить индикаторные ошибки при титровании слабой кислоты сильным основанием с индикаторами фенолфталеином и метиловым оранжевым.

1. Запишем уравнение реакции.



2. Титрование с фенолфталеином.

Титрование начинается из кислой среды и заканчивается при $pH = 9$, т.е. после достижения точки эквивалентности ($pH = 8,73$). Раствор перетитрован, в растворе присутствуют гидроксид-ионы, ошибка положительная гидроксидная.

3. Титрование с метиловым оранжевым. Титрование начинается из кислой среды и заканчивается при $pH = 4$, т.е. до достижения точки эквивалентности ($pH = 8,73$). Раствор недотитрован, в растворе присутствуют молекулы слабой кислоты, ошибка отрицательная основная.

8.1.6. Расчет индикаторных ошибок

Пример 1. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 10,00 мл 0,1000 моль/л раствора хлороводородной кислоты 0,1000 моль/л раствором натрия гидроксида с индикаторами метиловым оранжевым и фенолфталеином.

Решение

1. Титрование с метиловым оранжевым, $pT = 4$. В точке эквивалентности раствор имеет нейтральную реакцию среды. Значение pH раствора в конечной точке титрования меньше, чем в точке эквивалентности, т.е. раствор недотитрован. Величина отрицательной водородной ошибки рассчитывается по формуле (2.62)

$$X_{(\text{H}^+)} = -\frac{10^{-4} \cdot (10 + 10) \cdot 10^{-3}}{0,1000 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = -0,2\%.$$

2. Титрование с фенолфталеином, $pT = 9$. Значение pH в конечной точке титрования больше, чем в точке эквивалентности, т.е. раствор перетитрован. Величина положительной гидроксидной ошибки рассчитывается по формуле (2.63)

$$X_{(OH^-)} = + \frac{10^{-(14-9)} \cdot (10 + 10) \cdot 10^{-3}}{0,1000 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = +0,02\%.$$

Пример 2. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 10,00 мл 0,1000 моль/л раствора уксусной кислоты 0,1000 моль/л раствором натрия гидроксида с индикаторами метиловым красным и фенолфталеином.

Решение

1. Титрование с метиловым красным, $pT = 5,5$. Рассчитываем pH раствора в точке эквивалентности при титровании слабой кислоты сильным основанием по формуле (2.40):

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \left(4,76 + \lg \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(10,00 + 10,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}} \right) = 8,73.$$

Значение pH в конечной точке титрования меньше, чем в точке эквивалентности, т.е. раствор недотитрован, и в растворе остались молекулы уксусной кислоты. Величина кислотной ошибки рассчитывается по формуле (2.64):

$$X_{(a)} = - \frac{10^{4,76-5,5}}{10^{4,76-5,5} + 1} \cdot 100\% = -16\%.$$

Ошибка велика.

2. Титрование с фенолфталеином, $pT = 9$. Значение pH в конечной точке титрования больше, чем в точке эквивалентности, т.е. раствор перетитрован, и в растворе появился избыток гидроксид-ионов. Величина положительной гидроксидной ошибки рассчитывается по формуле (2.63):

$$X_{(OH^-)} = + \frac{10^{-(14-9)} \cdot (10 + 10) \cdot 10^{-3}}{0,1000 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = +0,02\%.$$

Пример 3. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 10,00 мл 0,1000 моль/л раствора аммиака 0,1000 моль/л раствором хлороводородной кислоты с индикаторами фенолфталеином и метиловым оранжевым.

Решение

1. Титрование с фенолфталеином, $pT = 9$. Рассчитываем pH раствора в точке эквивалентности при титровании слабого основания сильной кислотой по формуле (2.43):

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \left(4,76 + \lg \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(10,00 + 10,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}} \right) = 5,27.$$

Значение pH раствора в конечной точке титрования больше, чем в точке эквивалентности, т.е. раствор недотитрован, и в растворе остались молекулы аммиака. Величина основной ошибки рассчитывается по формуле (2.65):

$$X_{(b)} = - \frac{10^{4,76+9-14}}{10^{4,76+9-14} + 1} \cdot 100\% = -37\%.$$

Ошибка велика.

2. Титрование с метиловым оранжевым, $pT = 4$. Значение pH раствора в конечной точке титрования меньше, чем в точке эквивалентности, т.е. раствор перетитрован, и в растворе появился избыток ионов водорода. Величина положительной водородной ошибки рассчитывается по формуле (2.62):

$$X_{(H^+)} = + \frac{10^{-4} \cdot (10 + 10) \cdot 10^{-3}}{0,1000 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = +0,2\%.$$

8.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования вызываются несовпадением потенциала раствора в конечной точке титрования, определяемого потенциалом перехода окраски индикатора (см. табл. 7 приложения), и рассчитанного потенциала раствора в точке эквивалентности. Запишем в общем виде уравнение реакции прямого окислительно-восстановительного титрования для случая, когда и определяемое вещество X , и титрант T превращаются в соответствующие продукты реакции в мольном соотношении 1:1:



Отрицательная индикаторная ошибка окислительно-восстановительного титрования допускается, когда титрование заканчивается до достижения точки эквивалентности. В этом случае индикаторная ошибка определяется количеством вещества неоттитрованного определяемого вещества и рассчитывается по формуле:

$$X_{(o-r)} = \pm \frac{n(X)}{n'(X)} \cdot 100\%, \quad (2.66)$$

где $n(X)$ и $n'(X)$ - количества вещества неоттитрованного определяемого вещества \times в конечной точке титрования и определяемого вещества, взятого для анализа соответственно, моль.

При этом количество вещества реагента, взятого для анализа, в любой момент титрования складывается из количества вещества неоттитрованного X_{red} и количества вещества продукта реакции X_{ox} и равно для рассматриваемого титрования $n(X) = n(X_{red}) + n(X_{ox})$.

Положительная индикаторная ошибка окислительно-восстановительного титрования допускается, когда титрование заканчивается после достижения точки эквивалентности. В этом случае индикаторная ошибка определяется количеством вещества избыточного титранта в конечной точке титрования и рассчитывается по формуле:

$$X_{(o-r)} = \pm \frac{n(T)}{n'(T)} \cdot 100\%, \quad (2.67)$$

где $n(T)$ и $n'(T)$ - количества вещества избыточного титранта в конечной точке титрования, прибавленного после достижения точки эквивалентности, и общего количества вещества титранта, которое было прибавлено для достижения конечной точки титрования соответственно, моль.

При этом общее количество вещества титранта, которое было прибавлено для достижения конечной точки титрования, складывается из количества вещества избыточного титранта, прибавленного после достижения точки эквивалентности, и количества вещества титранта, прибавленного до достижения точки эквивалентности. Количество вещества титранта, прибавленного до достижения точки эквивалентности, для рассматриваемого титрования равно количеству вещества восстановленной формы T_{red} .

Пример. Рассчитать индикаторные ошибки титрования раствора олова(II) сульфата раствором железа(III) сульфата с индиго-5-сульфокислотой и толуиленовым синим.

Решение

1. Рассчитывают реальный окислительно-восстановительный потенциал раствора в точке эквивалентности. В соответствии с уравнением реакции



потенциал в точке эквивалентности равен (2.49):

$$\begin{aligned} E_{\text{ТЭ}} &= \frac{1E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) + 2E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+})}{3} = \\ &= \frac{1 \cdot 0,771\text{В} + 2 \cdot 0,15\text{В}}{3} = 0,36\text{В}. \end{aligned}$$

2. Рассчитывают индикаторную ошибку с индиго-5-моносульфокислотой. Потенциал в конечной точке титрования равен потенциалу перехода окраски применяемого индикатора 0,262 В (см. табл. 7 приложения) и меньше потенциала раствора в точке эквивалентности. Раствор недотитрован, и в растворе присутствует редокс-пара $\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}$. На основе уравнения Нернста рассчитывают соотношение концентраций этих ионов в конечной точке титрования:

$$E_{\text{КТИ}} = E(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}) = E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Подставив соответствующие числовые значения, получим:

$$0,262 = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Откуда

$$\lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 3,797; \quad \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = \frac{6266}{1} \text{ и } [\text{Sn}^{4+}] + [\text{Sn}^{2+}] = 6266 + 1 = 6267.$$

Так как в одном и том же растворе равновесная концентрация любого компонента пропорциональна его количеству вещества, то в соответствии с (2.66) имеем:

$$X_{(o-r)} = -\frac{n(\text{Sn}^{2+})}{n(\text{Sn}^{2+}) + n(\text{Sn}^{4+})} \cdot 100\% = -\frac{1}{6267} \cdot 100\% = -0,016\%.$$

Ошибка мала.

3. Рассчитывают индикаторную ошибку с толуиленовым синим. Потенциал в конечной точке титрования 0,601 В (см. табл. 7 приложения) больше потенциала в точке эквивалентности, поэтому раствор перетитрован, в растворе присутствует редокс-пара $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$. На основе уравнения Нернста рассчитывают соотношение концентраций этих ионов в конечной точке титрования:

$$E_{\text{КТТ}} = E(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Подставив соответствующие числовые значения, получим:

$$0,601 = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Откуда:

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = -2,88; \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0,0013}{1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = 0,0013 + 1 = 1,0013.$$

и

Следовательно, в соответствии с уравнением (2.67)

$$X_{(o-r)} = +\frac{0,0013}{1,0013} \cdot 100\% = +0,13\%.$$

имеем:

Ошибка велика.

8.3. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Рассмотрим расчет индикаторной ошибки прямого осадительного титрования для случая, когда факторы эквивалентности определяемого вещества и титранта равны 1. Индикаторная ошибка прямого осадительного титрования

обусловлена перетитрованием раствора вследствие добавления избыточного количества титранта, необходимого для взаимодействия с индикатором в конечной точке титрования, является положительной ошибкой (ее знак часто не указывается) и равна:

$$X_{(s)} = +\frac{n(T)}{n'(T)} \cdot 100\% = +\frac{c(T) \cdot (V(T) + V(X))}{c'(T) \cdot V(T)} \cdot 100\%, \quad (2.68)$$

где $n(T)$ и $n'(T)$ - количества вещества избыточного титранта в растворе в конечной точке титрования и титранта, которое необходимо прибавить для достижения точки эквивалентности соответственно, моль; $c(T)$, $c'(T)$ и $c'(X)$ - молярная концентрация титранта в растворе в конечной точке титрования, исходные молярные концентрации титранта и определяемого вещества соответственно, моль/л; $V(T)$ - объем титранта, который необходимо добавить для достижения точки эквивалентности, л.

Концентрация иона титранта в конечной точке титрования $c(T)$ рассчитывается из значения произведения растворимости соответствующего осадка. Объем титранта $V(T)$ рассчитывается на основе закона эквивалентов для данного титрования.

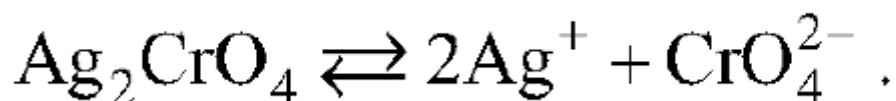
Пример. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 10 мл 0,10 моль/л раствора калия хлорида 0,10 моль/л раствором серебра нитрата в присутствии индикатора калия хромата с молярной концентрацией: 1) 10^{-5} моль/л; 2) 10^{-3} моль/л.

Решение

В процессе титрования в растворе протекает реакция:



1. Рассчитывают концентрацию ионов серебра в конечной точке титрования в первом случае. После полного осаждения хлорид-ионов при прибавлении первой избыточной капли титранта в растворе образуется осадок серебра хромата и устанавливается равновесие:



Условие образования осадка (1.21) в данном случае имеет вид:

$$c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) > K_s^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4).$$

Отсюда концентрация ионов серебра, при которой начинается образование осадка, равна:

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_s^\circ(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}}} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

2. Рассчитывают объем титранта, который необходимо добавить для достижения точки эквивалентности. Закон эквивалентов для данного титрования имеет вид:

$$c'(\text{KCl}) \cdot V(\text{KCl}) = c'(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3),$$

откуда

$$V(\text{AgNO}_3) = c'(\text{KCl}) \cdot V(\text{KCl}) / c'(\text{AgNO}_3) = 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} / 0,1 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ л}$$

3. Рассчитывают индикаторную ошибку. Индикаторная ошибка титрования в первом случае равна (2.68):

$$\begin{aligned} X_{(s)} &= + \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot (V(\text{KCl}) + V(\text{AgNO}_3))}{c'(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)} \cdot 100\% = \\ &= + \frac{3,3 \cdot 10^{-4} \cdot (10 + 10) \cdot 10^{-3}}{0,10 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = +0,66\%. \end{aligned}$$

Ошибка велика.

4. Рассчитывают концентрацию ионов серебра в конечной точке титрования и индикаторную ошибку во втором случае:

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-3}}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Индикаторная ошибка титрования равна:

$$X_{(s)} = + \frac{3,3 \cdot 10^{-5} \cdot (10 + 10) \cdot 10^{-3}}{0,10 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = +0,035\%.$$

8.4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Индикаторная ошибка прямого комплексометрического титрования обусловлена недотитровыванием определяемых ионов металла в конечной точке титрования, так как окраска индикатора меняется до того момента, когда все ионы металла будут связаны в комплексопат. Она всегда отрицательна (ее знак часто не указывается) и рассчитывается по формуле:

$$X_{(\beta)} = -\frac{n(M)}{n'(M)} \cdot 100\% = -\frac{10^{-pM} \cdot (V(M) + V(T))}{c'(M) \cdot V(M)} \cdot 100\%, \quad (2.69)$$

где $n(M)$ и $n'(M)$ - количества вещества ионов металла в растворе в конечной точке титрования и ионов металла, взятых для титрования соответственно, моль; pM - показатель концентрации иона металла, при котором меняется цвет применяемого металлохромного индикатора (см. табл. 8 приложения). Пример. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 10,00 мл 0,10 моль/л раствора кальция хлорида 0,10 моль/л раствором комплексона III с индикаторами: 1) эриохромом Т при $pH = 10$; 2) мурексидом при $pH = 12$; 3) хромовым синим Т при $pH = 13$.

Решение

1. Рассчитывают индикаторную ошибку титрования с индикатором эриохромом Т. В соответствии с выражением (2.69) и данными табл. 8 Приложения ошибка титрования равна:

$$\begin{aligned} X_{(\beta)} &= -\frac{10^{-pM} \cdot (V(Ca^{2+}) + V(Na_2H_2Y))}{c'(Ca^{2+}) \cdot V(Ca^{2+})} \cdot 100\% = \\ &= -\frac{10^{-3,8} \cdot (10 + 10) \cdot 10^{-3}}{0,10 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = -0,3\%. \end{aligned}$$

2. Рассчитывают индикаторную ошибку титрования с мурексидом:

$$X_{(\beta)} = -\frac{10^{-4} \cdot (10 + 10) \cdot 10^{-3}}{0,10 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = -0,2\%.$$

3. Рассчитывают индикаторную ошибку титрования с хромовым синим Т:

$$X_{(\beta)} = -\frac{10^{-3,1} \cdot (10 + 10) \cdot 10^{-3}}{0,10 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = -1,6\%.$$

Титрование возможно только с мурексидом.

Задачи для самостоятельного решения

1. Чувствительность аналитических реакций

1. Предел обнаружения ионов натрия в виде нонагидрата нонацета-та натрия пентауранила равен 0,125 мкг в капле объемом 0,050 мл. Чему равны предельное разбавление и показатель чувствительности для данной реакции? ($4,0 \times 10^5$ мл/г; 5,6)
2. Предел обнаружения ионов марганца(II) натрия висмутатом составляет 5 мкг в объеме раствора 0,20 мл. Чему равно предельное разбавление для данной реакции? ($4,0 \times 10^4$ мл/г)
3. Предельное разбавление реакции обнаружения ионов калия в виде калия гексахлороплатината(IV) равно 1×10^4 мл/г. Определить предел обнаружения иона калия, если реакция удается в объеме раствора 0,05 мл (5 мкг)
4. Предельное разбавление реакции обнаружения хлорид-ионов в виде серебра хлорида равно $1,0 \times 10^6$ мл/г. Вычислить предел обнаружения и показатель чувствительности для этой реакции в капле раствора объемом 0,030 мл. ($3,0 \times 10^{-2}$ мкг; 6)
5. Предел обнаружения ионов калия в виде калия перхлората равен 10 мкг в объеме раствора 0,10 мл. Вычислить предельную концентрацию ионов калия для этой реакции. ($1,0 \times 10^{-4}$ г/мл)
6. Предел обнаружения ионов аммония реактивом Несслера равен 0,050 мкг в объеме раствора 0,050 мл. Вычислить показатель чувствительности и предельное разбавление для этой реакции. (6; $1,0 \times 10^6$ мл/г)
7. Вычислить минимальный объем раствора, требуемый для обнаружения ионов калия в виде гексанитрокобальтата(III) калия и натрия, если предел обнаружения реакции равен 1 мкг и предельное разбавление равно 5×10^4 мл/г. (0,05 мл)
8. Предельное разбавление реакции обнаружения ионов натрия одной из аналитических реакций равно $1,0 \times 10^5$ мл/г, предел обнаружения равен 1 мкг. Определить минимальный объем раствора, требуемый для обнаружения ионов натрия с помощью данной реакции. (0,1 мл)
9. Вычислить предел обнаружения и предельное разбавление для реакции обнаружения иона кальция в виде кальция оксалата, если реакция получается с 0,030 мл 0,00010 моль/л раствора кальция хлорида. (0,12 мкг; $2,5 \times 10^5$ мл/г)
10. При обнаружении иона серебра в виде серебра хромата реакция удается с 0,020 мл 0,00040 моль/л раствора серебра нитрата. Вычислить предел обнаружения и предельное разбавление для данной реакции. (0,9 мкг; $2,2 \times 10^4$ мл/г)

11. Предельная концентрация ионов калия, обнаруживаемая с натрия гидротартратом, равна $1,2 \times 10^{-3}$ г/мл. Чему равна наименьшая молярная концентрация раствора калия хлорида, в котором ион калия может быть обнаружен данной реакцией? (0,031 моль/л)

12. Чему равны предельное разбавление и предел обнаружения для реакции открытия ионов железа(III) аммония тиоцианатом, если реакция удается с 2 мл раствора, полученного разбавлением 0,1%-ного раствора железа(III) в 1000 раз? Плотность раствора после разбавления равна 1 г/мл. (1×10^6 мл/г; 2 мкг)

13. Найти предельное разбавление и предел обнаружения реакции обнаружения ионов серебра в виде серебра хромата, если реакция получается в 0,020 мл раствора, полученного при разбавлении в 25 раз раствора, содержащего 1 г/л серебра. ($2,5 \times 10^4$ мл/г; 0,8 мкг)

14. Предельная концентрация ионов меди(II), обнаруживаемая с купроном, составляет $2,0 \times 10^{-6}$ г/мл, а минимальный объем раствора равен 0,050 мл. Вычислить предел обнаружения ионов меди(II) для данной реакции и молярную концентрацию данного раствора. (0,1 мкг; $3,1 \times 10^{-5}$ моль/л)

15. Вычислить массу натрия сульфата в 200 мл раствора, если предельное разбавление для реакции обнаружения ионов натрия в виде нонагидрата нонацетата натрияцинкатриуранила равно $4,00 \times 10^5$ мл/г. (0,00154 г)

2. Коэффициент активности и активность ионов. рН растворов сильных кислот и сильных оснований

1. Рассчитать ионную силу: 1) 0,050 моль/л раствора калия сульфата; 2) 0,010 моль/л раствора цинка сульфата; 3) 0,020 моль/л раствора калия фосфата. (0,15; 0,04; 0,12)

2. Рассчитать ионную силу: 1) 0,25 моль/л раствора серной кислоты; 2) 0,30 моль/л раствора бария гидроксида. (0,75; 0,90)

3. Рассчитать ионную силу растворов, содержащих в 0,5 л: 1) 0,050 моль калия хлорида; 2) 0,0050 моль хлорида железа(III); 3) 0,0050 моль алюминия сульфата. (0,1; 0,06; 0,15)

4. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,474 г алюмокалиевых квасцов. (0,009)

5. Рассчитать ионную силу раствора, полученного растворением в 500 мл воды 16,11 г глауберовой соли. Изменение объема раствора не учитывать. (0,3)

6. Рассчитать ионную силу раствора, полученного смешиванием равных объемов 0,15 моль/л раствора калия хлорида, 0,060 моль/л раствора калия сульфата и 0,090 моль/л раствора калия фосфата. (0,29)

7. Рассчитать ионную силу раствора, полученного смешиванием одного объема 0,030 моль/л раствора алюминия хлорида, двух объемов 0,030 моль/л раствора алюминия нитрата и трех объемов 0,0040 моль/л раствора алюминия сульфата. (0,12)
8. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего в 1 л раствора 0,010 моль бария нитрата и 0,10 моль натрия хлорида. (0,13)
9. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего в 250 мл раствора 0,025 моль серной кислоты и 0,010 моль азотной кислоты. (0,34)
10. Рассчитать ионную силу раствора, полученного при смешивании равных объемов 0,060 моль/л растворов аммония сульфата, аммония хлорида и аммиака. (0,08)
11. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего в 1 л по 0,05 моль стронция нитрата, калия хлорида и уксусной кислоты. (0,2)
12. Чему равны активности ионов кальция и нитрат-ионов в растворе кальция нитрата с молярной концентрацией 0,10 моль/л? (0,042; 0,16)
13. Рассчитать активность сульфат-ионов в 0,050 моль/л растворе цинка сульфата. (0,021)
14. Рассчитать активность ионов алюминия в 0,040 моль/л растворе алюминия сульфата. (0,022)
15. Чему равна активность ионов калия в 0,010 моль/л растворе калия гексацианоферрата(II)? (0,032)
16. Рассчитать активность гидроксид-ионов в: 1) 0,010 моль/л растворе натрия гидроксида; 2) 0,033 моль/л растворе бария гидроксида. (0,0090; 0,053)
17. Чему равны активности ионов хрома(III) и нитрат-ионов в 0,050 моль/л растворе хрома(III) нитрата? (0,0070; 0,12)
18. Смешали равные объемы раствора 0,020 моль/л бария хлорида и 0,040 моль/л раствора натрия хлорида. Чему равны активности ионов бария и хлорид-ионов в полученном растворе? (0,0050; 0,034)
19. Рассчитать активности ионов водорода в растворе, полученном при смешивании равных объемов 0,070 моль/л соляной кислоты и 0,010 моль/л раствора бария хлорида. (0,030)
20. Какова активность ионов водорода в растворе, полученном при смешивании одного объема 0,10 моль/л раствора соляной кислоты и трех объемов 0,30 моль/л раствора азотной кислоты? (0,20)

