



**В. П. Васильев
Л. А. Кочергина
Т. Д. Орлова**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Сборник вопросов,
упражнений
и задач**

Под редакцией
В. П. Васильева

3-е издание, стереотипное

Допущено
Министерством образования
Российской Федерации в качестве учебного
пособия для студентов высших учебных
заведений, обучающихся по направлениям
подготовки дипломированных специалистов
химико-технологического профиля



Д Р О Ф А
МОСКВА • 2004

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73
В19

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф. *С. Н. Штыков*
(Саратовский государственный университет);

д-р хим. наук, проф. *В. К. Абросимов*
(Ивановский государственный энергетический университет)

Васильев, В. П.

В19 Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач : пособие для вузов / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова ; под ред. В. П. Васильева. — 3-е изд., стереотип. — М. : Дрофа, 2004. — 318, [2] с. : ил.

ISBN 5-7107-8920-8

Сборник состоит из трех частей: «Ионные равновесия», «Количественный анализ», «Физико-химические методы анализа». В первой части приведены вопросы, упражнения и задачи, связанные с теоретическим расчетом полноты протекания химико-аналитических реакций в заданных концентрационных условиях. Во второй и третьей частях — по расчетам массы навески, концентрации, объемов растворов и т. д. В каждой главе приведены подробные решения типовых задач.

Второе издание (1-е — 1978 г.) существенно переработано и дополнено с учетом современного состояния аналитической химии.

Для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки дипломированных специалистов химико-технологического профиля. Может быть использован студентами энергетических, сельскохозяйственных, медицинских, металлургических, педагогических и других вузов.

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник вопросов, упражнений и задач составлен в соответствии с государственным образовательным стандартом и программой по аналитической химии для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений. Сборник состоит из трех частей.

1. Ионные равновесия в растворе.
2. Количественный анализ.
3. Физико-химические методы анализа.

В первой части даны вопросы, упражнения и задачи, связанные с теоретическими расчетами полноты протекания химико-аналитических реакций в заданных концентрационных условиях. Во второй и третьей частях рассмотрен материал по расчетам массы навески для анализа, концентрации и объемов растворов, результатов анализа и т. д.

В каждой главе приведены подробные решения типовых задач, что существенно повышает методическую ценность сборника.

Второе издание сборника (1-е — 1978 г.) переработано и дополнено с учетом современного состояния аналитической химии.

Значения физико-химических констант взяты из справочника Ю. Ю. Лурье (6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1989).

При составлении сборника использован многолетний опыт работы и традиции кафедры аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета, а также учтены замечания и пожелания коллег по работе и студентов.

Все критические замечания будут приняты с благодарностью.

Авторы

часть 1

Ионные равновесия в растворе

Большинство аналитических реакций протекает в растворе. Изучение и глубокое понимание этих реакций невозможно без выполнения разнообразных расчетов на основе закона действующих масс и других фундаментальных соотношений. Поэтому сборник посвящен задачам на расчет ионных равновесий, возникающих в растворе при проведении химико-аналитических реакций. За исключением задач пятой главы расчеты выполнялись в предположении, что закон действующих масс применим в его классической форме, т. е. с использованием концентраций.

глава 1

Равновесия в водных растворах кислот и оснований

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Какие соединения являются в водном растворе кислотами, а какие — основаниями с точки зрения теории Бренстеда—Лоури: HClO_4 , CO_3^{2-} , NH_3 , HCO_3^- , H_2CO_3 , S^{2-} , NH_4^+ , CH_3COO^- ?

2. Записать в ионной форме протолитические равновесия в водных растворах: а) HCl ; б) NaOH ; в) NH_3 ; г) NaHCO_3 .

3. Что называют степенью диссоциации электролита? В