21. Чему равны активности ионов никеля и натрия в растворе, 1 л которого содержит 0,010 моль никеля сульфата и 0,020 моль натрия сульфата? (0,0044; 0,032)
22. Смешали равные объемы растворов аммония нитрата, аммония фосфата и аммиака с молярной концентрацией каждого по 0,30 моль/л. Чему равны активности ионов аммония и фосфат-ионов в растворе? (0,36; 0,036)
23. Смешали равные объемы растворов алюминия ацетата и уксусной кислоты с молярными концентрациями по 0,20 моль/л. Чему равны активности ионов алюминия и ацетат-ионов в растворе? (0,027; 0,26)
24. Рассчитать активность ионов кальция и хлорид-ионов в растворе, содержащем в 250 мл 2,775 г кальция хлорида. (0,042; 0,16)
25. В 200 мл раствора содержится 1,250 г меди сульфата пентагидрата. Рассчитать активность ионов меди в растворе. (0,011)
26. Рассчитать рН растворов: 1) $1,00 \times 10^{-5}$ моль/л соляной кислоты; 2) $5,00 \times 10^{-6}$ моль/л серной кислоты. (5,00; 5,00)
27. Рассчитать рН 0,100 моль/л соляной кислоты с учетом и без учета ионной силы. (1,09; 1,00)
28. Рассчитать рН раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,0330 моль/л. (1,27)
29. Рассчитать рН: 1) 0,36%-ной соляной кислоты; 2) 0,33%-ного раствора азотной кислоты. (1,13; 1,38)
30. Рассчитать рН растворов: 1) 0,986%-ного раствора серной кислоты; 2) 1,00%-ного раствора хлорной кислоты. (0,79; 1,09)
31. Рассчитать рН смеси равных объемов $2,00 \times 10^{-3}$ моль/л соляной кислоты и $2,00 \times 10^{-3}$ моль/л раствора азотной кислоты. (2,72)
32. Рассчитать рН смеси равных объемов 0,0600 моль/л раствора серной кислоты и 0,0200 моль/л соляной кислоты. (1,25)
33. Рассчитать рН 0,0250 моль/л раствора натрия гидроксида с учетом и без учета ионной силы раствора. (12,3; 12,4)
34. Рассчитать рН 0,0330 моль/л раствора стронция гидроксида. (12,7)
35. Чему равен рН раствора, содержащего 1,00 г натрия гидроксида в 250 мл раствора? (12,9)
36. Рассчитать рН и рОН раствора бария гидроксида, содержащего 0,00343 г бария гидроксида в 200 мл раствора. (10,3; 3,7)
37. Рассчитать рН 1,94%-ного раствора натрия гидроксида. (13,6)

38. Рассчитать рН раствора, полученного сливанием равных объемов 0,0800 моль/л раствора калия гидроксида и 0,64 моль/л раствора калия сульфата. (12,5)

39. рН раствора азотной кислоты равен 4,0. Чему равны активности ионов водорода и гидроксид-ионов? ($1,0 \times 10^{-4}$; $1,0 \times 10^{-10}$)

40. Рассчитать активность ионов водорода в растворе, рН которого равен 5,30. ($5,01 \times 10^{-6}$)

41. Рассчитать активность ионов водорода в растворе, рОН которого равен 4,80. ($6,31 \times 10^{-10}$)

42. Рассчитать активность гидроксид-ионов, если рН раствора равен 10,57. ($3,72 \times 10^{-4}$)

43. Как изменится рН $1,00 \times 10^{-5}$ моль/л раствора натрия гидроксида при добавлении к 1 л его 0,0100 моль натрия гидроксида? Изменением объема пренебречь. (Увеличится с 9,00 до 12,0)

44. Чему равен рН раствора, полученного добавлением к 1 л 0,46 моль/л раствора серной кислоты 1 л 0,40 моль/л раствора натрия гидроксида? (0,64)

45. Как изменится рН при добавлении к 1 л 0,0100 моль/л соляной кислоты 0,100 моль натрия гидроксида? Изменением объема пренебречь. (Увеличится с 2,05 до 12,9)

46. Рассчитать рН раствора, полученного при сливании равных объемов 0,010 моль/л раствора кальция гидроксида и 0,025 моль/л раствора азотной кислоты. (2,64)

3. Равновесие в системе осадок - насыщенный раствор

1. Рассчитать произведение растворимости серебра хлорида, если молярная концентрация его в насыщенном растворе равна $1,334 \times 10^{-5}$ моль/л. ($1,78 \times 10^{-10}$)

2. Рассчитать произведение растворимости свинца сульфата, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $1,26 \times 10^{-4}$ моль/л. ($1,6 \times 10^{-8}$)

3. Рассчитать произведение растворимости серебра оксалата, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $2,06 \times 10^{-4}$ моль/л. ($3,5 \times 10^{-11}$)

4. Рассчитать произведение растворимости кальция фторида, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $2,15 \times 10^{-4}$ моль/л. ($4,0 \times 10^{-11}$)

5. Рассчитать произведение растворимости серебра арсената, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $1,39 \times 10^{-6}$ моль/л. ($1,0 \times 10^{-22}$)
6. Рассчитать произведение растворимости висмута иодида, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $1,32 \times 10^{-5}$ моль/л. ($8,1 \times 10^{-19}$)
7. Рассчитать произведение растворимости висмута оксалата, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $3,26 \times 10^{-8}$ моль/л. ($4,0 \times 10^{-36}$)
8. Рассчитать произведение растворимости меди(I) иодида, если в 2,0 л его насыщенного раствора содержится $4,0 \cdot 10^{-4}$ г соли. ($1,1 \cdot 10^{-12}$)
9. Рассчитать произведение растворимости свинца хромата, если в 1,0 л его насыщенного раствора содержится $4,3 \cdot 10^{-5}$ г соли. ($1,8 \cdot 10^{-14}$)
10. Рассчитать произведение растворимости бария сульфата, если в 1 л его насыщенного раствора содержится $2,45 \cdot 10^{-3}$ г соли. ($1,1 \times 10^{-10}$)
11. Рассчитать произведение растворимости цинка карбоната, если известно, что в 100 мл его насыщенного раствора содержится $4,8 \cdot 10^{-5}$ г соли. ($1,5 \cdot 10^{-11}$)
12. Рассчитать произведение растворимости серебра хромата, если известно, что в 500 мл его насыщенного раствора содержится $1,08 \times 10^{-2}$ г соли. ($1,1 \times 10^{-12}$)
13. Рассчитать произведение растворимости свежесосажденного магния гидроксида, если в 500 мл его насыщенного раствора содержится $1,55 \times 10^{-2}$ г этого соединения. ($6,0 \times 10^{-10}$)
14. Рассчитать произведение растворимости алюминия фосфата, если в 200 мл его насыщенного раствора содержится $1,85 \times 10^{-8}$ г соли. ($5,75 \times 10^{-19}$)
15. Рассчитать произведение растворимости серебра арсенита, если в 500 мл его насыщенного раствора содержится $5,51 \times 10^{-3}$ г соли. ($1,0 \times 10^{-17}$)
16. Рассчитать произведение растворимости серебра фосфата, если в 100 мл его насыщенного раствора содержится $2,0 \cdot 10^{-4}$ г соли. ($1,4 \times 10^{-20}$)
17. Рассчитать произведение растворимости висмута сульфида, если в 100 мл его насыщенного раствора содержится $8,02 \cdot 10^{-19}$ г соли. ($1,0 \cdot 10^{-97}$)
18. Рассчитать произведение растворимости кальция фосфата, если в 200 мл его насыщенного раствора содержится $4,43 \times 10^{-5}$ г соли. ($2,0 \cdot 10^{-29}$)
19. Рассчитать произведение растворимости магнияаммония фосфата, если в 500 мл его насыщенного раствора содержится $4,33 \cdot 10^{-3}$ г соли. ($2,5 \cdot 10^{-13}$)
20. Рассчитать молярную концентрацию ионов свинца и иодид-ионов в насыщенном растворе свинца иодида. ($6,5 \times 10^{-4}$ моль/л; $1,3 \times 10^{-3}$ моль/л)

21. Рассчитать молярную концентрацию ионов висмута и иодид-ионов в насыщенном растворе висмута иодида. ($1,32 \times 10^{-5}$ моль/л; $3,96 \times 10^{-5}$ моль/л)
22. Рассчитать молярную концентрацию ионов бария и фосфат-ионов в насыщенном растворе бария фосфата. ($2,67 \times 10^{-8}$ моль/л; $1,78 \times 10^{-8}$ моль/л)
23. Рассчитать молярную концентрацию ионов висмута и оксалат-ионов в насыщенном растворе висмута оксалата. ($6,53 \times 10^{-8}$ моль/л; $9,79 \times 10^{-8}$ моль/л)
24. Сколько граммов серебра бромиды содержится в 500 мл его насыщенного раствора? ($6,83 \times 10^{-5}$ г)
25. Сколько граммов бария карбоната содержится в 200 мл его насыщенного раствора? ($7,9 \times 10^{-4}$ г)
26. Сколько граммов бария иодата содержится в 600 мл его насыщенного раствора? (0,21 г)
27. Сколько граммов золота(III) иодида содержится в 50 мл его насыщенного раствора? ($4,01 \times 10^{-11}$ г)
28. Сколько граммов свинца арсената содержится в 300 мл его насыщенного раствора? ($8,85 \times 10^{-6}$ г)
29. Сколько граммов меди(II) гексацианоферрата(II) растворится в 750 мл воды? ($8,1 \times 10^{-4}$ г)
30. Сколько граммов свинца содержится в 500 мл насыщенного раствора свинца сульфата? ($1,31 \times 10^{-2}$ г)
31. Сколько граммов серебра содержится в 200 мл насыщенного раствора серебра оксалата? ($8,9 \times 10^{-3}$ г)
32. Сколько граммов фторид-ионов содержится в 300 мл насыщенного раствора кальция фторида? ($2,46 \times 10^{-3}$ г)
33. Сколько граммов висмута содержится в 750 мл насыщенного раствора висмута оксалата? ($1,02 \times 10^{-5}$ г)
34. Образуется ли осадок стронция сульфата при смешивании равных объемов растворов стронция хлорида и калия сульфата, если их исходные молярные концентрации составляют 5×10^{-4} моль/л? (Осадок не образуется)
35. Образуется ли осадок свинца хлорида, если смешать равные объемы растворов соляной кислоты с концентрацией 0,02 моль/л и свинца нитрата с молярной концентрацией 0,01 моль/л? (Осадок не образуется)
36. Смешали равные объемы растворов серебра нитрата и калия хромата с молярными концентрациями по 0,01 моль/л. Образуется ли осадок серебра хромата? (Осадок образуется)

37. Образуется ли осадок цинка фосфата при смешивании равных объемов 0,005 моль/л раствора цинка нитрата и 0,003 моль/л раствора калия фосфата? (Осадок образуется)
38. В водном растворе сероводорода концентрация сульфид-ионов равна $1,2 \times 10^{-13}$ моль/л. Образуется ли осадок свинца сульфида при пропускании сероводорода через насыщенный раствор свинца хлорида? (Осадок образуется)
39. При какой величине рН раствора начнется образование железа(III) гидроксида при прибавлении щелочи к раствору железа(III) хлорида с молярной концентрацией 0,10 моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (рН > 1,2)
40. При какой величине рН раствора начнется образование алюминия гидроксида при прибавлении щелочи к раствору алюминия сульфата с молярной концентрацией 0,010 моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (рН > 3,4)
41. При какой величине рН раствора начнется образование меди гидроксида при прибавлении щелочи к раствору меди нитрата с молярной концентрацией 0,20 моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (рН > 4,8)
42. При какой величине рН раствора начнется образование никеля(II) гидроксида при прибавлении щелочи к раствору никеля(II) сульфата с молярной концентрацией 0,15 моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (рН > 7,1)
43. При какой концентрации карбонатных ионов в растворе начнется перевод бария сульфата в бария карбонат? ($c(\text{CO}_3^{2-}) > 3,8 \times 10^{-5}$ моль/л)
44. При какой концентрации карбонатных ионов в растворе начнется перевод стронция сульфата в стронция карбонат? ($c(\text{CO}_3^{2-}) > 1,94 \times 10^{-7}$ моль/л)
45. При какой молярной концентрации арсенат-ионов из насыщенного раствора свинца хлорида выпадет осадок свинца арсената? ($c(\text{AsO}_4^{3-}) > 1,0 \times 10^{-15}$ моль/л)
46. Какой должна быть молярная концентрация карбонат-ионов, чтобы из насыщенного раствора кобальта(II) арсената выпал осадок кобальта(II) карбоната? ($c(\text{CO}_3^{2-}) > 3,75 \times 10^{-5}$ моль/л)
47. Какой должна быть молярная концентрация оксалат-ионов, чтобы из насыщенного раствора кальция фосфата выпал осадок кальция оксалата? ($c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > 1,07 \times 10^{-3}$ моль/л)
48. При какой молярной концентрации фосфат-ионов из насыщенного раствора серебра оксалата выпадет осадок серебра фосфата? ($c(\text{P}^{3-}) > 1,86 \times 10^{-10}$ моль/л)

49. Как изменится молярная растворимость серебра иодида, если к его насыщенному раствору добавить калия иодид до концентрации $1,0 \times 10^{-4}$ моль/л? (Уменьшится в $1,1 \times 10^4$ раз)
50. Во сколько раз молярная растворимость кадмия карбоната в воде больше его молярной растворимости в растворе кадмия сульфата с молярной концентрацией $5,0 \times 10^{-3}$ моль/л? (В 5000 раз)
51. В водном растворе сероводорода концентрация сульфид-ионов составляет $1,3 \times 10^{-13}$ моль/л. Во сколько раз молярная растворимость серебра сульфида в водном растворе сероводорода меньше его растворимости в воде? (В 72 раза)
52. Как изменится растворимость свинца иодата, если к его насыщенному водному раствору добавить натрия иодат до концентрации $2,0 \times 10^{-4}$ моль/л? (Уменьшится в 6,2 раза)
53. Во сколько раз уменьшится содержание свежееосажденного магния гидроксида в его насыщенном водном растворе при добавлении натрия гидроксида до концентрации $5,0 \times 10^{-3}$ моль/л? (В 22 раза)
54. Как изменится молярная растворимость висмута(III) сульфида, если в его насыщенном растворе создать концентрацию сульфид-ионов, равную $1,0 \times 10^{-13}$ моль/л? (Уменьшится в $3,1 \times 10^9$ раз)
55. Рассчитать величину молярной растворимости серебра бромида в 0,100 моль/л растворе стронция бромида: 1) без учета ионной силы раствора; 2) с учетом ионной силы раствора. ($2,65 \times 10^{-12}$ моль/л; $4,04 \times 10^{-12}$ моль/л)
56. Чему равна молярная растворимость цинка карбоната в 0,100 моль/л растворе натрия карбоната: 1) без учета ионной силы раствора; 2) с учетом ионной силы раствора? ($1,45 \times 10^{-10}$ моль/л; $8,22 \times 10^{-10}$ моль/л)
57. Чему равна молярная растворимость свинца хромата в 0,10 моль/л растворе калия хромата: 1) без учета ионной силы раствора; 2) с учетом ионной силы раствора? ($1,8 \times 10^{-13}$ моль/л; $1,0 \times 10^{-12}$ моль/л)
58. Чему равна молярная растворимость меди(II) гексацианоферрата(II) в 0,0500 моль/л растворе калия гексацианоферрата(II):
1) без учета ионной силы раствора; 2) с учетом ионной силы раствора? ($2,55 \times 10^{-8}$ моль/л; $2,08 \times 10^{-7}$ моль/л)
59. Как изменится растворимость свинца(II) сульфата, если к 100 мл его насыщенного раствора прибавить 0,348 г калия сульфата? Изменением объема пренебречь. (Уменьшится в 158 раз)
60. Как изменится растворимость серебра хромата, если к 200 мл его насыщенного раствора прибавить 0,388 г калия хромата? Изменением объема пренебречь. (Уменьшится в 12,4 раза)

61. Как изменится растворимость серебра фосфата, если к 250 мл его насыщенного раствора прибавить 0,531 г калия фосфата? Изменением объема пренебречь. (Уменьшится в 12,9 раза)
62. Как изменится растворимость висмута оксалата, если к 500 мл его насыщенного раствора прибавить 0,067 г натрия оксалата? Изменением объема раствора пренебречь. (Уменьшится в $1,03 \times 10^6$ раз)
63. Сколько граммов кадмия содержится в 500 мл насыщенного раствора свежесосажденного кадмия гидроксида, если концентрация калия гидроксида в этом растворе равна $1,0 \times 10^{-4}$ моль/л? ($1,2 \times 10^{-4}$ г)
64. Сколько граммов бария находится в 200 мл насыщенного раствора бария иодата, содержащего 0,428 г калия иодата? ($4,1 \times 10^{-4}$ г)
65. Сколько граммов кальция оксалата может раствориться в 200 мл 0,10 моль/л раствора: 1) натрия оксалата; 2) кальция хлорида? Решение дать с учетом ионной силы раствора. ($3,34 \times 10^{-6}$ г; $3,34 \times 10^{-6}$ г)
66. Сколько граммов меди гидроксида может раствориться в 350 мл 0,20 моль/л раствора: 1) меди нитрата; 2) калия гидроксида? Решение дать с учетом ионной силы раствора. ($1,69 \times 10^{-8}$ г; $2,7 \times 10^{-16}$ г)
67. Сколько граммов свинца арсената может раствориться в 500 мл 0,15 моль/л раствора: 1) свинца нитрата; 2) натрия арсената? Решение дать с учетом ионной силы раствора. ($1,26 \times 10^{-13}$ г; $1,35 \times 10^{-9}$ г)
68. Сколько граммов серебра хромата может раствориться в 500 мл 0,010 моль/л раствора: 1) серебра нитрата; 2) калия хромата? ($1,82 \times 10^{-6}$ г; $8,7 \times 10^{-4}$ г)
69. Сколько граммов кальция фторида может раствориться в 200 мл 0,010 моль/л раствора: 1) кальция хлорида; 2) калия фторида? ($4,94 \times 10^{-4}$ г; $6,25 \times 10^{-6}$ г)
70. Сколько граммов серебра фосфата может раствориться в 100 мл 0,10 моль/л раствора: 1) натрия фосфата; 2) серебра ацетата? Решение дать с учетом ионной силы раствора. ($1,26 \times 10^{-5}$ г; $6,4 \times 10^{-15}$ г)
71. Вычислить молярную растворимость свинца иодата в 0,10 моль/л растворе калия нитрата. ($6,1 \times 10^{-5}$ моль /л)
72. Сколько граммов свежесосажденного никеля гидроксида может раствориться в 200 мл 0,050 моль/л растворе калия нитрата? ($2,1 \times 10^{-4}$ г)
73. Сколько граммов бария фосфата может раствориться в 250 мл 0,250 моль/л раствора натрия хлорида? Решение дать с учетом ионной силы раствора. ($4,98 \times 10^{-6}$ г)

74. Сколько граммов серебра фосфата может раствориться в 250 мл раствора, содержащего 4,25 г натрия нитрата? Решение дать с учетом ионной силы раствора. ($9,47 \times 10^{-4}$ г)

75. Как изменится молярная растворимость серебра иодида, если в его насыщенный раствор добавить бария нитрат до концентрации 0,017 моль/л? Изменением объема раствора пренебречь. (Увеличится в 1,2 раза)

76. Как изменится молярная растворимость кальция оксалата, если в его насыщенный раствор добавить калия хлорид до концентрации 0,10 моль/л? Изменением объема раствора пренебречь. (Увеличится в 2,3 раза)

77. Как изменится молярная растворимость висмута оксалата, если в 500 мл его насыщенного раствора добавить 7,1 г натрия сульфата? Изменением объема раствора пренебречь. (Увеличится в 3,7 раза)

4. Кислотно-основные равновесия в растворах слабых электролитов

1. Рассчитать концентрацию формиат-ионов в 0,050 моль/л растворе муравьиной кислоты. ($3,0 \times 10^{-3}$ моль/л)

2. Рассчитать концентрацию ионов оксония в 0,050 моль/л растворе угольной кислоты. ($1,5 \times 10^{-4}$ моль/л)

3. Рассчитать концентрацию ионов аммония в 0,020 моль/л растворе аммиака. ($5,9 \times 10^{-4}$ моль /л)

4. Рассчитать концентрацию гипохлорит-ионов в 0,020 моль/л растворе хлорноватистой кислоты, если степень ионизации кислоты равна 0,12%. ($2,4 \times 10^{-5}$ моль/л)

5. Рассчитать концентрацию гидроксид-ионов в 0,050 моль/л растворе пиридина, если степень ионизации основания равна 0,017%. ($8,5 \times 10^{-6}$ моль/л)

6. Рассчитать молярную концентрацию раствора азотистой кислоты, если молярная концентрация нитрит-ионов в этом растворе равна $1,0 \times 10^{-2}$ моль/л. (0,20 моль/л)

7. Рассчитать молярную концентрацию водного раствора пиридина, в котором концентрация ионов пиридиния составляет $1,22 \times 10^{-5}$ моль/л. (0,10 моль/л)

8. Рассчитать pH растворов: 1) 0,50 моль/л муравьиной кислоты; 2) 0,020 моль/л молочной кислоты; 3) 0,15 моль/л хлоруксусной кислоты. (2,03; 2,76; 1,84)

9. Рассчитать pH растворов: 1) 0,200 моль/л пиридина; 2) 0,0200 моль/л диэтиламина; 3) 0,120 моль/л метиламина. (9,24; 11,7; 11,9)

10. Рассчитать pH раствора, в 250 мл которого содержится 1,53 г бензойной кислоты. (2,75)
11. Рассчитать pH раствора, в 500 мл которого содержится 1,55 г ортоборной кислоты. (5,23)
12. В 1,0 л насыщенного раствора сероводорода содержится 4,0 г сероводорода. Рассчитать pH этого раствора. (3,96)
13. Рассчитать pH раствора, в 200 мл которого содержится 0,364 г пиридина. (8,77)
14. Рассчитать pH 8,14%-ного раствора уксусной кислоты. (2,31)
15. Рассчитать pH 3,0%-ного раствора водорода пероксида. Плотность раствора принять равной 1 г/мл. (5,88)
16. Рассчитать pH 1,89%-ного раствора аммиака. (11,6)
17. Рассчитать константу гидролиза и степень гидролиза соли в 0,100 моль/л растворе натрия ацетата. ($5,75 \times 10^{-10}$; $7,58 \times 10^{-3}\%$)
18. Рассчитать константу гидролиза и степень гидролиза соли в 0,050 моль/л растворе калия сульфита. ($1,6 \times 10^{-7}$; 0,18%)
19. Рассчитать константу гидролиза и степень гидролиза соли в 0,10 моль/л растворе аммония сульфата. ($5,7 \times 10^{-10}$; $5,3 \times 10^{-3}\%$)
20. Рассчитать pH растворов: 1) 0,030 моль/л аммония нитрата; 2) 0,050 моль/л аммония сульфата. (5,38; 5,12)
21. Рассчитать pH растворов: 1) 0,200 моль/л натрия формиата; 2) 0,300 моль/л натрия бензоата; 3) 0,250 моль/л калия гипобромита. (8,53; 8,84; 11,0)
22. Рассчитать pH растворов: 1) 0,100 моль/л натрия фосфата; 2) 0,0500 моль/л калия сульфита; 3) 0,0200 моль/л калия сульфида. (12,7; 9,95; 12,5)
23. Рассчитать молярную концентрацию раствора аммония хлорида, если pH этого раствора равен 5,20. ($6,9 \times 10^{-2}$ моль/л)
24. Рассчитать молярную концентрацию раствора натрия ацетата, если pH этого раствора равен 9,0. (0,17 моль/л)
25. Рассчитать молярную концентрацию раствора натрия оксалата, если pH этого раствора равен 8,5. (0,054 моль/л)
26. Рассчитать молярную концентрацию раствора калия арсената, если pH этого раствора равен 12. (0,030 моль/л)
27. Как изменится pH 0,10 моль/л раствора натрия формиата, если этот раствор разбавить в 10 раз? (Уменьшится на 0,50)

28. Как изменится рН 0,10 моль/л раствора калия фторида, если к 50 мл этого раствора прибавить 200 мл воды? (Уменьшится на 0,35)
29. Рассчитать рН раствора аммония нитрата, содержащего $8,00 \times 10^{-3}$ г/мл соли. (5,12)
30. Рассчитать рН раствора калия нитрита, содержащего 3,404 г соли в 200 мл раствора. (8,30)
31. Рассчитать рН раствора калия сульфида, содержащего 1,65 г соли в 300 мл раствора. (12,7)
32. Рассчитать рН раствора натрия фосфата, содержащего 2,05 г соли в 250 мл раствора. (12,5)
33. Вычислить рН 0,0500 моль/л растворов: 1) натрия гидрофосфата; 2) натрия дигидрофосфата. (9,76; 4,68)
34. Вычислить рН 0,100 моль/л растворов: 1) натрия гидросульфида; 2) натрия гидросульфита. (9,80; 4,53)
35. Вычислить рН буферных растворов, в 1 л которых содержится:
- 1) 0,100 моль уксусной кислоты и 0,0100 моль натрия ацетата;
 - 2) 0,100 моль аммиака и 0,200 моль аммония нитрата. (3,76; 8,94)
36. Рассчитать рН буферных растворов, полученных при смешивании: 1) 15,0 мл 0,500 моль/л раствора уксусной кислоты и 25,0 мл 0,500 моль/л раствора натрия ацетата; 2) 10,0 мл 0,0500 моль/л раствора муравьиной кислоты и 15,0 мл 0,0400 моль/л раствора натрия формиата. (4,98; 3,83)
37. Рассчитать рН буферных растворов, полученных при смешивании: 1) 30,0 мл 0,400 моль/л аммиака и 40,0 мл 0,600 моль/л аммония нитрата; 2) 40,0 мл 0,500 моль/л аммиака и 60,0 мл 0,500 моль/л аммония сульфата. (8,94; 8,76)
38. Рассчитать рН буферных растворов, полученных смешиванием: 1) 15,0 мл 0,500 моль/л раствора уксусной кислоты и 10,0 мл 0,500 моль/л раствора натрия гидроксида; 2) 10,0 мл 0,0500 моль/л раствора муравьиной кислоты и 15,0 мл 0,0200 моль/л раствора натрия гидроксида. (5,06; 3,93)
39. Рассчитать рН буферных растворов, полученных смешиванием: 1) 30,0 мл 0,400 моль/л аммиака и 40,0 мл 0,200 моль/л соляной кислоты; 2) 40,0 мл 0,500 моль/л аммиака и 60,0 мл 0,100 моль/л раствора серной кислоты. (8,94; 9,06)
40. Рассчитать рН буферного раствора, содержащего в 1 л раствора 0,100 моль натрия гидрофосфата и 0,300 моль натрия дигидрофосфата. (6,73)
41. Рассчитать рН буферного раствора, содержащего в 1 л его 0,0804 моль натрия гидрокарбоната и 0,0398 моль натрия карбоната. (10,0)

42. Как изменится рН аммиачного буферного раствора, содержащего 0,15 моль аммиака и 0,20 моль аммония хлорида в 1 л раствора, если к 50 мл этого раствора прибавить: 1) 25 мл 0,30 моль/л раствора калия гидроксида; 2) 10 мл 0,25 моль/л раствора серной кислоты? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора при добавлении сильной кислоты и щелочи. (1. Увеличится на 0,90; 2. Уменьшится на 0,65; 0,13; 0,16)

43. Как изменится рН ацетатного буферного раствора, содержащего 0,25 моль уксусной кислоты и 0,30 моль калия ацетата в 1 л раствора, если к 150 мл этого раствора прибавить: 1) 50 мл 0,20 моль/л раствора бария гидроксида; 2) 25 мл 0,80 моль/л раствора хлороводородной кислоты? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора при добавлении сильной кислоты и щелочи. (1. Увеличится на 0,49. 2. Уменьшится на 0,44; 0,24; 0,21)

44. К 200 мл 0,40 моль/л раствора уксусной кислоты прибавили 9,84 г твердого натрия ацетата. Разбавление раствора не учитывать. К полученному буферному раствору прибавили: 1) 50 мл 0,60 моль/л раствора калия гидроксида; 2) 20 мл 1,0 моль/л раствора серной кислоты. Как изменится рН ацетатного буферного раствора? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора при добавлении сильной кислоты и щелочи. (1. Увеличится на 0,30. 2. Уменьшится на 0,35; 0,47; 0,34)

45. К 400 мл 0,20 моль/л раствора аммиака прибавили 3,475 г твердого аммония хлорида. Разбавление раствора не учитывать. К полученному буферному раствору прибавили: 1) 50 мл 0,20 моль/л раствора серной кислоты; 2) 150 мл 0,10 моль/л раствора бария гидроксида. Как изменится рН буферного раствора? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора при добавлении сильной кислоты и щелочи. (1. Уменьшится на 0,24. 2. Увеличится на 0,41; 0,16; 0,14)

46. Как изменится рН аммиачного буферного раствора, содержащего по 0,10 моль аммиака и аммония хлорида в 0,25 л раствора, если к 100 мл этого раствора прибавить: 1) 0,015 моль хлороводорода; 2) 0,025 моль калия гидроксида? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора. (1. Уменьшится на 0,34. 2. Увеличится на 0,64; 0,33)

47. Как изменится рН формиатного буферного раствора, содержащего по 0,25 моль муравьиной кислоты и калия формиата в 500 мл раствора, если к 50 мл этого раствора прибавить: 1) 50 мл 0,20 моль/л раствора хлороводородной кислоты; 2) 30 мл 0,50 моль/л раствора калия гидроксида? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора. (1. Уменьшится на 0,37. 2. Увеличится на 0,60; 0,41)

48. Рассчитать отношение молярных концентраций муравьиной кислоты и ее натриевой соли в формиатном буферном растворе, если величина рН этого раствора равна 3,15. (4:1)

49. Рассчитать отношение молярных концентраций аммиака и аммония хлорида в аммиачном буферном растворе, если величина рН этого раствора равна 8,94. (1:2)

50. Сколько мг натрия ацетата необходимо прибавить к 3,0 мл 0,10 моль/л раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с концентрацией ионов оксония, равной $4,5 \times 10^{-5}$ моль/л? (9,6 мг)

51. Сколько мг аммония хлорида необходимо прибавить к 10 мл 0,10 моль/л раствора аммиака, чтобы получить раствор с концентрацией ионов оксония, равной $1,0 \times 10^{-9}$ моль/л? (93 мг)

52. Сколько граммов натрия ацетата следует прибавить к 5,0 мл 0,10 моль/л раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с рН, равным 5,5? (0,23 г)

5. Равновесия в окислительно-восстановительных системах

1. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары железо(III) -железо(II), если отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм в растворе равно: 1) 1:1; 2) 10:1; 3) 1:10. (0,77 В; 0,83 В; 0,71 В)

2. Как изменится реальный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары церий(IV) -церий(III) по сравнению со стандартным, если: 1) увеличить концентрацию окисленной формы в 20 раз; 2) увеличить концентрацию восстановленной формы в 5 раз? (1. Возрастет на 0,077 В. 2. Уменьшится на 0,041 В)

3. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал электрода, опущенного в раствор, в котором молярные концентрации калия перманганата и марганца(II) сульфата одинаковы, а рН равен 1. (1,42 В)

4. Чему равен реальный окислительно-восстановительный потенциал электрода, опущенного в раствор, 1 л которого содержит по 0,0100 моль калия бромата, калия бромида и хлороводорода? (1,33 В)

5. Как изменится реальный окислительно-восстановительный потенциал электрода, опущенного в раствор, содержащий калия хлорат и калия хлорид в равных молярных концентрациях, если рН этого раствора изменить от 5 до 1? (Увеличится на 0,24 В)

6. Чему равен реальный окислительно-восстановительный потенциал раствора, в котором молярные концентрации калия иодата и калия иодида равны $1,0 \times 10^{-4}$ моль/л и $1,0 \times 10^{-2}$ моль/л соответственно, при рН раствора 2? (0,94 В)

7. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал системы, полученной при смешивании 30 мл 0,15 моль/л раствора церия(IV) сульфата с 20 мл 0,050 моль/л раствора церия(III) сульфата? (1,79 В)

8. Смешали растворы калия перманганата и марганца(II) сульфата в объемном соотношении 1:10. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора, если концентрации исходных растворов составляли по 0,100 моль/л, а рН полученного раствора равен 2. (1,31 В)
9. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал раствора, полученного при смешивании 30 мл 0,20 моль/л раствора калия бромата, 60 мл 0,10 моль/л раствора калия бромида и 10 мл 0,050 моль/л раствора серной кислоты. (1,33 В)
10. Чему равен окислительно-восстановительный потенциал раствора, полученного смешиванием 100 мл 0,10 моль/л раствора калия дихромата, 50 мл 0,10 моль/л раствора хрома(III) хлорида и 100 мл 0,125 моль/л раствора серной кислоты? (1,21 В)
11. В 200 мл раствора серной кислоты растворили 0,0400 г железа(III) сульфата и 0,304 г железа(II) сульфата. Чему равен окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора? (0,71 В)
12. В 100 мл воды растворили 0,588 г калия дихромата и 2,234 г хрома(III) хлорида. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора, если рН его равен 6. (0,50 В)
13. Окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары олово(IV) - олово(II) равен 0,20 В. Чему равно отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары в растворе? (50:1)
14. Окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары железо(III) - железо(II) равен 0,712 В. Чему равно отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары в растворе? (1:10)
15. При каком значении рН окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары бромат-бромид в кислой среде составляет 1,28 В, если молярные концентрации окисленной и восстановленной форм равны между собой? (2,88)
16. Смешали подкисленные серной кислотой 0,10 моль/л раствор калия перманганата и 0,40 моль/л раствор марганца(II) сульфата в объемном соотношении 4:1. Рассчитать рН полученного раствора, если окислительно-восстановительный потенциал этого раствора равен 1,17 В. (3,6)
17. Рассчитать, можно ли осуществить в стандартных состояниях веществ реакцию окисления хлорид-ионов ионами церия(IV)? (Можно, так как $\Delta E^\circ > 0$)
18. Рассчитать, можно ли в стандартных состояниях веществ окислить хлорид-ионы перманганат-ионами в кислой среде? (Можно, так как $\Delta E^\circ > 0$)

19. Рассчитать, можно ли в стандартных состояниях веществ окислить ионы железа(II) ионами церия(IV)? (Можно, так как $\Delta E^\circ > 0$)

20. Рассчитать, можно ли в стандартных состояниях веществ окислить ионы железа (II) ионами олова(IV)? (Нельзя, так как $\Delta E^\circ < 0$)

21. Рассчитать, можно ли в стандартных состояниях веществ осуществить реакцию окисления тиосульфат-ионов до тетраионат-ионов трийодид-ионами? (Можно, так как $\Delta E^\circ > 0$)

22. Рассчитать, можно ли в стандартных состояниях веществ осуществить реакцию окисления бромид-ионов до свободного брома перманганат-ионами в кислой среде? (Можно, так как $\Delta E^\circ > 0$)

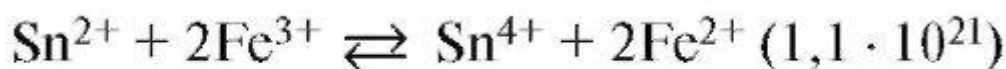
23. Раствор содержит редокс-пару из хлора и ионов хлора в стандартных состояниях веществ и редокс-пару из калия бромата и калия бромида с молярными концентрациями по 0,10 моль/л. Какой процесс может пойти в системе, если pH раствора в ходе реакции равен: 1) 1; 2) 5? (1. Окисление хлорид-ионов. 2. Окисление бромид-ионов)

24. Раствор содержит редокс-пару из брома и калия бромида и редокс-пару из калия дихромата и хрома(III) хлорида. Молярные концентрации всех указанных реагентов равны по 0,10 моль/л. Какой процесс может пойти в системе, если pH раствора в ходе реакции равен: 1) 1; 2) 4? (1. Окисление бромид-ионов. 2. Окисление ионов хрома(III))

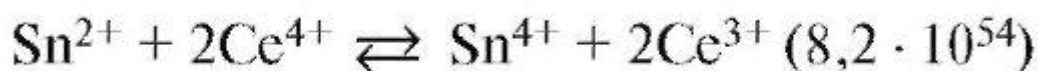
25. Какой процесс может пойти в системе, содержащей калия дихромат и калия иодид с молярными концентрациями по 0,010 моль/л и иодноватистую кислоту и хрома(III) сульфат с молярными концентрациями по 0,10 моль/л, если pH раствора в процессе реакции равен: 1) 4; 2) 2? (1. Окисление ионов хрома(III). 2. Окисление иодид-ионов)

26. Какой процесс может пойти в системе, содержащей калия бромат и марганца(II) сульфат с молярными концентрациями по 0,010 моль/л и калия перманганат и калия бромид с молярными концентрациями по 0,10 моль/л, если pH раствора в процессе реакции равен: 1) 1; 2) 3? (1. Окисление бромид-ионов; 2. Окисление ионов марганца(II))

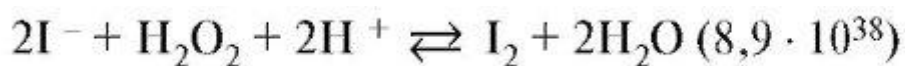
27. Рассчитать константу равновесия реакции:



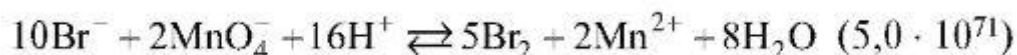
28. Рассчитать константу равновесия реакции:



29. Рассчитать константу равновесия реакции:



30. Рассчитать константу равновесия реакции:



31. Сравнить полноту окисления иодид-ионов ионами железа(III) и дихромат-ионами в стандартных состояниях веществ. (Увеличится в $6,0 \times 10^{72}$ раз)

32. Сравнить полноту окисления мышьяка(III) перманганат-ионами и бромат-ионами в стандартных состояниях веществ. (Уменьшится в $3,2 \times 10^{70}$ раз)

6. Равновесия в растворах комплексных соединений

1. Рассчитать равновесную концентрацию ионов серебра(I) в 0,10 моль/л растворе калия тиосульфатоаргентата(I). ($1,2 \times 10^{-5}$ моль /л)

2. Рассчитать равновесные концентрации ионов серебра(I) и цианид-ионов в 0,20 моль/л растворе калия дицианоаргентата(I). ($8,9 \times 10^{-8}$ моль/л; $1,8 \times 10^{-7}$ моль/л)

3. Рассчитать равновесные концентрации аммиака и ионов золота(I) в 0,10 моль/л растворе диамминзолота(I)нитрата. ($5,8 \times 10^{-10}$ моль/л; $2,9 \times 10^{-10}$ моль/л)

4. Рассчитать равновесные концентрации ионов серебра(I) и тиосульфат-ионов в 0,10 моль/л растворе калия тритиосульфатоаргентата(I). ($7,2 \times 10^{-5}$ моль /л; $2,2 \times 10^{-4}$ моль /л)

5. Рассчитать равновесные концентрации ионов ртути(II) и сульфит-ионов в 0,10 моль/л растворе натрия трисульфитомеркура(II). ($1,4 \times 10^{-7}$ моль/л; $4,2 \times 10^{-7}$ моль/л)

6. Рассчитать равновесные концентрации ионов ртути(II) и иодид-ионов в 0,20 моль/л растворе калия тетраиодомеркура(II). ($2,58 \times 10^{-7}$ моль/л; $1,03 \times 10^{-6}$ моль/л)

7. Рассчитать равновесные концентрации аммиака и ионов цинка в 0,30 моль/л растворе тетраамминцинкахлорида. ($4,0 \times 10^{-3}$ моль/л; $1,6 \times 10^{-2}$ моль /л)

8. Рассчитать равновесные концентрации ионов кобальта и аммиака в 0,20 моль/л растворе гексамминкобальта(III)хлорида. ($1,6 \times 10^{-6}$ моль/л; $9,6 \times 10^{-6}$ моль/л)

9. Рассчитать равновесные концентрации ионов никеля(II) и цианид-ионов в 0,10 моль/л растворе калия пентацианоникелата(II). ($1,6 \times 10^{-6}$ моль /л; $8,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

10. Рассчитать равновесные концентрации ионов железа(III) и цианид-ионов в 0,20 моль/л растворе калия гексацианоферрата(III). ($9,2 \times 10^{-8}$ моль/л; $5,5 \times 10^{-7}$ моль/л)
11. Рассчитать равновесные концентрации ионов железа(II) и цианид-ионов в 0,10 моль/л растворе калия гексацианоферрата(II). ($8,3 \times 10^{-7}$ моль/л; $5,0 \times 10^{-6}$ моль/л)
12. Рассчитать равновесную концентрацию ионов алюминия в 0,10 моль/л растворе натрия тетрагидроксиалюмината. ($5,2 \times 10^{-8}$ моль/л)
13. Рассчитать равновесную концентрацию ионов хрома(III) в 0,10 моль/л растворе калия тетрагидроксохромата(III). ($4,0 \times 10^{-7}$ моль/л)
14. Вычислить величину константы устойчивости комплексного иона диамминсеребра(I), если в 0,100 моль/л растворе этого иона равновесные концентрации центрального атома комплексообразователя и лигандов равны $1,14 \times 10^{-3}$ моль/л и $2,28 \times 10^{-3}$ моль/л соответственно. ($1,7 \times 10^7$)
15. Вычислить величину константы устойчивости комплексного иона гексамминкобальта(III), если в 0,100 моль/л растворе этого иона равновесные концентрации ионов кобальта(III) и аммиака равны $1,45 \times 10^{-6}$ моль/л и $8,70 \times 10^{-6}$ моль/л соответственно. ($1,6 \times 10^{35}$)
16. Рассчитать равновесную концентрацию ионов ртути(II) в 0,10 моль/л растворе калия тетрабромомеркурата(II), содержащем калия бромид в концентрации 0,50 моль/л. ($1,6 \times 10^{-21}$ моль/л)
17. Рассчитать равновесную концентрацию ионов кадмия в 0,10 моль/л растворе калия тетрацианокадмата, содержащем калия цианид в концентрации 1,0 моль/л. ($7,8 \times 10^{-19}$ моль/л)
18. Рассчитать равновесную концентрацию ионов висмута(III) в 0,10 моль/л растворе калия гексаиодовисмутата(III), содержащем калия иодид в концентрации 0,10 моль/л. ($7,9 \times 10^{-15}$ моль/л)
19. Как изменится равновесная концентрация ионов цинка в 0,20 моль/л растворе натрия тетрагидроксоцинката, если pH этого раствора увеличить с 11 до 12? (Уменьшится в 10000 раз)
20. Рассчитать равновесную концентрацию ионов алюминия в 0,25 моль/л растворе натрия тетрагидроксиалюмината при pH раствора 11,5. ($2,5 \times 10^{-24}$ моль/л)
21. Рассчитать равновесную концентрацию ионов хрома(III) в 0,15 моль/л растворе калия тетрагидроксохромата(III) при pH раствора 12,5. ($3,8 \times 10^{-24}$ моль/л)

22. Рассчитать равновесную концентрацию ионов цинка в 0,25 моль/л растворе натрия тетрагидроксоцинката при рН раствора 12,75. ($4,0 \times 10^{-11}$ моль/л)
23. Как изменится равновесная концентрация ионов алюминия в 0,15 моль/л растворе натрия тетрагидроксоалюмината, если рН этого раствора увеличить с 11 до 12,5? (Уменьшится в 10^6 раз)
24. Как изменится равновесная концентрация ионов хрома(III) в 0,25 моль/л растворе натрия тетрагидроксохромата(III), если рН этого раствора уменьшить с 13,3 до 11,5? (Увеличится в $1,6 \times 10^7$ раз).
25. Как изменится равновесная концентрация ионов бериллия в 0,10 моль/л растворе натрия тетрагидроксобериллата, если рН этого раствора уменьшить с 12,0 до 10,5? (Увеличится в 10^6 раз).
26. Как изменится равновесная концентрация ионов серебра(I) в 0,20 моль/л растворе калия дицианоаргентата(I), если в этот раствор добавить твердый калия цианид до концентрации 0,10 моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (Уменьшится в $3,2 \times 10^{11}$ раз)
27. Как изменится равновесная концентрация ионов ртути в 0,05 моль/л растворе калия тетраиодомеркурата, если в раствор добавить твердый калия иодид до концентрации 0,05 моль/л? Разбавление не учитывать. (Уменьшится в $1,656 \times 10^{19}$ раз)
28. Чему равна равновесная концентрация ионов цинка в растворе, полученном смешиванием равных объемов 2,0 моль/л раствора цинка хлорида и 12,0 моль/л раствора аммиака, если образуется комплексный ион тетраамминцинка? ($5,2 \times 10^{-11}$ моль/л)
29. Рассчитать равновесную концентрацию ионов железа(III) в растворе, полученном смешиванием 10 мл 0,10 моль/л раствора железа(III) хлорида и 40 мл 0,40 моль/л раствора натрия фторида, если образуется гексафтороферрат(III)-ион. ($2,5 \times 10^{-14}$ моль/л)
30. Чему равна равновесная концентрация ионов висмута(III) в растворе, полученном смешиванием 20 мл 0,30 моль/л раствора висмута(III) нитрата и 30 мл 1,5 моль/л раствора калия иодида, если образуется комплексный гексаиодовисмутат(III)-ион? ($2,8 \times 10^{-16}$ моль/л)
31. Чему равна равновесная концентрация ионов серебра(I) в растворе, полученном смешиванием 30 мл 0,10 моль/л раствора серебра нитрата и 20 мл 1,0 моль/л раствора калия тиосульфата, если образуется комплексный тритиосульфатоаргентат(I)-ион? ($4,0 \times 10^{-14}$ моль/л)
32. Чему равна равновесная концентрация ионов кадмия в растворе, полученном смешиванием 15 мл 0,20 моль/л раствора кадмия сульфата и 45

- мл 0,80 моль/л раствора калия иодида, если образуется комплексный пентаиодокадмат-ион? ($6,8 \times 10^{-5}$ моль/л)
33. Образуется ли осадок серебра иодида, если к 2 мл 0,2 моль/л раствора диамминсеребра(I)нитрата прилить равный объем 1 моль/л раствора натрия иодида? (Осадок образуется)
34. Образуется ли осадок серебра хлорида, если к 2 мл 0,002 моль/л раствора калия дицианоаргентата(I) прибавить 1,9 мл 0,02 моль/л раствора калия хлорида? (Осадок не образуется)
35. Образуется ли осадок серебра хромата, если к 2 мл 0,002 моль/л раствора натрия тритиосульфатоаргентата(I) прибавить равный объем 0,002 моль/л раствора калия хромата? (Осадок не образуется)
36. Выпадет ли осадок висмута(III) оксалата при добавлении к 0,10 моль/л раствору калия гексаиодовисмутата(III) твердого натрия оксалата до концентрации 0,010 моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (Осадок образуется)
37. Выпадет ли осадок цинка фосфата при добавлении к 0,010 моль/л раствору тетраамминцинкасульфата твердого натрия фосфата до концентрации $1,0 \times 10^{-4}$ моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (Осадок образуется)
38. Смешали равные объемы 0,20 моль/л раствора калия тритиосульфатоаргентата(I) и насыщенного раствора кадмия сульфида. Образуется ли осадок серебра сульфида? (Осадок образуется)
39. Смешали равные объемы 0,10 моль/л раствора калия тетрациано-кадмата и насыщенного раствора бария карбоната. Образуется ли осадок кадмия карбоната? (Осадок образуется)
40. Какую концентрацию сульфид-ионов следует создать в 0,10 моль/л растворе тетраамминцинкасульфата, чтобы образовался осадок цинка сульфида? (Более $5,0 \times 10^{-22}$ моль/л)
41. Какую концентрацию оксалат-ионов следует создать в 0,10 моль/л растворе калия пентацианоникелата(II), чтобы образовался осадок никеля оксалата? (Более $2,5 \times 10^{-4}$ моль/л)
42. Какую минимальную концентрацию фосфат-ионов следует создать в 0,20 моль/л растворе калия гексаиодовисмутата(III), чтобы в результате реакции образовался осадок висмута(III) фосфата? ($4,1 \times 10^{-20}$ моль/л)
43. Какую концентрацию фосфат-ионов следует создать в 0,15 моль/л растворе тетраамминцинкасульфата, чтобы в результате реакции образовался осадок цинка фосфата? (Более $4,7 \times 10^{-13}$ моль/л)

44. Какую концентрацию оксалат-ионов следует создать в 0,10 моль/л растворе калия тритиосульфатоаргентата(I), чтобы образовался осадок серебра(I) оксалата? (Более $6,8 \times 10^{-3}$ моль/л)
45. При какой концентрации иодид-ионов начнется образование осадка серебра иодида в $1,0 \times 10^{-5}$ моль/л растворе диамминсеребра(I) хлорида, содержащем 0,30 моль аммиака в 1 л раствора? (Более $1,3 \times 10^{-5}$ моль/л)
46. При какой концентрации карбонат-ионов начнется образование осадка цинка карбоната в 0,050 моль/л растворе тетраамминцинка сульфата в присутствии аммиака с концентрацией 0,50 моль/л? (Более $2,2 \times 10^{-2}$ моль/л)
47. При какой концентрации оксалат-ионов начнется образование осадка цинка оксалата в 0,10 моль/л растворе натрия тетрагидроксо-цинката при рН раствора 11,7? (Более 0,109 моль/л)
48. При какой концентрации оксалат-ионов начнется образование осадка меди оксалата в 0,020 моль/л растворе калия тетратиоцианато-купрата(II) в присутствии калия тиоцианата с концентрацией 0,50 моль/л? (Более $3,1 \times 10^{-2}$ моль/л)
49. При какой концентрации хлорид-ионов начнется образование осадка свинца хлорида в 0,050 моль/л растворе калия тетраиодоплюмбата(II) в присутствии калия иодида с концентрацией 0,25 моль/л? (Более 0,10 моль/л)
50. При какой концентрации оксалат-ионов начнется образование осадка кадмия оксалата в 0,015 моль/л растворе калия пентаиодокадмата в присутствии калия иодида с концентрацией 0,3 моль/л? (Более $3,4 \times 10^{-4}$ моль/л)
51. К 50 мл 0,030 моль/л раствора тетраамминцинкасульфата с концентрацией аммиака 1,0 моль/л прибавили 0,184 г твердого гидрата калия оксалата. Выпадет ли осадок цинка оксалата? Разбавление раствора не учитывать. (Осадок не выпадет)
52. Смешаны равные объемы 0,10 моль/л растворов калия гексафтороферрата(III), калия фторида и калия фосфата. Образуется ли осадок железа(III) фосфата? (Осадок образуется)
53. К 20 мл 0,10 моль/л раствора калия тетрагидроксоцинката, имеющего рН 12, прибавили 0,164 г твердого натрия фосфата. Выпадет ли осадок цинка фосфата? Разбавление раствора не учитывать. (Осадок выпадет)
54. К 25 мл 0,025 моль/л раствора калия тетратиоцианатокупрата(II) с концентрацией калия тиоцианата 0,50 моль/л прибавили 1,942 г твердого калия хромата. Выпадет ли осадок меди хромата? Разбавление раствора не учитывать. (Осадок не выпадет)
55. К 50 мл 0,060 моль/л раствора калия тетраиодоплюмбата(II) с концентрацией калия иодида 0,40 моль/л прибавили равный объем 0,50

моль/л раствора калия иодата. Выпадет ли осадок свинца(II) иодата? (Осадок выпадет)

56. Какой минимальный объем 0,50 моль/л раствора натрия тиосульфата необходим для растворения 1,435 г серебра хлорида? (20 мл)

57. Какой минимальный объем 0,30 моль/л раствора аммиака необходимо добавить к 66,4 мг серебра хромата для растворения осадка? (2,67 мл)

58. Какой объем 0,01 моль/л раствора ЭДТА необходим для растворения 0,233 г бария сульфата? (0,1 л)

59. Сколько мл 25,10%-ного раствора натрия гидроксида необходимо для растворения 9,94 г цинка гидроксида? (25 мл)

7. Расчет молярной массы эквивалента веществ

1. Рассчитать молярную массу эквивалента серной кислоты в реакции со щелочью. (49,04 г/моль)

2. Рассчитать молярную массу эквивалента азотной кислоты в реакции со щелочью. (63,01 г/моль)

3. Рассчитать молярную массу эквивалента алюминия хлорида в реакции с недостатком щелочи. (44,45 г/моль)

4. Рассчитать молярную массу эквивалента бария хромата в реакции с соляной кислотой. (126,7 г/моль)

5. Рассчитать молярную массу эквивалента железа(II) сульфида в реакции с соляной кислотой. (43,96 г/моль)

6. Рассчитать молярную массу эквивалента аммиака в реакции с серной кислотой. (17,03 г/моль)

7. Написать уравнения полуреакций и рассчитать молярную массу эквивалента калия перманганата как окислителя: 1) в сильнокислой; 2) в нейтральной; 3) в щелочной среде. (31,61 г/моль; 52,68 г/моль; 158,0 г/моль)

8. Рассчитать молярную массу эквивалента хрома(III) хлорида в реакции с водорода пероксидом в щелочной среде. (52,79 г/моль)

9. Написать уравнение реакции и рассчитать молярную массу эквивалента калия бромата в реакции с калия иодидом в сильнокислой среде. (27,83 г/моль)

10. Написать уравнение реакции и рассчитать молярную массу эквивалента водорода пероксида в реакциях: 1) с калия перманганатом в кислой среде; 2) с хрома(III) хлоридом в щелочной среде. (17,01 г/моль; 17,01 г/моль)

11. Рассчитать молярную массу эквивалента оксида мышьяка(III) как восстановителя. (49,46 г/моль)

12. Рассчитать молярную массу эквивалента натрия арсената в окислительно-восстановительной реакции с калия иодидом в кислой среде. (104,0 г/моль)
13. Написать уравнение реакции и рассчитать молярную массу эквивалента салициловой кислоты в реакции с бромом, если образуется трибромпроизводное. (23,02 г/моль)
14. Рассчитать молярную массу эквивалента фенола в реакции с бромом, если образуется трибромфенол. (15,69 г/моль)
15. Написать уравнение реакции и рассчитать молярную массу эквивалента натрия нитрита в реакции с калия перманганатом в кислой среде. (34,50 г/моль)
16. Написать уравнение реакции и рассчитать молярную массу эквивалента натрия хлорида в реакции с серебра нитратом. (58,44 г/моль)
17. Написать уравнение реакции и рассчитать молярную массу эквивалента ртути(II) нитрата в реакции с натрия хлоридом. (163,3 г/моль)
18. Написать уравнение реакции и рассчитать молярную массу эквивалента ртути(I) нитрата в реакции с натрия хлоридом. (262,6 г/моль)
19. Рассчитать молярную массу эквивалента железа(II) в реакциях: 1) со щелочью; 2) с калия дихроматом в кислой среде. (27,92 г/моль; 55,85 г/моль)
20. Рассчитать молярную массу эквивалента дигидрата щавелевой кислоты в реакциях: 1) с избытком щелочи; 2) с церия(IV) сульфатом. (63,03 г/моль; 63,03 г/моль)
21. Рассчитать молярную массу эквивалента хрома(III) сульфата в реакциях: 1) с избытком щелочи; 2) с калия перманганатом. (49,02 г/моль; 65,36 г/моль)

8. Кислотно-основное титрование

Приготовление раствора заданной концентрации по навеске с точно известной массой

1. Навеску натрия тетрабората декагидрата массой 5,0053 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента соли в растворе. (0,1050 моль/л)
2. Навеску натрия карбоната массой 0,5247 г растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента соли в растворе. (0,09901 моль/л)
3. В каком объеме раствора содержится 4,7672 г натрия тетрабората декагидрата, если молярная концентрация эквивалента соли в этом растворе равна 0,1000 моль/л? (250,0 мл)

4. В каком объеме раствора содержится 1,7712 г янтарной кислоты, если молярная концентрация эквивалента кислоты в этом растворе равна 0,1000 моль/л? (300,0 мл)
 5. В каком объеме раствора содержится 0,8567 г бария гидроксида, если молярная концентрация эквивалента основания в этом растворе равна 0,1000 моль/л? (100,0 мл)
 6. В каком объеме раствора содержится 2,764 г калия карбоната, если молярная концентрация соли в этом растворе равна 0,1000 моль/л? (200,0 мл)
 7. Рассчитать массу навески натрия карбоната, необходимую для приготовления 500,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,1000 моль/л. (2,650 г)
 8. Рассчитать массу навески безводного натрия тетрабората, необходимую для приготовления 200,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,1000 моль/л. (2,012 г)
 9. Рассчитать массу навески янтарной кислоты, необходимую для приготовления 200,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента кислоты 0,1000 моль/л. (1,180 г)
 10. Какую массу навески дигидрата щавелевой кислоты следует взять для приготовления 250,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента кислоты 0,1000 моль/л? (1,576 г)
 11. Какую массу навески бензойной кислоты следует растворить в водно-этанольной смеси, чтобы приготовить 100,0 мл раствора с молярной концентрацией кислоты 0,2500 моль/л для стандартизации раствора калия гидроксида? (3,050 г)
 12. Рассчитать массу навески натрия тетрабората, необходимую для приготовления 100,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,05000 моль/л. (0,5031 г)
 13. Рассчитать массу навески натрия карбоната декагидрата, необходимую для приготовления 200,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,05000 моль/л. (1,431 г)
 14. Чему равна молярная концентрация эквивалента серной кислоты, если массовая доля ее в растворе равна: 1) 43,62%; 2) 11,26%? (11,88 моль/л; 2,47 моль/л)
- Приготовление раствора заданной концентрации методом разбавления
15. В лаборатории имеется 0,5 моль/л раствор хлороводородной кислоты. Какой объем этого раствора следует взять для приготовления 400 мл раствора кислоты с примерной молярной концентрацией 0,1 моль/л? (80 мл)

16. Какой объем дистиллированной воды и раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,6000 моль/л требуется для приготовления 250,0 мл раствора с молярной концентрацией кислоты 0,05000 моль/л? (208,3 мл воды и 41,7 мл раствора кислоты)

17. Рассчитать объем концентрированного раствора калия гидроксида, необходимый для приготовления заданного объема титранта с указанной в таблице примерной концентрацией:

Плотность конц. раствора, г/мл	Заданный объем титранта, мл	Молярная концентрация титранта, моль/л
1. 1,310	1200	0,1
2. 1,320	1250	0,15
3. 1,345	1300	0,2
4. 1,365	1350	0,25
5. 1,290	1150	0,05

(1. 16,0 мл; 2. 24,1 мл; 3. 30,7 мл; 4. 37,3 мл; 5. 8,3 мл) 18. Рассчитать объем концентрированного раствора натрия гидроксида, необходимый для приготовления заданного объема титранта с указанной в таблице примерной молярной концентрацией:

Плотность конц. раствора, г/мл	Заданный объем титранта, мл	Молярная концентрация титранта, моль/л
1. 1,525	500	0,05
2. 1,505	600	0,1
3. 1,485	700	0,15
4. 1,470	750	0,2
5. 1,450	800	0,25

(1. 1,3 мл; 2. 3,3 мл; 3. 6,2 мл; 4. 9,2 мл; 5. 13,1 мл)

19. Рассчитать объем концентрированного раствора серной кислоты, необходимый для приготовления заданного объема титранта с указанной в таблице примерной молярной концентрацией эквивалента:

Плотность конц. раствора, г/мл	Заданный объем титранта, мл	Молярная концентрация титранта, моль/л
1. 1,831	450	0,05
2. 1,815	650	0,1
3. 1,780	700	0,15
4. 1,760	800	0,2
5. 1,725	900	0,25

(1. 0,6 мл; 2. 2,0 мл; 3. 3,4 мл; 4. 5,4 мл; 5. 8,0 мл)

20. Вычислить объем концентрированного раствора хлороводородной кислоты, необходимый для приготовления заданного объема титранта с указанной в таблице примерной концентрацией:

Плотность конц. раствора, г/мл	Заданный объем титранта, мл	Молярная концентрация титранта, моль/л
1. 1,198	500	0,1
2. 1,190	750	0,05
3. 1,180	1250	0,15
4. 1,170	250	0,2
5. 1,160	500	0,25

(1. 3,8 мл; 2. 3,0 мл; 3. 16,0 мл; 4. 4,6 мл; 5. 12,2 мл)

21. Какой объем раствора серной кислоты с плотностью 1,700 г/мл следует взять для приготовления 1250 мл раствора с титриметрическим фактором пересчета серной кислоты по калия оксиду, равным $4,710 \times 10^{-3}$ г/мл? (4,64 мл)

22. Какой объем раствора серной кислоты с плотностью 1,610 г/мл следует взять для приготовления 1400 мл раствора с титриметрическим фактором пересчета по стронция гидроксида октагидрату, равным $1,993 \times 10^{-2}$ г/мл? (9,15 мл)

23. Какой объем раствора хлороводородной кислоты с плотностью 1,120 г/мл следует взять для приготовления 600 мл раствора с титри-метрическим фактором пересчета по натрия тетраборату, равным $2,012 \times 10^{-2}$ г/мл? (16,11 мл)

24. Какой объем раствора серной кислоты с плотностью 1,775 г/мл следует взять для приготовления 1500 мл раствора с титриметрическим фактором пересчета по калия гидроксиду, равным $5,611 \times 10^{-3}$ г/мл? (4,90 мл)

Стандартизация титранта по результатам титрования

25. Вычислить молярную концентрацию соляной кислоты, если на титрование 0,0976 г натрия тетрабората декагидрата было затрачено 21,55 мл раствора этой кислоты. (0,02375 моль/л)

26. Вычислить молярную концентрацию раствора калия гидроксида, если на титрование навески щавелевой кислоты массой 0,1622 г было израсходовано 16,48 мл этого раствора. (0,2186 моль/л)

27. Вычислить молярную концентрацию раствора натрия гидроксида, если на титрование навески дигидрата щавелевой кислоты массой 0,1019 г было затрачено 18,50 мл этого раствора. (0,08738 моль/л)

28. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты, если на титрование навески натрия тетрабората массой 0,1626 г было израсходовано 12,21 мл титранта. (0,1324 моль/л)

29. Вычислить титр раствора серной кислоты, если на титрование навески лития карбоната массой 0,2052 г было затрачено 19,19 мл этого раствора (индикатор - метиловый оранжевый). ($1,419 \times 10^{-2}$ г/мл)

30. Вычислить титр соляной кислоты, если на титрование навески калия карбоната массой 0,2035 г было затрачено 15,15 мл титранта (индикатор - метиловый оранжевый). ($7,087 \times 10^{-3}$ г/мл)
31. Вычислить титр раствора калия гидроксида, если на титрование навески фосфорной кислоты массой 0,1253 г с метиловым оранжевым пошло 12,35 мл титранта. ($5,809 \times 10^{-3}$ г/мл)
32. Вычислить титр раствора натрия гидроксида, если на титрование навески фосфорной кислоты массой 0,1254 г с фенолфталеином пошло 13,45 мл титранта. ($7,611 \times 10^{-3}$ г/мл)
33. На титрование 10,00 мл раствора натрия тетрабората с молярной концентрацией эквивалента 0,1284 моль/л было израсходовано 12,42 мл хлороводородной кислоты. Вычислить молярную концентрацию титранта и его титриметрический фактор пересчета по натрия гидроксиду. (0,1034 моль/л; $4,136 \times 10^{-3}$ г/мл)
34. На титрование 15,00 мл раствора натрия карбоната с молярной концентрацией 0,0800 моль/л в присутствии фенолфталеина было израсходовано 13,05 мл соляной кислоты. Вычислить молярную концентрацию и титр титранта. (0,09195 моль/л; $3,352 \times 10^{-3}$ г/мл)
35. На титрование 10,00 мл раствора натрия карбоната с молярной концентрацией 0,03000 моль/л с метиловым оранжевым было израсходовано 6,00 мл раствора серной кислоты. Вычислить молярную концентрацию эквивалента титранта в растворе и его титриметрический фактор пересчета по калия гидроксиду. (0,1000 моль/л; $5,611 \times 10^{-3}$ г/мл)
36. На титрование 25,00 мл раствора натрия карбоната с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л было израсходовано 22,00 мл раствора серной кислоты с индикатором метиловым оранжевым. Вычислить молярную концентрацию титранта и его титр. (0,05682 моль/л; $5,573 \times 10^{-3}$ г/мл)
37. На титрование аликвотной доли раствора щавелевой кислоты объемом 10,00 мл с концентрацией 0,02472 моль/л было израсходовано 6,15 мл раствора натрия гидроксида. Вычислить молярную концентрацию титранта в растворе и его титриметрический фактор пересчета по уксусной кислоте. (0,08039 моль/л; $4,8276 \times 10^{-3}$ г/мл)
38. Растворили 0,4000 г дигидрата щавелевой кислоты в воде и получили 100,0 мл раствора. Аликвотные доли полученного раствора объемом 10,00 мл оттитровали раствором калия гидроксида. Результаты титрования: 9,85 мл; 9,86 мл и 9,86 мл. Вычислить молярную концентрацию калия гидроксида в растворе. (0,06438 моль/л)
39. Растворили 0,5000 г дигидрата щавелевой кислоты в воде и получили 200,0 мл раствора. Перенесли 10,00 мл полученного раствора в мерную колбу

вместимостью 100,0 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 12,15 мл раствора натрия гидроксида. Вычислить молярную концентрацию титранта в растворе и его титриметрический фактор пересчета по серной кислоте. (0,03264 моль/л; $1,601 \times 10^{-3}$ г/мл)

40. Растворили 0,7000 г бензойной кислоты в водно-этанольной смеси и получили 100,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 20,00 мл было израсходовано 18,00 мл раствора калия гидроксида. Вычислить молярную концентрацию раствора титранта и его титр. (0,06369 моль/л; $3,574 \times 10^{-3}$ г/мл)

Расчеты по результатам титрования

41. Вычислить массу навески калия гидроксида, если на ее титрование было израсходовано 19,44 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1410 моль/л. (0,1538 г)

42. Вычислить массу муравьиной кислоты, содержащейся в растворе, если на его титрование было израсходовано 12,25 мл раствора калия гидроксида с молярной концентрацией 0,3550 моль/л. (0,2002 г)

43. Вычислить массу навески натрия карбоната декагидрата, если на ее титрование в присутствии индикатора метилового оранжевого было израсходовано 11,93 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,07553 моль/л. (0,1289 г)

44. Вычислить массу навески калия карбоната, если на ее титрование с индикатором фенолфталеином было израсходовано 10,15 мл соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1200 моль/л. (0,1683 г)

45. Вычислить массу фосфорной кислоты, содержащейся в 250,0 мл раствора, если на титрование аликвотной доли объемом 25,00 мл было затрачено в присутствии метилового оранжевого 14,56 мл раствора калия гидроксида с молярной концентрацией 0,08802 моль/л. (1,256 г)

46. Смесь фосфорной кислоты и натрия хлорида массой 2,000 г растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли объемом 10,00 мл было затрачено в присутствии фенолфталеина 15,66 мл раствора натрия гидроксида с молярной концентрацией 0,1637 моль/л. Вычислить массовую долю фосфорной кислоты в смеси в %. (62,80%)

47. Образец кальция гидроксида массой 1,500 г, содержащий индифферентные примеси, растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли объемом 20,00 мл было израсходовано 15,20 мл раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,2399 моль/л. Вычислить массовую долю кальция гидроксида в образце в процентах. (90,06%)

48. Масса бюкса с образцом, содержащим натрия тетрабората декагидрат и индифферентные примеси, равна 10,5447 г. После того как образец перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл и растворили в воде, масса бюкса стала 8,3702 г. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было затрачено 17,88 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,01210 моль/л. Вычислить массовую долю буры в образце в процентах. (94,86%)

49. Образец бария гидроксида массой 1,2400 г, загрязненный бария хлоридом, растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. В колбу для титрования отобрали аликвотную долю объемом 10,00 мл и оттитровали с фенолфталеином соляной кислотой с молярной концентрацией 0,08785 моль/л. Результаты титрования: 16,41 мл; 16,43 мл; 16,20 мл; 16,42 мл. Вычислить массовую долю бария гидроксида в образце в процентах. (99,66%)

50. Образец натрия гидроксида, загрязненный натрия карбонатом, растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли объемом 10,00 мл в присутствии фенолфталеина было израсходовано 20,87 мл соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1373 моль/л, а в присутствии метилового оранжевого 21,54 мл. Вычислить массы натрия гидроксида и натрия карбоната в образце. (1,109 г; 0,0975 г)

51. Образец натрия гидроксида, загрязненный натрия карбонатом и индифферентными примесями, массой 0,6000 г растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. Аликвотную долю полученного раствора объемом 10,00 мл оттитровали раствором серной кислоты с молярной концентрацией 0,05220 моль/л. В присутствии фенолфталеина было затрачено 11,89 мл титранта, а в присутствии метилового оранжевого 12,79 мл. Вычислить массовые доли натрия гидроксида и натрия карбоната в образце в процентах. (76,49%; 16,60%)

52. 1 мл стандартного раствора хлороводородной кислоты соответствует $7,667 \times 10^{-3}$ г бария оксида. На титрование аликвотной доли объемом 5,00 мл раствора бария гидроксида в присутствии фенолфталеина было затрачено 7,12 мл раствора титранта с поправочным коэффициентом, равным 0,9805. Вычислить массу вещества, содержащегося в 100 мл анализируемого раствора, в пересчете на бария оксид. (1,070 г)

53. 1 мл стандартного раствора калия гидроксида соответствует $3,003 \times 10^{-3}$ г уксусной кислоты. 5,00 г анализируемого раствора уксусной кислоты поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и довели водой до метки. Поместили 20,00 мл этого раствора в такую же колбу и довели водой до метки. На титрование аликвотной доли объемом 20,00 мл полученного раствора было израсходовано 12,00 мл стандартного раствора калия гидроксида с поправочным коэффициентом, равным 1,100. Вычислить

массовую долю уксусной кислоты в анализируемом растворе в процентах. (19,82%)

54. К образцу аммония хлорида добавили избыток раствора формальдегида и полученный раствор оттитровали стандартным 0,1000 моль/л раствором калия гидроксида, $F_{01} = 0,9580$. Вычислить массу аммония хлорида в образце, если на титрование раствора было затрачено 16,05 мл титранта. (0,08225 г)

55. Образец загрязненного аммония нитрата массой 2,500 г растворили в воде и получили 250,0 мл. К аликвотной доле объемом 10,00 мл добавили избыток раствора формальдегида и полученный раствор затем оттитровали раствором натрия гидроксида с молярной концентрацией 0,1015 моль/л. Объем титранта равен 12,05 мл. Вычислить массовую долю аммония нитрата в образце в процентах. (97,90%)

56. 1 мл стандартного раствора калия гидроксида соответствует $1,703 \times 10^{-3}$ г аммиака. Образец, содержащий смесь солей аммония и индифферентных примесей, массой 15,00 г растворили в воде и получили 500,0 мл раствора. Аликвотную долю объемом 10,00 мл обработали избытком раствора формальдегида, и на титрование полученного раствора было затрачено 8,28 мл раствора калия гидроксида с поправочным коэффициентом, равным 0,9300. Вычислить массовую долю аммиака в образце в процентах. (4,37%)

57. 2,000 г образца соли аммония с индифферентными примесями растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. К аликвотной доле полученного раствора объемом 10,00 мл добавили 20,00 мл раствора калия гидроксида с концентрацией 0,09000 моль/л; на титрование непрореагировавшего избытка щелочи пошло 8,55 мл соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитать массовую долю аммиака в образце в процентах. (8,05%)

Расчет точек на кривых титрования и индикаторных ошибок титрования

58. 20,00 мл 0,1000 моль/л раствора калия гидроксида титруют соляной кислотой с такой же концентрацией. Рассчитать рН раствора при добавлении 18,00; 20,00; 20,02 мл титранта. (11,72; 7,00; 4,30)

59. 100,0 мл 0,0500 моль/л раствора натрия гидроксида титруют раствором серной кислоты с молярной концентрацией 0,0250 моль/л. Рассчитать рН раствора при добавлении 99,90; 100,0; 110,0 мл раствора титранта. (9,40; 7,00; 2,62)

60. 20,00 мл 0,1000 моль/л соляной кислоты титруют раствором калия гидроксида с такой же концентрацией. Рассчитать рН раствора при добавлении 19,80; 20,00; 20,02 мл раствора титранта. (3,30; 7,00; 9,70)

61. 20,00 мл 0,0250 моль/л раствора серной кислоты титруют раствором натрия гидроксида с концентрацией 0,0500 моль/л. Рассчитать рН раствора при добавлении 18,00; 20,00; 20,02 мл раствора титранта. (2,58; 7,00; 9,40)

62. 10,00 мл 0,0500 моль/л соляной кислоты титруют раствором калия гидроксида с концентрацией 0,0250 моль/л. Рассчитать рН раствора при добавлении 18,00; 20,00; 20,20 мл раствора титранта. (2,75; 7,00; 10,2)
63. 20,00 мл 0,0500 моль/л раствора калия гидроксида титруют соляной кислотой с концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитать рН раствора при добавлении 9,90; 10,00; 10,10 мл раствора титранта. (10,5; 7,00; 3,48)
64. 10,00 мл 0,1000 моль/л раствора уксусной кислоты титруют раствором калия гидроксида с такой же молярной концентрацией. Рассчитать рН раствора при добавлении 9,00; 10,00; 10,10 мл раствора титранта. (5,71; 8,73; 10,7)
65. 10,00 мл 0,2000 моль/л раствора уксусной кислоты титруют раствором натрия гидроксида с молярной концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитать рН раствора при добавлении 19,99; 20,00; 21,00 мл раствора титранта. (8,06; 8,79; 11,5)
66. 20,00 мл 0,1000 моль/л раствора аммиака титруют соляной кислотой с такой же концентрацией. Рассчитать рН раствора в начальный момент титрования, а также при добавлении 19,80; 20,00; 20,02 мл раствора титранта. (11,1; 7,24; 5,27; 4,30)
67. 20,00 мл 0,0500 моль/л раствора аммиака титруют соляной кислотой с концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитать рН раствора при добавлении 8,00; 10,00; 10,10 мл раствора титранта. (8,64; 5,36; 3,48)
68. 100,0 мл 0,0200 моль/л раствора муравьиной кислоты титруют раствором натрия гидроксида с такой же концентрацией. Рассчитать рН раствора в начальный момент титрования, а также в тех случаях, когда добавлено 99,0; 100,0; 100,1 мл раствора титранта. (2,72; 5,75; 7,88; 9,00)
69. 20,00 мл 0,1000 моль/л раствора муравьиной кислоты титруют раствором калия гидроксида с молярной концентрацией 0,2000 моль/л. Рассчитать рН раствора при добавлении 5,00; 10,00; 15,00 мл раствора титранта. (3,75; 8,29; 12,5)
70. Определите индикаторную ошибку при титровании 0,1 моль/л раствора хлороводородной кислоты 0,1 моль/л раствором натрия гидроксида с индикатором тимолфталеином.
- А. Водородная. В. Гидроксидная. С. Кислотная. Д. Основная
71. Определите индикаторную ошибку при титровании 0,1 моль/л раствора натрия гидроксида 0,1 моль/л раствором хлороводородной кислоты с индикатором метиловым красным.
- А. Водородная. В. Гидроксидная. С. Кислотная. Д. Основная

72. Определите индикаторную ошибку при титровании 0,1 моль/л раствора аммиака 0,1 моль/л раствором хлороводородной кислоты с индикатором бромкрезоловым пурпурным.

А. Водородная. В. Гидроксидная. С. Кислотная. D. Основная

73. Определите индикаторную ошибку при титровании 0,1 моль/л раствора аммиака 0,1 моль/л раствором хлороводородной кислоты с индикатором метиловым оранжевым.

А. Водородная. В. Гидроксидная. С. Кислотная. D. Основная

74. Определите индикаторную ошибку при титровании 0,1 моль/л раствора уксусной кислоты 0,1 моль/л раствором натрия гидроксида с индикатором лакмусом.

А. Водородная. В. Гидроксидная. С. Кислотная. D. Основная

75. Определите индикаторную ошибку при титровании 0,1 моль/л раствора уксусной кислоты 0,1 моль/л раствором натрия гидроксида с индикатором фенолфталеином.

А. Водородная. В. Гидроксидная. С. Кислотная. D. Основная

76. Определите индикаторную ошибку при титровании 0,1 моль/л раствора муравьиной кислоты 0,1 моль/л раствором натрия гидроксида с индикатором феноловым красным.

А. Водородная. В. Гидроксидная. С. Кислотная. D. Основная

77. Определите индикаторную ошибку при титровании 0,1 моль/л раствора муравьиной кислоты 0,1 моль/л раствором натрия гидроксида с индикатором фенолфталеином.

А. Водородная. В. Гидроксидная. С. Кислотная. D. Основная

78. Определите индикаторную ошибку при титровании 0,1 моль/л раствора диметиламина 0,1 моль/л раствором хлороводородной кислоты с индикатором метиловым красным.

А. Водородная. В. Гидроксидная. С. Кислотная. D. Основная

79. Выбрать индикатор для количественного определения натрия карбоната методом ацидиметрического титрования. А. Феноловый красный. В. Метиловый оранжевый. С. Лакмус. D. Ализариновый желтый

80. Выбрать индикатор для количественного определения аммиака методом кислотно-основного титрования.

А. Крахмал. В. Метиловый красный. С. Метиловый желтый. D. Ализариновый желтый

81. Выбрать индикатор для количественного определения натрия гидрокарбоната методом ацидиметрического титрования. А. Феноловый красный. В. Метилловый оранжевый. С. Лакмус. D. Ализариновый желтый
82. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 10,0 мл 0,100 моль/л раствора муравьиной кислоты раствором калия гидроксида с такой же концентрацией с индикаторами метиловым оранжевым и фенолфталеином. (-36%; +0,02%)
83. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 10,0 мл 0,100 моль/л раствора муравьиной кислоты раствором калия гидроксида с такой же концентрацией с индикаторами феноловым красным и тимолфталеином. (-0,018%; +0,2%)
84. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 10,0 мл 0,100 моль/л раствора уксусной кислоты раствором натрия гидроксида с такой же концентрацией с индикаторами метиловым красным и тимолфталеином. (-15,4%; +0,2%)
85. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 10,0 мл 0,100 моль/л раствора аммиака соляной кислотой с такой же концентрацией с индикаторами метиловым оранжевым и лакмусом. (+0,2%; -0,57%)
86. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 10,0 мл 0,100 моль/л раствора диэтиламина соляной кислотой с такой же концентрацией с индикаторами метиловым красным и тимолфталеином. (+ 0,006%; -7,5%)
87. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 0,0500 моль/л раствора фтороводородной кислоты раствором калия гидроксида с такой же концентрацией с индикаторами метиловым оранжевым и лакмусом. (-14%; -0,016%)
88. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 0,100 моль/л раствора пропионовой кислоты 0,100 моль/л раствором калия гидроксида с индикаторами лакмусом и фенолфталеином. (-0,73%; +0,02%)
89. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 0,100 моль/л раствора диэтиламина соляной кислотой с такой же концентрацией с индикаторами метиловым оранжевым и фенолфталеином. (+0,2%; -0,8%)
90. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 0,0500 моль/л раствора триметиламина соляной кислотой с такой же концентрацией с индикаторами метиловым красным и тимолфталеином. (+0,01%; -60,8%)
91. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 0,100 моль/л соляной кислоты 0,100 моль/л раствором калия гидроксида с индикаторами метиловым красным и тимолфталеином. (-0,006%; +0,2%)

92. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 0,200 моль/л раствора калия гидроксида соляной кислотой с такой же концентрацией с индикаторами метиловым оранжевым и фенолфталеином. (+0,1%; -0,01%)

9. Окислительно-восстановительное титрование

Приготовление раствора заданной концентрации по навеске с известной массой

1. Навеску щавелевой кислоты дигидрата массой 0,6303 г растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр раствора щавелевой кислоты. (0,05000 моль/л; $2,251 \times 10^{-3}$ г/мл)

2. Рассчитать массу навески щавелевой кислоты дигидрата, необходимую для приготовления 100,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента кислоты 0,0500 моль/л. (0,3152 г)

3. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента калия дихромата в растворе и его титр, если в 500,0 мл раствора содержится 1,2230 г соли. (0,04990 моль/л; $2,450 \times 10^{-3}$ г/мл)

4. Рассчитать молярную концентрацию соли в растворе, содержащем 10,50 г натрия дихромата дигидрата в 0,6000 л раствора. (0,05873 моль/л)

5. В каком объеме раствора содержится 1,226 г калия дихромата, если молярная концентрация эквивалента соли в этом растворе равна 0,05000 моль/л? (0,5000 л)

6. Вычислить массу навески калия дихромата, необходимую для приготовления 250,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,1000 моль/л. (1,226 г)

7. Навеску калия дихромата массой 1,9796 г растворили в воде и получили 150,0 мл раствора. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента соли в растворе и его титриметрический фактор пересчета по водороду пероксиду. (0,04486 моль/л; $4,578 \times 10^{-3}$ г/мл)

8. Вычислить массу навески кристаллического иода, необходимую для приготовления 750,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента иода 0,05000 моль/л. (4,759 г)

9. Навеску калия иодата массой 0,8917 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента соли в полученном растворе и его титриметрический фактор пересчета по олову(II). (0,1000 моль/л; $5,936 \times 10^{-3}$ г/мл)

10. Рассчитать молярную концентрацию соли в растворе, содержащем 14,50 г натрия гидроарсената додекагидрата в 1,950 л раствора. (0,01849 моль/л)

11. Какую массу мышьяка(III) оксида надо взять для приготовления 300,0 мл стандартного раствора с молярной концентрацией эквивалента в пересчете на мышьяка(III) оксид, равной 0,1000 моль/л? (1,484 г)

12. Вычислить массу навески мышьяка(III) оксида, которую следует растворить в растворе натрия гидроксида для получения 100,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента натрия метаарсенита 0,05000 моль/л. (0,2473 г)

13. В каком объеме раствора содержится 0,2783 г калия бромата, если молярная концентрация эквивалента соли в этом растворе равна 0,05000 моль/л? (200,0 мл)

14. Рассчитать массу навески калия бромата, необходимую для приготовления 100,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,0500 моль/л. (0,1392 г)

15. Вычислить массу навески калия бромата, необходимую для приготовления 500,0 мл раствора с молярной концентрацией соли 0,02000 моль/л. (1,670 г)

16. Навеску калия бромата массой 2,500 г растворили в воде и получили 500,0 мл раствора. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента соли в растворе и его титриметрический фактор пересчета по мышьяка(III) оксиду. (0,1797 моль/л; $8,886 \times 10^{-3}$ г/мл)

Приготовление раствора заданной концентрации методом разбавления

17. Какой объем раствора калия перманганата с молярной концентрацией 0,25 моль/л необходимо взять для приготовления 80 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,05 моль/л? (3,2 мл)

18. До какого объема следует разбавить 350,0 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,2083 моль/л для получения раствора с титриметрическим фактором пересчета калия перманганата по водорода пероксиду, равным $2,174 \times 10^{-3}$ г/мл? (До 570,4 мл)

19. До какого объема следует разбавить 200,0 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией 0,05000 моль/л для получения раствора с титриметрическим фактором пересчета калия перманганата по щавелевой кислоте дигидрату, равным $3,000 \times 10^{-3}$ г/мл? (До 1051 мл)

20. Какой объем раствора натрия тиосульфата с молярной концентрацией 0,09 моль/л необходимо взять для приготовления 180 мл раствора с примерной молярной концентрацией натрия тиосульфата 0,05 моль/л? (100 мл)

21. До какого объема следует разбавить 50,0 мл раствора натрия тиосульфата с молярной концентрацией 0,2000 моль/л для получения раствора с

титриметрическим фактором пересчета натрия тиосульфата по иоду, равным $2,000 \times 10^{-3}$ г/мл? (До 635 мл)

22. Какой объем 0,1000 моль/л раствора иода в калия иодиде потребуется для приготовления 600,0 мл раствора с титриметрическим фактором пересчета иода по натрия тиосульфату, равным $7,905 \times 10^{-3}$ г/мл? (150 мл)

23. До какого объема следует разбавить 150,0 мл раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,05000 моль/л в калия иодиде для получения раствора иода с титриметрическим фактором пересчета по натрия сульфиту, равным $2,150 \times 10^{-3}$ г/мл? (До 219,8 мл)

24. Какой объем раствора калия дихромата с молярной концентрацией 0,10 моль/л необходимо взять для приготовления 250 мл раствора с примерной молярной концентрацией эквивалента соли 0,060 моль/л? (25 мл)

25. До какого объема следует разбавить 750,0 мл раствора калия дихромата с молярной концентрацией эквивалента 0,1533 моль/л для получения раствора с титриметрическим фактором пересчета калия дихромата по железу(II), равным $3,839 \times 10^{-3}$ г/мл? (До 1673 мл)

26. До какого объема следует разбавить 100,0 мл раствора калия дихромата с молярной концентрацией 0,02500 моль/л для получения раствора с титриметрическим фактором пересчета калия дихромата по мышьяка(III) оксиду, равным $2,300 \times 10^{-3}$ г/мл? (До 322,6 мл)

27. Какой объем раствора калия бромата с молярной концентрацией 0,2 моль/л необходимо взять для приготовления 1000 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента калия бромата 0,05 моль/л? (41,7 мл)

28. До какого объема следует разбавить 305,0 мл раствора калия бромата с молярной концентрацией эквивалента 0,1204 моль/л для получения раствора с титриметрическим фактором пересчета калия бромата по мышьяка(III) оксиду, равным $5,000 \times 10^{-3}$ г/мл? (До 363,3 мл)

29. До какого объема следует разбавить 835,0 мл 0,1179 моль/л раствора церия(IV) сульфата для получения раствора с титриметрическим фактором пересчета церия(IV) сульфата по железу(II), равным $4,381 \times 10^{-3}$ г/мл? (До 1,255 л)

Стандартизация титранта по результатам титрования

30. Навеску натрия оксалата массой 0,1000 г обработали раствором серной кислоты, нагрели полученный раствор до 70 °С и оттитровали 17,00 мл раствора калия перманганата. Вычислить молярную концентрацию раствора титранта и его титриметрический фактор пересчета по натрия нитриту. (0,01756 моль/л; $3,029 \times 10^{-3}$ г/мл)

31. Навеску щавелевой кислоты дигидрата массой 0,2000 г растворили в разбавленной серной кислоте, полученный раствор нагрели до 70 °С и

оттитровали 10,14 мл раствора калия перманганата. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора титранта и его титриметрический фактор пересчета по водорода пероксиду. ($0,3129$ моль/л; $5,322 \times 10^{-3}$ г/мл)

32. Навеску моногидрата аммония оксалата массой 0,1200 г обработали разбавленной серной кислотой, а затем нагретый до 70 °С раствор оттитровали 14,35 мл раствора калия перманганата. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора титранта и его титр. ($0,1177$ моль/л; $3,720 \times 10^{-3}$ г/мл)

33. На титрование 15,00 мл раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией $0,02500$ моль/л в сернокислой среде было израсходовано 18,00 мл раствора калия перманганата. Вычислить молярную концентрацию эквивалента титранта в растворе и его титриметрический фактор пересчета по железу(II) сульфату. ($0,04167$ моль/л; $6,330 \times 10^{-3}$ г/мл)

34. На титрование 10,00 мл раствора натрия оксалата с молярной концентрацией $0,02000$ моль/л было затрачено 9,50 мл раствора калия перманганата. Вычислить молярную концентрацию эквивалента титранта в растворе и его титриметрический фактор пересчета по железу(II). ($0,04211$ моль/л; $2,352 \times 10^{-3}$ г/мл)

35. $0,3500$ г дигидрата щавелевой кислоты растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. 10,00 мл полученного раствора оттитровали 12,00 мл раствора калия перманганата. Вычислить молярную концентрацию титранта в растворе и его титр. ($9,254 \times 10^{-3}$ моль/л; $1,462 \times 10^{-3}$ г/мл)

36. Навеску железа массой $0,3168$ г растворили в разбавленной серной кислоте и получили 200,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 5,7 мл сернокислого раствора церия(IV) сульфата. Рассчитать молярную концентрацию титранта и его титриметрический фактор пересчета по водорода пероксиду. ($0,04976$ моль/л; $8,464 \times 10^{-4}$ г/мл)

37. Навеску мышьяка(III) оксида массой $0,1100$ г перевели в раствор, и на титрование полученного раствора было израсходовано 14,00 мл раствора калия перманганата. Вычислить молярную концентрацию титранта и титриметрический фактор пересчета титранта по водорода пероксиду. ($0,03176$ моль/л; $2,701 \times 10^{-3}$ г/мл)

38. Навеску мышьяка(III) оксида массой $0,05500$ г перевели в раствор, и на титрование полученного раствора в присутствии натрия гидрокарбоната было израсходовано 14,00 мл раствора иода в калия иодиде. Вычислить молярную концентрацию эквивалента титранта в растворе и его титр. ($0,07943$ моль/л; $1,008 \times 10^{-2}$ г/мл)

39. На титрование 10,00 мл стандартизованного $0,04825$ моль/л раствора натрия тиосульфата было израсходовано 6,45 мл раствора иода в калия

иодиде. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора иода и его титриметрический фактор пересчета по мышьяка(III) оксиду. (0,07481 моль/л; $3,700 \times 10^{-3}$ г/мл)

40. Навеску аммония дихромата массой 0,1004 г растворили в воде и добавили избыток калия иодида в кислой среде. На титрование полученного раствора было израсходовано 22,54 мл раствора натрия тиосульфата. Вычислить молярную концентрацию натрия тиосульфата в растворе и его титр. (0,1060 моль/л; $1,676 \times 10^{-2}$ г/мл)

41. Навеску калия дихромата массой 0,1233 г растворили в разбавленной серной кислоте. К полученному раствору добавили избыток калия иодида. На титрование выделившегося иода было израсходовано 20,33 мл раствора натрия тиосульфата. Вычислить титр титранта и его титриметрический фактор пересчета по меди(II). ($1,956 \times 10^{-2}$ г/мл; $7,862 \times 10^{-3}$ г/мл)

42. Навеску натрия дихромата дигидрата массой 0,1752 г растворили в разбавленной серной кислоте, затем добавили избыток калия иодида, и на титрование выделившегося иода было израсходовано 21,42 мл раствора натрия тиосульфата. Вычислить молярную концентрацию раствора натрия тиосульфата и его титриметрический фактор пересчета по водорода пероксиду. (0,1647 моль/л; $2,802 \times 10^{-3}$ г/мл)

43. Навеску калия бромата массой 0,2015 г обработали избытком калия иодида в кислой среде, и на титрование полученного раствора было израсходовано 24,93 мл раствора натрия тиосульфата. Вычислить молярную концентрацию титранта и его титриметрический фактор пересчета по иоду. (0,2904 моль/л; $3,685 \times 10^{-2}$ г/мл)

44. Навеску калия иодата масой 0,2244 г обработали в кислой среде избытком калия иодида. На титрование полученного раствора было израсходовано 25,49 мл раствора натрия тиосульфата. Рассчитать молярную концентрацию раствора натрия тиосульфата и его титр. (0,2469 моль/л; $3,903 \times 10^{-2}$ г/мл)

45. На титрование 10,00 мл стандартизованного раствора иода с молярной концентрацией 0,05000 моль/л было затрачено 12,40 мл раствора натрия тиосульфата. Вычислить молярную концентрацию раствора натрия тиосульфата и его титр. (0,08065 моль/л; $1,275 \times 10^{-2}$ г/мл)

46. К 20,00 мл раствора иода(I) хлорида прибавили избыток калия иодида, и на титрование выделившегося иода было израсходовано 18,75 мл 0,05035 моль/л раствора натрия тиосульфата. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента иода(I) хлорида и его титриметрический фактор пересчета по гидрохинону при титровании в слабощелочной среде. (0,04720 моль/л; $2,598 \times 10^{-3}$ г/мл)

47. Навеску мышьяка(III) оксида массой 0,5663 г перевели в раствор и получили 250,0 мл подкисленного раствора. На титрование аликвотной доли

объемом 10,00 мл в присутствии метилового оранжевого было израсходовано 11,15 мл раствора калия бромата. На титрование индикатора в «холостом опыте» израсходовано 0,10 мл титранта. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента титранта и его титриметрический фактор пересчета по сурьме(III). (0,04145 моль/л; $2,523 \times 10^{-3}$ г/мл)

48. К 20,00 мл раствора калия бромата прибавили избыток калия иодида, и на титрование выделившегося иода было израсходовано 18,05 мл раствора натрия тиосульфата с молярной концентрацией 0,04825 моль/л. Рассчитать молярную концентрацию калия бромата в растворе и его титриметрический фактор пересчета по натрия оксалату. (0,007258 моль/л; $2,918 \times 10^{-3}$ г/мл)

49. К 10,00 мл раствора калия иодата прибавили избыток раствора калия иодида в кислой среде, и на титрование полученной смеси было израсходовано 11,50 мл 0,04945 моль/л раствора натрия тиосульфата. Рассчитать молярную концентрацию калия иодата в растворе и его титриметрический фактор пересчета по олову(II). (0,02543 моль/л; $9,526 \times 10^{-4}$ г/мл)

50. Навеску сульфаниловой кислоты массой 2,2594 г растворили в воде в присутствии натрия гидрокарбоната и получили 250,0 мл раствора. К аликвотной доле полученного раствора объемом 20,00 мл прибавили соляную кислоту, калия бромид и медленно оттитровали 17,35 мл раствора натрия нитрита. Рассчитать молярную концентрацию титранта и его титриметрический фактор пересчета по железу(II). (0,04980 моль/л; $2,781 \times 10^{-3}$ моль/л)

51. К 10,00 мл подкисленного раствора калия перманганата с молярной концентрацией 0,01015 моль/л прибавили 5,00 мл стандартизуемого раствора натрия нитрита, через 10 мин добавили избыток раствора калия иодида и оставили смесь на 5 мин в темном месте. На титрование полученной смеси было израсходовано 5,00 мл 0,05065 моль/л раствора натрия тиосульфата. Рассчитать молярную концентрацию раствора натрия нитрита и его титриметрический фактор пересчета по мышьяку(III). (0,02543 моль/л; $9,523 \times 10^{-4}$ г/мл)

52. Навеску железа массой 0,5167 г растворили в разбавленной серной кислоте и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли объемом 20,00 мл пошло 11,65 мл сернокислого раствора церия(IV) сульфата. Рассчитать молярную концентрацию титранта и его титриметрический фактор пересчета по водорода пероксиду. (0,06353 моль/л; $1,080 \times 10^{-3}$ г/мл)

53. Навеску натрия оксалата массой 0,1000 г растворили в разбавленной серной кислоте. Нагретый до 50 °С раствор оттитровали 12,00 мл сернокислого раствора церия(IV) сульфата. Вычислить молярную концентрацию титранта и его титриметрический фактор пересчета по железу(II). (0,1244 моль/л; $6,948 \times 10^{-3}$ г/мл)

54. На титрование аликвотной доли объемом 5,00 мл сернокислого раствора церия(IV) сульфата в присутствии тетраоксида осмия было израсходовано 4,90 мл стандартного раствора натрия оксалата с молярной концентрацией эквивалента 0,04815 моль/л. Рассчитать молярную концентрацию раствора церия(IV) сульфата и его титриметрический фактор пересчета по мышьяку(III). (0,04719 моль/л; $1,768 \times 10^{-3}$ г/мл)

55. Навеску мышьяка(III) оксида массой 0,3025 г перевели в раствор и получили 250,0 мл подкисленного раствора. На титрование аликвотной доли этого раствора объемом 10,00 мл в присутствии тетраоксида осмия было израсходовано 4,50 мл сернокислого раствора церия(IV) сульфата. Рассчитать молярную концентрацию раствора церия(IV) сульфата и его титриметрический фактор пересчета по железу(II). (0,05436 моль/л; $3,036 \times 10^{-3}$ моль/л)

Расчеты по результатам титрования

Перманганатометрия

56. Навеску металлического железа растворили в серной кислоте и оттитровали 17,15 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией 0,009500 моль/л. Вычислить массу навески железа. (0,04549 г)

57. На титрование навески соли Мора было израсходовано 15,00 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,07500 моль/л. Чему равна масса навески соли Мора? (0,4412 г)

58. Навеску железной окалины растворили в серной кислоте и полученный раствор пропустили через редуктор Джонса. На титрование полученного раствора было израсходовано 10,50 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,05000 моль/л. Вычислить массу навески железной окалины. (0,04052 г)

59. Вычислить массовую долю водорода пероксида в растворе в процентах, если на титрование 15,00 мл этого раствора (1,0 г/мл) было затрачено 8,95 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией 0,01010 моль/л. (0,0512%)

60. Технический образец олова(II) хлорида массой 3,1000 г растворили и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли объемом 10,00 мл было затрачено 17,00 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией 0,01500 моль/л. Вычислить массовую долю олова(II) хлорида в образце в процентах. (97,49%)

61. 1 мл стандартного раствора калия перманганата соответствует $8,503 \times 10^{-4}$ г водорода пероксида. 2,000 г анализируемого раствора водорода пероксида поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, добавили дистиллированной воды до метки. На титрование 10,00 мл полученного раствора было затрачено 12,45 мл раствора титранта с поправочным

коэффициентом, равным 1,200. Вычислить массовую долю водорода пероксида в анализируемом растворе в процентах. (6,352%)

62. Образец массой 0,4050 г, содержащий калия нитрит с примесью калия сульфата, растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. На титрование 10,00 мл стандартного 0,01000 моль/л раствора калия перманганата с $F_{0,01} = 0,9875$ в сернокислой среде было затрачено 14,25 мл приготовленного раствора калия нитрита. Определить массовый состав анализируемой смеси в процентах. (91,01%; 8,99%)

63. Образец массой 0,6285 г, содержащий калия нитрит с примесью натрия сульфата, растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. 10,00 мл полученного раствора прибавили к 20,00 мл стандартного 0,01000 моль/л подкисленного калия перманганата с $F_{0,01} = 0,9875$ (взятого в избытке по отношению к определяемому веществу), а затем избыток калия иодида. На титрование выделившегося иода было израсходовано 8,75 мл раствора натрия тиосульфата с концентрацией 0,05130 моль/л. Определить массовый состав анализируемого образца в процентах. (91,17%; 8,83%)

64. К сернокислому раствору калия хлората прибавили 30,00 мл раствора железа(II) сульфата с молярной концентрацией 0,08425 моль/л, избыток которого оттитровали 10,13 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,09826 моль/л. Вычислить массу калия хлората в растворе. (0,0313 г)

65. Образец массой 1,0050 г, содержащий калия дихромат с примесью калия сульфата, растворили в воде и получили 500,0 мл раствора. К 10,00 мл полученного раствора прибавили 17,35 мл 0,05050 моль/л подкисленного раствора железа(II) сульфата, и на титрование полученного раствора было затрачено 11,25 мл раствора калия перманганата с титриметрическим фактором пересчета по железу(II), равным $2,784 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Определить массовую долю хрома в образце. (27,2%)

66. Образец бария хлорида растворили в воде, добавили избыток раствора натрия оксалата. Осадок отфильтровали и обработали избытком серной кислоты. Полученный осадок отфильтровали и фильтрат оттитровали 15,47 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,06700 моль/л. Вычислить массу бария хлорида в образце. (0,1079 г)

67. Образец стронция нитрата растворили в воде, добавили избыток раствора натрия оксалата. Осадок отфильтровали и обработали избытком серной кислоты. Полученный осадок отфильтровали и фильтрат оттитровали 10,09 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией 0,0300 моль/л. Вычислить массу стронция в образце. (0,06631 г)

68. Образец кальция хлорида массой 0,1490 г растворили в воде, прибавили избыток раствора натрия оксалата. Осадок отфильтровали и обработали

избытком серной кислоты. Полученный осадок отфильтровали и фильтрат оттитровали 26,25 мл раствора калия перманганата с титриметрическим фактором пересчета по щавелевой кислоте дигидрату, равным $6,223 \times 10^{-3}$ г/мл. Найти массовую долю кальция хлорида в образце в процентах. (96,54%)

Иоди- и иодометрия

69. Вычислить массу мышьяка в пробе, если на ее титрование в присутствии натрия гидрокарбоната было израсходовано 19,00 мл раствора иода с молярной концентрацией 0,02300 моль/л. (0,03274 г)

70. Образец массой 1,0737 г, содержащий натрия гидроарсенит и гептагидрат натрия гидроарсената, растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 10,00 мл раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Найти массу мышьяка в образце. (0,4284 г)

71. К 25,00 мл раствора сероводорода прибавили 25,00 мл раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,09873 моль/л, избыток которого оттитровали 5,17 мл раствора натрия тиосульфата с молярной концентрацией 0,07543 моль/л. Рассчитать массу сероводорода в 750,0 мл исходного раствора. (1,062 г)

72. Образец натрия сульфита массой 0,4315 г, содержащий индифферентные примеси, растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. К 20,00 мл полученного раствора добавили 20,00 мл раствора иода с титриметрическим фактором пересчета по натрия тиосульфату, равным $7,960 \times 10^{-3}$ г/мл. На титрование полученного раствора было затрачено 10,25 мл 0,04895 моль/л раствора натрия тиосульфата. Определить массовую долю натрия сульфита в образце в процентах. (92,20%)

73. Для определения массы иода в пробе, не содержащей других окислителей, использовали титрование натрия тиосульфатом. Вычислить массу иода в пробе, если на ее титрование израсходовано 16,00 мл раствора натрия тиосульфата с молярной концентрацией 0,08000 моль/л. (0,1624 г)

74. К навеске железа(III) хлорида добавили серную кислоту и избыток калия иодида. Выделившийся иод оттитровали стандартным 0,05000 моль/л раствором натрия тиосульфата с $F_{0,05} = 1,094$. Вычислить массу навески, если на титрование было затрачено 12,21 мл раствора титранта. (0,1083 г)

75. К смеси натрия нитрита и натрия хлорида массой 0,1000 г добавили серную кислоту и избыток калия иодида. Через 10 мин смесь оттитровали 13,20 мл раствора натрия тиосульфата с молярной концентрацией 0,0656 моль/л. Вычислить массовую долю натрия нитрита в смеси в процентах. (59,7%)

76. 1 мл стандартного раствора натрия тиосульфата соответствует $4,967 \times 10^{-3}$ г натрия дихромата. К образцу загрязненного примесями дигидрата натрия дихромата массой 0,1500 г добавили избыток калия иодида и серную кислоту и выделившийся иод оттитровали 21,12 мл стандартного раствора титранта. Вычислить массовую долю дигидрата натрия дихромата в образце в процентах. (79,55%)

77. Образец гептагидрата натрия гидроарсената массой 0,2855 г, растворили в разбавленной хлороводородной кислоте и получили 100,0 мл раствора. К аликвотной доле полученного раствора объемом 10,00 мл прибавили избыток калия иодида, и на титрование полученной смеси было израсходовано 3,60 мл 0,05025 моль/л раствора тиосульфата. Рассчитать массовую долю кристаллогидрата в образце в процентах. (98,8%)

78. Навеску кристаллогидрата бария гидроксида массой 0,2794 г растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. К аликвотной доле объемом 50,00 мл добавили избыток калия хромата. Выделившийся осадок отфильтровали, промыли, растворили в хлорной кислоте и обработали избытком калия иодида. Выделившийся иод оттитровали 15,00 мл раствора натрия тиосульфата с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. Определить состав кристаллогидрата. (Гексагидрат бария гидроксида)

79. К 10,00 мл раствора водорода пероксида прибавили избыток калия иодида и после окончания реакции на титрование выделившегося иода было израсходовано 17,75 мл стандартного 0,05000 моль/л раствора натрия тиосульфата с $F_{0,05} = 1,035$. Определить массу водорода пероксида в 500,0 мл анализируемого раствора. (0,7812 г)

80. 3,500 г частично потерявшего воду медного купороса растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. К аликвотной доле полученного раствора 10,00 мл прибавили избыток калия иодида. По окончании реакции на титрование выделившегося иода было израсходовано 12,05 мл раствора натрия тиосульфата с титром $7,802 \times 10^{-3}$ г/мл. Определить массовую долю меди в образце в процентах. (26,99%)

Иодатометрия, хлориодиметрия

81. Образец оксида сурьмы(III) перевели в солянокислый раствор, добавили несколько капель хлороформа и полученную смесь оттитровали 26,35 мл 0,04951 моль/л раствора калия иодата до обесцвечивания хлороформенного слоя. Рассчитать массу сурьмы в образце. (0,3177 г)

82. Образец соли олова(II) массой 2,5045 г перевели в солянокислый раствор и получили 250,0 мл раствора. Аликвотную долю полученного раствора объемом 20,00 мл оттитровали 0,01034 моль/л раствором калия иодата в присутствии крахмала до посинения раствора. Рассчитать массовую долю

олова в образце в процентах, если на титрование было израсходовано 12,15 мл титранта. (22,33%)

83. Образец мышьяка(III) оксида массой 0,2035 г перевели в солянокислый раствор, и на титрование его было израсходовано 19,50 мл 0,05045 моль/л раствора калия иодата в присутствии крахмала до посинения раствора. Рассчитать массовую долю мышьяка(III) оксида в образце в процентах. (95,6%)

84. Образец аскорбиновой кислоты массой 0,3150 г перевели в раствор, добавили соляной кислоты и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 2,80 мл 0,008450 моль/л раствора калия иодата в присутствии крахмала до посинения раствора. Рассчитать массовую долю аскорбиновой кислоты в образце в процентах. (99,2%)

85. Образец гидрохинона массой 1,2500 г растворили в воде и получили 500,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли объемом 20,00 мл в слабощелочной среде в присутствии крахмала было затрачено 18,60 мл раствора иода(I) хлорида с молярной концентрацией 0,02408 моль/л. Рассчитать массовую долю гидрохинона в анализируемом образце в процентах. (98,60%)

86. К аликвотной доле раствора натрия сульфита объемом 10,00 мл добавили 15,00 мл раствора иода(I) хлорида с молярной концентрацией 0,02485 моль/л и после окончания реакции - избыток калия иодида. На титрование выделившегося иода в присутствии крахмала затрачено 5,35 мл 0,04625 моль/л раствора натрия тиосульфата. Рассчитать массу натрия сульфита в 200,0 мл анализируемого раствора. (0,6277 г)

87. Образец соли Мора массой 3,6505 г с индифферентными примесями растворили в разбавленной серной кислоте и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл в присутствии комплексона ЭДТА было израсходовано 8,85 мл 0,02035 моль/л раствора иода(I) хлорида. Рассчитать массовую долю железа(II) сульфата в образце в процентах. (37,5%)

88. Образец гептагидрата натрия гидроарсената массой 2,0000 г с индифферентными примесями растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 5,00 мл было израсходовано 4,90 мл раствора иода(I) хлорида с теоретическим титриметрическим фактором пересчета по мышьяка(III) оксиду, равным $2,473 \times 10^{-3}$ г/мл. Рассчитать массовую долю кристаллогидрата в образце в процентах, если поправочный коэффициент титранта равен 1,0120. (96,7%)

89. Образец аскорбиновой кислоты массой 1,0250 г с индифферентными примесями растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 9,50 мл 0,03050 моль/л раствора иода(I) хлорида. Рассчитать массовую долю аскорбиновой кислоты в образце в процентах. (99,6%)
Броматометрия, бромометрия
90. Вычислить массу навески сурьмы(III) хлорида, если при ее титровании с метиловым красным в сильноокислой среде было израсходовано 18,15 мл раствора калия бромата с молярной концентрацией 0,01000 моль/л. На титрование индикатора в «холостом опыте» пошло 0,15 мл титранта. (0,1232 г)
91. Вычислить массу навески дигидрата щавелевой кислоты, если при ее титровании с метиловым красным было израсходовано 20,15 мл раствора калия бромата с молярной концентрацией эквивалента 0,0700 моль/л. На титрование индикатора в «холостом опыте» пошло 0,10 мл титранта. (0,08847 г)
92. Образец соединения сурьмы(III) массой 2,400 г, содержащий неокисляемые примеси, растворили в соляной кислоте и получили 100,0 мл раствора. Аликвотную долю объемом 5,00 мл оттитровали в присутствии индикатора метилового красного 7,60 мл раствора калия бромата с молярной концентрацией 0,0300 моль/л. На титрование индикатора в «холостом опыте» пошло 0,15 мл титранта. Вычислить массовую долю сурьмы в образце в процентах. (68,03%)
93. Образец мышьяка(III) оксида, содержащий неокисляемые примеси, перевели в раствор и оттитровали 23,05 мл стандартного раствора калия бромата с молярной концентрацией эквивалента 0,02500 моль/л в присутствии индикатора метилового красного, $F_{0,025} = 1,010$. На титрование метилового красного в «холостом опыте» было израсходовано 0,10 мл титранта. Вычислить массу мышьяка(III) оксида в образце. (0,02866 г)
94. Образец, содержащий железа(II) и железа(III) оксиды массой 1,0000 г, растворили в разбавленной серной кислоте и получили 250,0 мл раствора. Аликвотную долю объемом 15,00 мл оттитровали в присутствии индикатора метилового красного 11,15 мл раствора калия бромата с титриметрическим фактором пересчета по натрия оксалату, равным $3,487 \times 10^{-3}$ г/мл. На титрование индикатора в «холостом опыте» пошло 0,15 мл титранта. Вычислить массовую долю железа в образце в процентах. (75,28%)
95. Образец соли Sn(II), содержащий неокисляемые примеси, массой 1,03470 г перевели в раствор и получили 200,0 мл подкисленного раствора. На титрование аликвотной доли объемом 10,00 мл в присутствии индикатора метилового красного было израсходовано 8,85 мл 0,01005 моль/л раствора

калия бромата. На титрование индикатора в «холостом опыте» пошло 0,10 мл титранта. Вычислить массовую долю олова в образце в процентах. (60,5%)

96. Образец фенола, загрязненного примесями, массой 0,1000 г обработали 20,00 мл 0,01500 моль/л раствора калия бромата в кислой среде в присутствии избытка калия бромида. По истечении 10 мин к смеси добавили избыток калия иодида и затем через 10 мин выделившийся иод оттитровали 5,84 мл 0,04500 моль/л раствора натрия тиосульфата. Вычислить массовую долю фенола в образце. (24,11%)

97. На титрование 5,00 мл раствора водорода пероксида в присутствии индикатора метилового красного было израсходовано 8,65 мл раствора калия бромата с теоретическим титриметрическим фактором пересчета по водорода пероксиду, равным $1,701 \times 10^{-3}$ г/мл. На титрование индикатора в «холостом опыте» пошло 0,15 мл титранта. Вычислить массовую долю водорода пероксида в растворе (1,0 г/мл) в процентах, если поправочный коэффициент титранта равен 0,9895. (0,286%)

98. Образец тимола, загрязненного примесями, массой 0,1500 г перевели в раствор и в присутствии избытка калия бромида оттитровали 26,00 мл 0,02125 моль/л раствора калия бромата до обесцвечивания индикатора метилового оранжевого в кислой среде. На титрование индикатора в «холостом опыте» пошло 0,10 мл титранта. Вычислить массовую долю тимола в образце. (82,60%)

99. Образец резорцина, загрязненный индифферентными примесями, массой 1,2750 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. К аликвотной доле полученного раствора объемом 10,00 мл добавили 25,00 мл 0,01535 моль/л раствора калия бромата в кислой среде в присутствии избытка калия бромида. По окончании реакции к смеси добавили избыток калия иодида и выделившийся иод оттитровали 3,25 мл раствора натрия тиосульфата с титриметрическим фактором пересчета по иоду $5,108 \times 10^{-3}$ г/мл. Вычислить массовую долю резорцина в образце. (74,9%)

100. Образец натрия салицилата, загрязненный индифферентными примесями, массой 0,2500 г растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. К аликвотной доле полученного раствора объемом 10,00 мл добавили 7,00 мл 0,01650 моль/л раствора калия бромата в кислой среде в присутствии избытка калия бромида. По окончании реакции к смеси добавили избыток калия иодида и выделившийся иод оттитровали 8,50 мл 0,05035 моль/л раствора натрия тиосульфата. Вычислить массовую долю натрия салицилата в образце. (97,6%)

Нитритометрия, дихроматометрия, периметрия

101. Образец новокаина гидрохлорида, загрязненный индифферентными примесями, массой 1,0350 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора.

На титрование аликвотной доли 10,00 мл в присутствии соляной кислоты и избытка калия бромида было израсходовано 3,05 мл 0,04863 моль/л раствора натрия нитрита. Вычислить массовую долю новокаина гидрохлорида в образце. (97,73%)

102. Образец железа(II) и железа(III) оксидов, содержащий индифферентные примеси, массой 1,2000 г растворили в разбавленной серной кислоте и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 9,05 мл 0,05005 моль/л раствора натрия нитрита. Вычислить массовую долю железа в образце в процентах. (75,2%)

103. Навеску железного купороса оттитровали в кислой среде 15,00 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,06000 моль/л. Параллельно было проведено титрование такой же навески раствором калия дихромата с молярной концентрацией эквивалента 0,04500 моль/л. Вычислить массу навески железного купороса и объем затраченного в параллельном определении раствора титранта. (0,2502 г; 20,00 мл)

104. Образец металлического железа массой 1,0132 г растворили в серной кислоте и получили 250,0 мл раствора. Аликвотную долю объемом 10,00 мл оттитровали раствором калия дихромата с молярной концентрацией эквивалента 0,07500 моль/л. Вычислить массовую долю примесей в процентах в образце железа, если на титрование было затрачено 9,58 мл раствора титранта. (0,99%)

105. Образец натрия сульфита и натрия сульфата с индифферентными примесями массой 0,2000 г растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 5,00 мл было израсходовано 2,50 мл 0,008050 моль/л раствора калия дихромата. Вычислить массовую долю натрия сульфита в процентах в образце. (76,1%)

106. Образец калия хлората с примесью натрия сульфата массой 1,0050 г растворили в воде и получили 500,0 мл раствора. К аликвотной доле 10,00 мл добавили 20,00 мл подкисленного серной кислотой 0,05386 моль/л раствора железа(II) сульфата, и на титрование полученного раствора было израсходовано 10,15 мл стандартного 0,01000 моль/л раствора калия дихромата, $F_{0,01} = 1,028$. Вычислить массовую долю калия хлората в образце. (45,86%)

107. Образец калия нитрата с примесью натрия сульфата массой 0,4000 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. К аликвотной доле полученного раствора объемом 10,00 мл добавили 20,00 мл 0,04980 моль/л подкисленного серной кислотой раствора железа(II) сульфата, и на титрование полученного раствора было израсходовано 9,50 мл стандартного 0,01000 моль/л раствора калия дихромата, $F_{0,01} = 0,9918$. Вычислить массовую долю калия нитрата в образце. (90,7%)

108. Образец гидрохинона с индифферентными примесями массой 0,3700 г растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. К аликвотной доле объемом 5,00 мл добавили 5,50 мл 0,01010 моль/л раствора калия дихромата, и на титрование полученного раствора было израсходовано 3,50 мл 0,04905 моль/л раствора железа сульфата(II). Вычислить массовую долю гидрохинона в образце. (96,2%)

109. Вычислить массовую долю железа(II) гидрокарбоната в % в образце массой 1,5000 г, если на его титрование было затрачено 17,25 мл раствора церия(IV) сульфата. 1 мл стандартного раствора титранта соответствует $8,894 \times 10^{-3}$ г железа(II) гидрокарбоната, а поправочный коэффициент титранта равен 1,050. (10,74%)

110. На титрование 10,00 мл раствора водорода пероксида пошло 11,35 мл сернокислого раствора церия(IV) сульфата с титриметрическим фактором пересчета по натрия оксалату, равным $2,926 \times 10^{-3}$ г/мл. Рассчитать массу водорода пероксида в 500,0 мл анализируемого раствора. (0,4216 г)

111. Образец, содержащий смесь железа(II) и железа(III) сульфатов, массой 2,5000 г растворили в разбавленной серной кислоте и получили 200,0 мл раствора. Аликвотную долю объемом 10,00 мл оттитровали 12,35 мл сернокислого раствора церия(IV) сульфата с титриметрическим фактором пересчета по мышьяка(III) оксиду, равным $2,533 \times 10^{-3}$ г/мл. Вычислить массовую долю железа в образце в процентах. (31,48%)

112. Образец массой 0,8015 г, содержащий оксид мышьяка(III) и натрия гидроарсената гептагидрат, перевели в раствор и после подкисления получили 200,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 9,45 мл 0,04915 моль/л сернокислого раствора церия(IV) сульфата. Найти массовую долю мышьяка в образце в процентах. (53,66%)

113. Навеску щавелевой кислоты дигидрата с неокисляемыми примесями массой 0,5885 г растворили в разбавленной серной кислоте и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 7,15 мл сернокислого раствора церия(IV) сульфата с титриметрическим фактором пересчета по железу(II), равным $2,851 \times 10^{-3}$ г/мл. Найти массовую долю щавелевой кислоты в образце в процентах. (69,8%)

Расчет точек на кривых титрования и индикаторных ошибок титрования

114. К 35,0 мл 0,0700 моль/л раствора церия(IV) сульфата прибавили: 1) 30,0 мл; 2) 35,0 мл; 3) 40,0 мл раствора железа(II) сульфата с молярной концентрацией 0,0700 моль/л. Рассчитать реальные окислительно-восстановительные потенциалы полученных растворов. (1,72 В; 1,27 В; 0,821 В)

115. К 20,0 мл 0,0500 моль/л раствора железа(III) хлорида прибавили: 1) 10,0 мл; 2) 12,5 мл; 3) 15,0 мл раствора олова(II) хлорида с молярной концентрацией 0,0400 моль/л. Рассчитать реальные окислительно-восстановительные потенциалы полученных растворов. (0,735 В; 0,36 В; 0,17 В)

116. К 15,0 мл 0,0400 моль/л раствора олова(II) сульфата прибавили: 1) 15,0 мл; 2) 20,0 мл; 3) 25,0 мл раствора церия(IV) сульфата с молярной концентрацией 0,0600 моль/л. Рассчитать реальные окислительно-восстановительные потенциалы полученных растворов. (0,164 В; 0,69 В; 1,73 В)

117. К 25,0 мл 0,0600 моль/л раствора железа(II) сульфата прибавили: 1) 5,0 мл; 2) 10,0 мл; 3) 12,0 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией 0,0300 моль/л. Рассчитать реальные окислительно-восстановительные потенциалы полученных растворов, если концентрация ионов водорода в этих растворах равна 1 моль/л. (0,771 В; 1,39 В; 1,50 В)

118. К 10,0 мл 0,0600 моль/л раствора калия перманганата прибавили: 1) 29,0 мл; 2) 30,0 мл; 3) 32,0 мл раствора калия нитрита с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. Рассчитать реальные окислительно-восстановительные потенциалы полученных растворов, если концентрация ионов водорода в этих растворах равна 1 моль/л. (1,49 В; 1,35 В; 0,975 В)

119. К 15,0 мл 0,0400 моль/л раствора калия перманганата прибавили: 1) 24,0 мл; 2) 25,0 мл; 3) 26,0 мл раствора калия сульфита с молярной концентрацией 0,0600 моль/л. Рассчитать реальные окислительно-восстановительные потенциалы полученных растворов, если концентрация ионов водорода в полученных растворах равна 1 моль/л. (1,49 В; 1,13 В; 0,211 В)

120. К 20,0 мл 0,0500 моль/л раствора олова(II) сульфата прибавили: 1) 8,0 мл; 2) 10,0 мл; 3) 12,0 мл раствора калия перманганата с молярной концентрацией 0,0400 моль/л. Рассчитать реальные окислительно-восстановительные потенциалы полученных растворов, если концентрация ионов водорода в этих растворах равна 1 моль/л. (0,168 В; 1,12 В; 1,50 В)

121. К 11,0 мл раствора калия бромата с молярной концентрацией 0,0400 моль/л прибавили 20,0 мл 0,06000 моль/л раствора натрия сульфита. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора, если концентрация ионов водорода в полученном растворе равна 1 моль/л. (1,44 В)

122. 20,0 мл 0,03000 моль/л раствора олова(II) титруют раствором калия бромата с молярной концентрацией 0,02000 моль/л. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора при добавлении 11,0 мл раствора титранта, если концентрация ионов водорода в полученном растворе равна 1 моль/л. (1,44 В)

123. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности при титровании раствора железа(II) сульфата раствором калия перманганата при концентрациях ионов водорода в растворе: 1) 0,750 моль/л; 2) 0,250 моль/л; 3) 0,0500 моль/л. (1,38 В; 1,34 В; 1,28 В)

124. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности при титровании раствора олова(II) сульфата раствором калия перманганата при концентрациях ионов водорода в растворе: 1) 1,500 моль/л; 2) 0,0200 моль/л; 3) 0,00500 моль/л. (1. 1,13 В; 2. 1,01 В; 3. 0,96 В)

125. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности при титровании 10,0 мл 0,0600 моль/л раствора железа(II) сульфата 0,0500 моль/л раствором калия дихромата при концентрациях ионов водорода в растворе: 1) 0,500 моль/л; 2) 0,100 моль/л; 3) 0,0500 моль/л. (1,23 В; 1,15 В; 1,11 В)

126. Рассчитать индикаторные ошибки титрования раствора железа(II) сульфата раствором церия(IV) сульфата с ферроином и нитроферроином. (-0,0013%; $-7,6 \times 10^{-7}\%$)

127. Рассчитать индикаторные ошибки титрования раствора олова(II) сульфата раствором церия(IV) сульфата с индиго-5-моно-сульфоокислотой и 2,2-дипиридиллом. (-0,016%; $+3,5 \times 10^{-6}\%$)

128. Рассчитать индикаторные ошибки титрования раствора железа(II) сульфата раствором калия бромата с дифениламином и ферроином при pH = 1. (-61%; -0,0013%)

Выбор индикатора при окислительно-восстановительном титровании

129. Выбрать индикатор для количественного определения Fe(II) методом цериметрического титрования. А. Индиго-5-моноссульфоокислота. В. Ферроин. С. Дифениламин. D. Метиленовая синяя.

130. Выбрать индикатор для количественного определения олова(II) методом броматометрического титрования. А. Титрант. В. Метилловый оранжевый. С. Крахмал. D. Иодидкрахмальная бумага.

131. Выбрать индикатор для количественного определения водорода пероксида методом перманганатометрического титрования.

А. Крахмал. В. Титрант. С. Иодидкрахмальная бумага. D. Толуиленовый синий.

132. Выбрать индикатор для количественного определения As(III) методом иодиметрического титрования. А.Крахмал. В. Ферроин. С. Йодидкрахмальная бумага. D. Метилловый красный.

133. Выбрать индикатор для количественного определения меди(II) методом иодометрического титрования. А. Крахмал. В. Ферроин. С. Йодидкрахмальная бумага. D. Метилловый красный.

134. Выбрать индикатор для количественного определения Fe(II) методом прямого дихроматометрического титрования. А. Метиленовая синяя. В. Метилловый оранжевый. С. Крахмал. D. N-фенилантраниловая кислота.

135. Выбрать индикатор для количественного определения Fe(II) методом прямого хлориодиметрического титрования. А. Крахмал. В. Ферроин. С. Йодидкрахмальная бумага. D. Метилловый красный.

136. Выбрать индикатор для количественного определения Fe(II) методом нитритометрического титрования. А. Метилловый оранжевый.

В. Нитроферроин. С. Дифениламин. D. Йодидкрахмальная бумага.

10. Осадительное титрование

Приготовление раствора заданной концентрации по навеске с точно известной массой

1. Вычислить массу навески аммония тиоцианата, необходимую для приготовления 250,0 мл раствора с молярной концентрацией соли 0,05000 моль/л. (0,9515 г)

2. Вычислить массу навески калия хлорида, необходимую для приготовления 150,0 мл раствора с концентрацией соли 0,0200 моль/л. (0,2237 г)

3. Рассчитать молярную концентрацию раствора натрия хлорида и его титр, если в 300,0 мл раствора содержится 1,8233 г соли. (0,1040 моль/л; $6,078 \times 10^{-3}$ г/мл)

4. Рассчитать молярную концентрацию раствора серебра нитрата и его титриметрический фактор пересчета по калия хлориду, если в 400,0 мл раствора содержится 3,2560 г соли. (0,04792 моль/л; $3,572 \times 10^{-3}$ г/мл)

Приготовление раствора заданной концентрации методом разбавления

5. Какой объем раствора серебра нитрата с молярной концентрацией 0,05 моль/л необходимо взять для приготовления 100 мл раствора с примерной молярной концентрацией соли 0,03 моль/л? (60 мл)

6. Какой объем раствора аммония тиоцианата с молярной концентрацией 0,12 моль/л необходимо взять для приготовления 250 мл раствора с примерной молярной концентрацией соли 0,05 моль/л? (104 мл)

7. Какой объем раствора ртути(I) нитрата с молярной концентрацией 0,25 моль/л необходимо взять для приготовления 200 мл раствора с примерной молярной концентрацией соли 0,1 моль/л? (80 мл)

8. Какой объем раствора серебра нитрата с молярной концентрацией 0,1080 моль/л нужно взять для получения 100,0 мл раствора с титриметрическим фактором пересчета серебра нитрата по натрия хлориду, равным $1,810 \times 10^{-3}$ г/мл? (28,68 мл)

9. Какой объем раствора аммония тиоцианата с молярной концентрацией 0,2010 моль/л нужно взять для получения 200,0 мл раствора с титриметрическим фактором пересчета аммония тиоцианата по серебра нитрату, равным $3,500 \times 10^{-3}$ г/мл? (20,50 мл)

Стандартизация титранта по результатам титрования

10. Навеску натрия хлорида массой 0,0500 г оттитровали 18,15 мл раствора серебра нитрата. Вычислить молярную концентрацию раствора титранта и его титриметрический фактор пересчета по калия бромиду. (0,04714 моль/л; $5,610 \times 10^{-3}$ г/мл)

11. Навеску калия хлорида массой 0,0600 г оттитровали 13,12 мл раствора серебра нитрата. Вычислить титр раствора титранта и его титриметрический фактор пересчета по аммония тиоцианату. ($1,042 \times 10^{-2}$ г/мл; $4,668 \times 10^{-3}$ г/мл)

12. На титрование 10,00 мл раствора аммония тиоцианата было израсходовано 8,50 мл стандартизованного 0,05120 моль/л раствора серебра нитрата. Вычислить молярную концентрацию раствора аммония тиоцианата и его титриметрический фактор пересчета по серебру. (0,04325 моль/л; $4,696 \times 10^{-3}$ г/мл)

13. 0,5000 г натрия хлорида растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. 20,00 мл этого раствора оттитровали 15,84 мл раствора серебра нитрата. Вычислить молярную концентрацию раствора титранта и его титриметрический фактор пересчета по калия иодиду. (0,05401 моль/л; $8,966 \times 10^{-3}$ г/мл)

14. 0,7500 г натрия хлорида растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. 10,00 мл полученного раствора оттитровали 13,00 мл раствора ртути(I) нитрата. Вычислить молярную концентрацию раствора титранта и его титриметрический фактор пересчета по натрия иодиду. (0,01974 моль/л; $5,918 \times 10^{-3}$ г/мл)

15. На титрование аликвотной доли раствора калия гексациано-феррата(II) объемом 10,00 мл в сернокислой среде было израсходовано 12,15 мл 0,01020 моль/л раствора калия перманганата. Рассчитать молярную концентрацию раствора калия гексацианоферрата(II) и его титриметрический фактор пересчета по цинку. (0,06197 моль/л; $6,078 \times 10^{-3}$ г/мл)

Расчеты по результатам титрования

16. Навеску калия иодида растворили в воде, и на титрование полученного раствора в присутствии индикатора эозина было израсходовано 17,00 мл раствора серебра нитрата с молярной концентрацией 0,05000 моль/л. Рассчитать массу навески калия иодида. (0,1411 г)
17. Навеску калия бромида растворили в воде и полученный раствор оттитровали 21,00 мл раствора серебра нитрата с титриметрическим фактором пересчета по калия хлориду, равным $4,760 \times 10^{-3}$ г/мл. Рассчитать массу навески калия бромида. (0,1600 г)
18. Водный раствор иода в калия иодиде оттитровали 8,00 мл раствора натрия тиосульфата с концентрацией 0,04500 моль/л. Затем в полученную смесь добавили индикатор эозин и оттитровали 25,00 мл раствора серебра нитрата с молярной концентрацией 0,09000 моль/л. Сколько граммов иода и калия иодида содержалось в исходном растворе? (0,04568 г; 0,3137 г)
19. Смесь натрия хлорида и магния хлорида оттитровали 12,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,1200 моль/л. Какой объем раствора серебра нитрата с молярной концентрацией 0,2500 моль/л пойдет на титрование той же смеси, если содержание натрия хлорида по массе в ней в 10 раз меньше, чем магния хлорида? (12,46 мл)
20. 10,00 мл исследуемого раствора калия хлорида поместили в мерную колбу вместимостью 500,0 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 25,00 мл было израсходовано 24,42 мл стандартного 0,1000 моль/л раствора серебра нитрата, $F_{0,1} = 0,9245$. Рассчитайте массу калия хлорида в 1 л исследуемого раствора. (336,6 г)
21. Смесь калия хлорида и натрия хлорида растворили в воде и получили 500,0 мл раствора. К аликвотной доле полученного раствора объемом 10,00 мл добавили 15,00 мл раствора серебра нитрата с молярной концентрацией 0,05050 моль/л. После отделения осадка фильтрат был оттитрован 7,50 мл раствора калия тиоцианата с молярной концентрацией 0,04505 моль/л. Вычислить массу хлорид-ионов в смеси. (0,7438 г)
22. Смесь калия бромида и калия нитрата массой 0,3000 г растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. К аликвотной доле полученного раствора объемом 20,00 мл добавили 10,00 мл раствора серебра нитрата с титром $8,000 \times 10^{-3}$ г/мл. На титрование полученной смеси было израсходовано 4,85 мл раствора калия тиоцианата с молярной концентрацией 0,03800 моль/л. Вычислить массовую долю калия бромида в смеси в процентах. (56,85%)
23. Образец серебра нитрата массой 2,5050 г растворили в воде и получили 500,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 11,25 мл раствора аммония тиоцианата с титриметрическим фактором пересчета по серебра нитрату,

равным $4,172 \times 10^{-3}$ г/мл. Вычислить массовую долю соли в образце в процентах. (93,7%)

24. Образец смеси калия хлорида и натрия нитрата массой 0,1013 г растворили в воде и оттитровали 14,95 мл стандартного 0,02500 моль/л раствора ртути(I) нитрата, $F_{0,025} = 0,9985$. На титрование индикатора в «холостом опыте» пошло 0,10 мл титранта. Вычислить массовую долю хлора в образце в процентах. (25,94%)

25. Образец цинка сульфата массой 1,5050 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора 20,00 мл израсходовано 14,15 мл стандартного 0,05000 моль/л раствора калия гексацианоферрата(II), $F_{0,05} = 1,043$. Вычислить массовую долю цинка в образце в процентах. (60,12%)

Расчет точек на кривых титрования и индикаторных ошибок титрования

26. Раствор калия хлорида с концентрацией 0,05000 моль/л титруют 0,05000 моль/л раствором серебра нитрата. Рассчитать pCl , если к 20,00 мл раствора калия хлорида прибавили 18,00; 20,00 и 20,02 мл раствора титранта. (2,58; 4,88; 5,15)

27. Вычислить при титровании 10,00 мл 0,1000 моль/л раствора натрия хлорида раствором серебра нитрата с такой же молярной концентрацией, если раствора титранта добавили 9,90; 10,00; 10,10 мл. (6,45; 4,88; 3,30)

28. Вычислить pBr при добавлении 10,00; 19,80 и 20,00 мл 0,02000 моль/л раствора серебра нитрата к 20,00 мл раствора калия бромида с такой же молярной концентрацией. (2,18; 4,00; 6,14)

29. Вычислить при титровании 10,00 мл 0,1000 моль/л раствора натрия бромида раствором серебра нитрата с такой же молярной концентрацией, если раствора титранта добавили 9,90; 10,00; 10,10 мл. (8,98; 6,14; 3,30)

30. Вычислить pI при титровании 100,0 мл 0,05000 моль/л раствора калия иодида раствором серебра нитрата с такой же молярной концентрацией, если раствора титранта добавлено 99,0; 100,0; 100,1 мл. (3,60; 8,04; 11,48)

31. Вычислить pAg при титровании 20,00 мл 0,01000 моль/л раствора калия иодида раствором серебра нитрата с такой же концентрацией, если раствора титранта добавлено 19,98; 20,00; 20,20 мл. (10,78; 8,04; 4,30)

32. Раствор серебра нитрата с молярной концентрацией 0,1000 моль/л титруют раствором калия тиоцианата с такой же концентрацией. Вычислить pAg , если к 10,00 мл раствора серебра нитрата прибавлено 9,90; 10,00; 11,00 мл раствора титранта. (3,30; 5,99; 9,65)

33. 50,0 мл 0,1000 моль/л раствора серебра нитрата титруют 0,1000 моль/л раствором аммония тиоцианата. Рассчитать pAg при добавлении 25,0; 49,5; 50,0; 50,1 мл титранта. (1,48; 3,30; 5,99; 7,97)

34. К 20,00 мл 0,05000 моль/л раствора калия бромида прилили 18,00 мл 0,05500 моль/л раствора серебра нитрата. Рассчитать pVg и pAg полученного раствора. (3,58; 8,70)

35. К 15,00 мл 0,1000 моль/л раствора калия иодида прибавили 35,00 мл 0,04000 моль/л раствора серебра нитрата. Вычислить pI и pAg полученного раствора. (2,70; 13,38)

36. К 10,00 мл 0,05000 моль/л раствора серебра нитрата прибавили 12,58 мл 0,04000 моль/л раствора натрия хлорида. Рассчитать pAg полученного раствора. (5,90)

37. К 40,00 мл 0,1250 моль/л раствора серебра нитрата прибавили 50,00 мл 0,1000 моль/л раствора калия тиоцианата. Рассчитать pAg полученного раствора. (5,99)

38. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 20 мл 0,050 моль/л раствора калия хлорида 0,050 моль/л раствором серебра нитрата в присутствии индикатора калия хромата с молярной концентрацией $5,0 \times 10^{-3}$ моль/л и $2,0 \times 10^{-5}$ моль/л. (0,059%; 0,94%)

39. Рассчитать индикаторные ошибки при титровании 10 мл 0,020 моль/л раствора калия бромида 0,040 моль/л раствором серебра нитрата в присутствии хромат-ионов с концентрацией $1,0 \times 10^{-4}$ моль/л и $3,0 \times 10^{-3}$ моль/л. (0,79%; 0,14%)

11. Комплексиметрическое титрование

Приготовление раствора заданной концентрации по навеске с точно известной массой.

1. Какую навеску металлического цинка следует растворить в соляной кислоте для получения 500,0 мл раствора с молярной концентрацией соли 0,1000 моль/л? (3,270 г)

2. Какую навеску ЭДТА следует взять для получения 200,0 мл раствора с молярной концентрацией соли 0,02500 моль/л? (1,681 г)

3. Рассчитать молярную концентрацию раствора магния сульфата и его титр, если в 200,0 мл раствора содержится 1,2156 г соли. (0,05050 моль/л; $6,078 \times 10^{-3}$ г/мл)

4. В каком объеме раствора содержится 8,0720 г цинка сульфата, если молярная концентрация соли в нем равна 0,05000 моль/л? (1000 мл)

5. В каком объеме раствора содержится 4,6530 г ЭДТА, если молярная концентрация соли в этом растворе равна 0,05000 моль/л? (250,0 мл)

Приготовление раствора заданной концентрации методом разбавления

6. Какой объем раствора магния сульфата с молярной концентрацией 0,105 моль/л необходимо взять для приготовления 50 мл раствора с примерной молярной концентрацией соли 0,025 моль/л? (11,9 мл)
7. Какой объем раствора цинка сульфата с титриметрическим фактором пересчета по ЭДТА $1,510 \times 10^{-2}$ г/мл необходимо взять для приготовления 250,0 мл раствора с молярной концентрацией соли 0,02500 моль/л? (139,2 мл)
8. Какой объем раствора бария нитрата с молярной концентрацией 0,2520 моль/л необходимо взять для приготовления 200,0 мл раствора с молярной концентрацией соли 0,1000 моль/л? (79,4 мл)
9. Какой объем раствора магния сульфата с молярной концентрацией 0,1050 моль/л следует взять для приготовления 180,0 мл раствора магния сульфата с титриметрическим фактором пересчета по ЭДТА, равным $1,860 \times 10^{-2}$ г/мл? (94,8 мл)
10. Какой объем раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0550 моль/л следует взять для приготовления 250,0 мл раствора ЭДТА с титриметрическим фактором пересчета по цинка сульфату, равным $2,850 \times 10^{-3}$ г/мл? (80,24 мл)

Стандартизация титранта по результатам титрования

11. Навеску натрия хлорида массой 0,1961 г растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 3,15 мл раствора ртути(II) нитрата. Вычислить молярную концентрацию раствора титранта и его титриметрический фактор пересчета по калия бромиду. (0,02663 моль/л; $6,338 \times 10^{-3}$ г/ мл)
12. Навеску ЭДТА массой 2,0150 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл в присутствии аммиачного буфера было израсходовано 4,55 мл раствора магния сульфата. Вычислить молярную концентрацию раствора титранта и его титр. (0,05269 моль/л; $6,344 \times 10^{-3}$ г/ мл)
13. Навеску металлического цинка массой 0,1000 г растворили в серной кислоте, а затем в присутствии аммиачного буфера оттитровали 12,00 мл раствора ЭДТА. Вычислить молярную концентрацию раствора ЭДТА. (0,1274 моль/л)
14. Навеску металлического магния массой 0,0800 г растворили в серной кислоте, а затем в присутствии аммиачного буфера оттитровали 10,15 мл раствора ЭДТА. Вычислить титр раствора ЭДТА и титриметрический фактор пересчета ЭДТА по алюминия хлориду. (0,1090 г/ мл; $4,323 \times 10^{-2}$ г/ мл)
15. Навеску магния сульфата гептагидрата массой 0,1300 г растворили в дистиллированной воде и оттитровали 15,00 мл раствора ЭДТА. Вычислить

молярную концентрацию раствора ЭДТА и его титриметрический фактор пересчета по цинку. ($3,516 \times 10^{-2}$ моль/л; $2,299 \times 10^{-3}$ г/мл)

16. Навеску безводного магния сульфата массой 0,1030 г растворили в дистиллированной воде и затем оттитровали 9,55 мл раствора ЭДТА. Вычислить титриметрический фактор пересчета раствора ЭДТА по кальцию. ($3,591 \times 10^{-3}$ г/мл)

17. Образец, содержащий калия хлорид и натрия хлорид, растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 7,50 мл 0,02505 моль/л раствора ртути(II). Вычислить массу хлора в смеси. (0,1332 г)

18. Образец, содержащий калия цианид, растворили в воде и оттитровали 0,04965 моль/л раствором серебра нитрата. Вычислить массу цианид-ионов в образце, если на титрование было израсходовано 15,50 мл раствора титранта. (0,04005 г)

Расчеты по результатам титрования

19. Навеску металлического магния растворили в хлороводородной кислоте и полученный раствор оттитровали 15,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,1500 моль/л. Рассчитать массу навески магния. (0,05468 г)

20. Образец магния сульфата гептагидрата массой 17,6528 г растворили в воде и получили 1,000 л раствора. 50,00 мл полученного раствора поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и довели содержимое колбы дистиллированной водой до метки. На титрование аликвотной доли приготовленного раствора объемом 20,00 мл было израсходовано 19,50 мл раствора ЭДТА с титриметрическим фактором пересчета по кальцию, равным $1,459 \times 10^{-3}$ г/мл. Рассчитать массовую долю кристаллогидрата в образце в процентах. (99,13%)

21. Образец частично выветрившегося магния сульфата гептагидрата массой 0,3326 г растворили в воде, и на титрование полученного раствора было израсходовано 17,29 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитать, сколько молекул воды приходится на одну молекулу магния сульфата в анализируемом кристаллогидрате и массовую долю магния в образце в процентах. (4 молекулы; 12,63%)

22. Образец магния гидрокарбоната массой 3,500 г растворили в воде, и на титрование полученного раствора было израсходовано 12,05 мл раствора ЭДТА с титриметрическим фактором пересчета по магнию, равным $1,216 \times 10^{-3}$ г/мл. Вычислить массовую долю магния гидрокарбоната в образце в процентах. (2,518%)

23. Образец марганца(II) нитрата гексагидрата массой 4,500 г растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 13,50 мл

раствора ЭДТА с титриметрическим фактором пересчета по марганца нитрату, равным $8,945 \times 10^{-3}$ г/мл. Рассчитать массовую долю марганца в образце в процентах. (16,48%)

24. Образец ртути(II) нитрата моногидрата массой 2,900 г растворили в воде и получили 50,00 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 5,00 мл в присутствии уротропи-нового буфера с индикатором дифенилкарбазидом было израсходовано 11,05 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,07500 моль/л. Вычислить массовую долю ртути(II) нитрата в образце в процентах. (93,33%)

25. Образец кальция хлорида гексагидрата массой 2,0500 г растворили в воде и получили 200,00 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 8,65 мл раствора ЭДТА с титриметрическим фактором пересчета по кальцию, равным $2,106 \times 10^{-3}$ г/мл. Вычислить массовую долю кальция хлорида в образце в процентах. (49,2%)

26. Образец свинца нитрата массой 2,3100 г растворили в воде и получили 250,00 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл в присутствии уротропинового буфера с индикатором ксиленоловым оранжевым было израсходовано 4,25 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,06510 моль/л. Вычислить массовую долю свинца в образце в процентах. (62,04%)

27. К анализируемому раствору соединения свинца добавили избыток комплекса ЭДТА с магнием, и на титрование полученного раствора было израсходовано 17,00 мл стандартного 0,1000 моль/л раствора ЭДТА, $F_{0,1} = 1,105$. Вычислить массу свинца в анализируемом растворе. (0,3892 г)

28. К аликвотной доле анализируемого раствора соли кальция объемом 20,00 мл прибавили избыток раствора комплекса ЭДТА с магнием, и на титрование полученного раствора было израсходовано 15,85 мл раствора ЭДТА с титриметрическим фактором пересчета по кальция хлориду, равным $5,037 \times 10^{-3}$ г/мл. Рассчитать массу кальция в 250,0 мл анализируемого раствора. (0,3604 г)

29. К аликвотной доле анализируемого раствора соли бария объемом 15,00 мл прибавили избыток раствора комплекса ЭДТА с цинком в присутствии аммиачного буфера, и на титрование полученного раствора было израсходовано 12,15 мл раствора ЭДТА с титриметрическим фактором пересчета по бария хлориду, равным $1,072 \times 10^{-2}$ г/мл. Рассчитать массу бария в 200,0 мл анализируемого раствора. (1,1453 г)

30. Образец алюминия хлорида массой 0,9250 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. К 15,00 мл полученного раствора прибавили 25,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,02340 моль/л, и на титрование полученного раствора было израсходовано 4,50 мл стандартного

0,05000 моль/л раствора магния сульфата, $F_{0,05} = 0,9115$. Рассчитать массовую долю алюминия хлорида в образце в %. (91,28%)

31. Для определения массы свинца в пробе методикой предусмотрено использование титрантов с молярной концентрацией 0,05000 моль/л. К пробе, содержащей соли свинца, добавили 25,00 мл раствора ЭДТА, $F_{0,05} = 1,020$. На титрование полученного раствора было израсходовано 10,05 мл раствора магния сульфата, $F_{0,05} = 0,8900$. Вычислить массу свинца в растворе. (0,1715 г)

32. Образец натрия сульфата массой 3,0550 г растворили в воде, добавили 100,0 мл 0,5025 моль/л раствора бария хлорида (избыток по отношению к натрия сульфату), осадок отфильтровали и получили 500,0 мл фильтрата. На титрование 10,00 мл фильтрата пошло 11,25 мл 0,05000 моль/л раствора ЭДТА, $F_{0,05} = 1,025$. Рассчитать массовую долю натрия сульфата в образце в процентах. (99,6%)

33. Образец натрия оксалата массой 1,1008 г растворили в воде, добавили 50,00 мл 0,4500 моль/л раствора кальция хлорида (избыток по отношению к натрия оксалату) и раствор натрия гидроксида до $pH = 12$. Осадок отфильтровали и получили 200,0 мл фильтрата. На титрование аликвотной доли полученного фильтрата объемом 10,00 мл было израсходовано 15,00 мл 0,04885 моль/л раствора ЭДТА в присутствии индикатора мурексида. Рассчитать массовую долю натрия оксалата в образце в процентах. (95,5%)

34. Образец калия хромата массой 2,3090 г растворили в воде и добавили избыток раствора бария хлорида (по отношению к калия хромату). Осадок отфильтровали и растворили в 200,0 мл 0,1163 моль/л раствора ЭДТА, добавили аммиачный буфер и воду и получили 250 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 10,00 мл было израсходовано 9,50 мл 0,04935 моль/л раствора цинка хлорида. Рассчитать массовую долю калия хромата в образце в процентах. (97,05%)

35. Образец, содержащий соли кальция и магния, массой 2,500 г растворили в воде и получили 500,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли полученного раствора объемом 20,00 мл в присутствии аммиачного буфера при $pH = 10$ было израсходовано 15,25 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,05230 моль/л. К другой аликвотной доле анализируемого раствора объемом 10,00 мл прибавили щелочь до $pH = 12$, и на титрование полученной смеси было израсходовано 5,34 мл раствора ЭДТА. Рассчитать массовые доли кальция и магния в образце в процентах. (22,39%; 5,81%)

36. На титрование анализируемого раствора объемом 20,00 мл, содержащего кальция и магния хлориды, в присутствии аммиачного буфера при $pH = 10$ было израсходовано 12,25 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,01025 моль/л. Из второй порции анализируемого раствора объемом 20,00 мл выделили кальций в виде кальция оксалата, и на титрование полученного

раствора в присутствии аммиачного буфера было израсходовано 8,50 мл раствора ЭДТА. Рассчитать содержание солей в анализируемом растворе в мг/л. (213,3 мг/л CaCl_2 ; 414,8 мг/л MgCl_2)

Расчет точек на кривой титрования и индикаторных ошибок титрования

37. К 20,0 мл 0,0500 моль/л раствора алюминия хлорида прибавили в процессе титрования: 1) 20,0 мл; 2) 25,0 мл; 3) 30,0 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0400 моль/л. Рассчитать p_{Al} полученных растворов. (2,30; 8,90; 15,4)

38. К 15,0 мл 0,0600 моль/л раствора меди сульфата прибавили в процессе титрования: 1) 14,0 мл; 2) 18,0 мл; 3) 20,0 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. Рассчитать p_{Cu} полученных растворов. (2,16; 10,0; 17,48)

39. К 25,0 мл 0,0400 моль/л раствора цинка сульфата прибавили в процессе титрования: 1) 18,0 мл; 2) 20,0 мл; 3) 22,0 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. Рассчитать p_{Zn} полученных растворов. (2,63; 8,83; 15,0)

40. Рассчитать индикаторную ошибку при титровании 10 мл 0,10 моль/л раствора магния хлорида раствором ЭДТА с такой же молярной концентрацией с эриохромом черным Т при $p\text{H} = 10$. (-0,008%)

41. Рассчитать индикаторную ошибку при титровании 10 мл 0,050 моль/л раствора никеля(II) сульфата раствором ЭДТА с такой же молярной концентрацией с мурексидом при $p\text{H} = 9$. ($-2,5 \times 10^{-4}\%$)

42. Рассчитать индикаторную ошибку при титровании 10 мл 0,10 моль/л раствора кадмия хлорида раствором ЭДТА с такой же молярной концентрацией с индикатором ксиленоловым оранжевым при $p\text{H} = 7$. ($-3,2 \times 10^{-4}\%$)

43. Рассчитать индикаторную ошибку при титровании 20 мл 0,050 моль/л раствора цинка хлорида раствором ЭДТА с концентрацией 0,040 моль/л с: 1) эриохромом черным Т при $p\text{H} = 10$; 2) ксиленоловым оранжевым при $p\text{H} = 6$. ($-5,7 \times 10^{-9}\%$; 0,0014%)

44. Рассчитать индикаторную ошибку при титровании 30 мл 0,060 моль/л раствора свинца(II) нитрата раствором ЭДТА с молярной концентрацией 0,050 моль/л с ксиленоловым оранжевым при $p\text{H} = 6$. ($-2,3 \times 10^{-5}\%$)

Приложение

Таблица 1. Коэффициенты активности f различных ионов (приближенные значения)

I_c	f_i при z_i				I_c	f_i при z_i			
	1	2	3	4		1	2	3	4
0,0001	0,99	0,95	0,90	0,83	0,1	0,81	0,44	0,16	0,04
0,0002	0,98	0,94	0,87	0,77	0,2	0,80	0,41	0,14	0,03
0,0005	0,97	0,90	0,80	0,67	0,3	0,81	0,42	0,14	0,03
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56	0,4	0,82	0,45	0,17	0,04
0,002	0,95	0,81	0,64	0,45	0,5	0,84	0,50	0,21	0,06
0,0025	0,95	0,81	0,63	0,44	0,6	0,87	0,56	0,27	0,01
0,005	0,93	0,74	0,52	0,33	0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,01	0,90	0,67	0,42	0,23	0,8	0,92	0,72	0,48	0,27
0,025	0,86	0,56	0,29	0,13	0,9	0,96	0,83	0,66	0,48
0,05	0,84	0,50	0,21	0,06	1,0	0,99	0,96	0,91	0,85

Таблица 2. Произведения растворимости малорастворимых сильных электролитов при комнатной температуре

Формула вещества	K_S^o	Формула вещества	K_S^o
Ag ₃ AsO ₃	1,0 · 10 ⁻¹⁷	AuI ₃	1,0 · 10 ⁻⁴⁶
Ag ₃ AsO ₄	1,0 · 10 ⁻²²	BaCO ₃	4,0 · 10 ⁻¹⁰
AgBr	5,3 · 10 ⁻¹³	BaC ₂ O ₄	1,1 · 10 ⁻⁷
Ag ₂ C ₂ O ₄	3,5 · 10 ⁻¹¹	BaCrO ₄	1,2 · 10 ⁻¹⁰
AgCl	1,78 · 10 ⁻¹⁰	Ba(IO ₃) ₂	1,5 · 10 ⁻⁹
Ag ₂ CrO ₄	1,1 · 10 ⁻¹²	Ba ₃ (PO ₄) ₂	6,0 · 10 ⁻³⁹
AgI	8,3 · 10 ⁻¹⁷	BaSO ₄	1,1 · 10 ⁻¹⁰
Ag ₃ PO ₄	1,3 · 10 ⁻²⁰	Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃	4,0 · 10 ⁻³⁶
Ag ₂ S	6,3 · 10 ⁻⁵⁰	BiI ₃	8,1 · 10 ⁻¹⁹
AgSCN	1,1 · 10 ⁻¹²	BiPO ₄	1,3 · 10 ⁻²³
Al(OH) ₃	3,2 · 10 ⁻³⁴	MgNH ₄ PO ₄	2,5 · 10 ⁻¹³
Bi ₂ S ₃	1,0 · 10 ⁻⁹⁷	Mg(OH) ₂	6,0 · 10 ⁻¹⁰
CaCO ₃	3,8 · 10 ⁻⁹	NiC ₂ O ₄	4,0 · 10 ⁻¹⁰
CaC ₂ O ₄	2,3 · 10 ⁻⁹	Ni(OH) ₂	2,0 · 10 ⁻¹⁵
CaCrO ₄	7,1 · 10 ⁻⁴	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4,1 · 10 ⁻³⁶
CaF ₂	4,0 · 10 ⁻¹¹	PbCl ₂	1,6 · 10 ⁻⁵
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0 · 10 ⁻²⁹	PbCrO ₄	1,8 · 10 ⁻¹⁴
CaSO ₃	3,2 · 10 ⁻⁷	PbI ₂	1,1 · 10 ⁻⁹
CaSO ₄	2,5 · 10 ⁻⁵	Pb(IO ₃) ₂	2,6 · 10 ⁻¹³
CdC ₂ O ₄	1,5 · 10 ⁻⁸	PbS	2,5 · 10 ⁻²⁷
CdCO ₃	1,0 · 10 ⁻¹²	PbSO ₄	1,6 · 10 ⁻⁸
Cd(OH) ₂	2,2 · 10 ⁻¹⁴	SrCO ₃	1,1 · 10 ⁻¹⁰
CdS	1,6 · 10 ⁻²⁸	SrCrO ₄	3,6 · 10 ⁻⁵

Окончание табл. 2

Формула вещества	K_s^o	Формула вещества	K_s^o
$Co_3(AsO_4)_2$	$7,6 \cdot 10^{-29}$	$SrSO_3$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
$CoCO_3$	$1,05 \cdot 10^{-10}$	$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CuC_2O_4	$3,0 \cdot 10^{-9}$	ZnC_2O_4	$2,75 \cdot 10^{-8}$
$CuCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$ZnCO_3$	$1,45 \cdot 10^{-11}$
$Cu_2[Fe(CN)_6]$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	$Zn(OH)_2$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$Zn_3(PO_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
$Cu(OH)_2$	$8,3 \cdot 10^{-20}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
$Fe(OH)_3$	$3,2 \cdot 10^{-40}$		
$FePO_4$	$1,3 \cdot 10^{-22}$		

Таблица 3. Термодинамические константы ионизации кислот и оснований при комнатной температуре

Кислоты			
название	формула	K_a	pK_a
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Аминоуксусная	NH_2CH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,2
Борная(орто) K_1	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
K_2		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
K_3		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Бромноватистая	$HBrO$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая K_1	H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
K_2		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
K_3		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Водорода пероксид	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,7
Пропионовая	C_2H_5COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Сернистая K_1	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,2
Сероводородная K_1	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,6
Синильная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,3
Сурьмяная	$H[Sb(OH)_6]$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Угльная K_1	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол	C_6H_5OH	$1,00 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфористая K_1	H_3PO_3	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
K_2		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фосфорная K_1	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15

Окончание табл. 3

Кислоты			
название	формула	K_a	pK_a
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3
Фтороводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлорноватистая	HClO	$22,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлоруксусная	ClCH ₂ COOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Щавелевая K_1	H ₂ C ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
K_2		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Основания			
название	формула	K_b	pK_b
Аммиака раствор	NH ₃ + H ₂ O	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Диметиламин	(CH ₃) ₂ NH + H ₂ O	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Диэтиламин	(C ₂ H ₅) ₂ NH + H ₂ O	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Метиламин	CH ₃ NH ₂ + H ₂ O	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Пиридин	C ₅ H ₅ N + H ₂ O	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Триметиламин	(CH ₃) ₃ N + H ₂ O	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Уротропин	(CH ₂) ₆ N ₄ + H ₂ O	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87

Таблица 4. Условные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых редокс-пар (25 °С)

Элемент	Окисленная форма	+ne	Восстановленная форма	$E^\circ, В$
As	H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺	2e	HAsO ₂ + 2H ₂ O	+0,56
Bi	NaBiO ₃ ↓ + 4H ⁺	2e	BiO ⁺ + Na ⁺ + 2H ₂ O	> +1,8
Br	Br ₂	2e	2Br ⁻	+1,087
	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺	6e	Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,45
Ce	Ce ⁴⁺	e	Ce ³⁺	+1,77
Cl	Cl ₂ ↑	2e	2Cl ⁻	+1,359
	HClO + H ⁺	2e	Cl ⁻ + H ₂ O	+1,50
	ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺	6e	Cl ⁻ + 3H ₂ O	+1,45
Cr	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺	6e	2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
Cu	Cu ²⁺ + I ⁻	e	CuI↓	+0,86
Fe	Fe ³⁺	e	Fe ²⁺	+0,771
H	2H ⁺	2e	H ₂ ↑	0,0000
I	I ₂	2e	2I ⁻	+0,621
	I ₃ ⁻	2e	3I ⁻	+0,545
	2ICl↑	2e	I ₂ ↓ + 2Cl ⁻	+1,19
	HIO + H ⁺	2e	I ⁻ + H ₂ O	+0,99
	IO ₃ ⁻ + 6H ⁺	6e	I ⁻ + 3H ₂ O	+1,08
	IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	6e	I ⁻ + 6OH ⁻	+0,26

Окончание табл. 4

Элемент	Окисленная форма	+ne	Восстановленная форма	E°, В
Mn	$\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$	2e	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	MnO_4^-	e	MnO_4^{2-}	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5e	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
N	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	e	$\text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,98
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	2e	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	3e	$\text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2e	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$	2e	H_2O_2	+0,682
Pb	$\text{PbO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$	2e	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
S	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	2e	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	2e	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	8e	$\text{H}_2\text{S} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,31
Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \downarrow + 6\text{H}^+$	4e	$2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,58
	$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	2e	$\text{SbO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,43
Sn	Sn^{4+}	2e	Sn^{2+}	+0,15
	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	2e	$\text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,93
Ti	Ti^{4+}	e	Ti^{3+}	+0,092

Таблица 5. Константы устойчивости комплексных ионов при комнатной температуре

Комплексные ионы с неорганическими лигандами	lgβ	Комплексные ионы с неорганическими лигандами	lgβ
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	19,85	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	30,3
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7,23	$[\text{PbI}_4]^{2-}$	3,92
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$	8,82	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	9,08
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$	14,15	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	14,8
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	33,0	Этилендиаминтетраацетатные комплексы	
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	20,67	Центральный ион	
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	18,57	Al^{3+}	16,5
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	27,0	Ca^{2+}	10,59
$[\text{BiI}_6]^{3-}$	19,1	Cu^{2+}	18,8
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	17,11	Fe^{2+}	14,2
CdI_3^-	5,15	Fe^{3+}	24,23
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	35,21	Mg^{2+}	9,12
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	28,6	Pb^{2+}	18,04
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	12,03	Sn^{2+}	18,3
$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	6,52	Zn^{2+}	16,26
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	16,1		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	43,9		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	36,9		
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	21,0		
$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_3]^{4-}$	24,96		
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	29,83		

Таблица 6. Характерные свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	pK	Интервал		Цвет	
		перехода окраски	pT	кислотная форма	основная форма
Метилловый желтый	3,1	2,9-4,0	3,0	Красный	Желтый
Метилловый оранжевый	3,5	3,2-4,4	4,0	Красный	Желтый

Бромкрезоловый					
зеленый	4,9	3,8-5,4	4,5	Желтый	Синий
Метилловый кр.	5,0	4,2-6,2	5,5	Красный	Желтый
Бромкрезоловый					
пурпурный	6,4	5,2-6,8	6,0	Желтый	Фиолетовый
Лакмус		5,0-8,0	7,0	Красный	Синий
Бромтимоловый синий	7,1	6,0-7,6	7,0	Желтый	Синий
Феноловый красный	8,0	6,8-8,2	7,5	Желтый	Красный
Фенолфталеин	8,7	8,2-10,0	9,0	Бесцветн.	Розовый
Тимолфталеин	9,2	9,8-10,5	10,0	Бесцветн.	Синий
Ализариновый желтый	10,1	10,1-12,0	11,0	Желтый	Фиолетовый

Таблица 7. Характерные свойства некоторых окислительно-восстановительных индикаторов

Индикатор	Цвет формы		E^0 , В
	восстановленной	окисленной	
Индиго-5-моносulfоkислота	Бесцветный	Синий	0,262
Метиленовая синяя	Бесцветный	Синий	0,532
Толуиленовый синий	Бесцветный	Синий	0,601
Дифениламин	Бесцветный	Фиолетовый	0,76
N-фенилантрапиловая кислота	Бесцветный	Фиолетово-красный	1,00
Ферроин	Красный	Голубой	1,06
Нитроферроин	Красный	Голубой	1,25
2,2'-Дипиридил	Желтый	Бесцветный	1,33

Таблица 8. Значения рМ в точке перехода окраски некоторых индикаторов

Хромовый синий Г			Эриохром черный Г			Ксиленоловый оранжевый			Мурексид		
М	рН	рМ	М	рН	рМ	М	рН	рМ	М	рН	рМ
Ca ²⁺	12	3,1	Ca ²⁺	10	3,8	Cd ²⁺	7	6,8	Ca ²⁺	12	4,0
Mg ²⁺	11	0,7	Mg ²⁺	10	5,4	Pb ²⁺	6	8,2	Cu ²⁺	8	10,2
Zn ²⁺	10	0,7	Zn ²⁺	10	11,9	Zn ²⁺	6	6,5	Ni ²⁺	9	7,2
			Ba ²⁺	10	2,9						

Список литературы

1. *Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия. Аналитика: в 2 кн., 5-е изд. - М.: Высшая школа, 2010.
2. *Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю.* Аналитическая химия. Практикум. Качественный химический анализ. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009.
3. *Харитонов Ю.Я., Черкасова О.Г.* Электронная библиотека. - Т. 3. - Аналитическая химия. - М.: Русский врач, 2004.
4. *Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю.* Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа. Практикум. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012.
5. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1989.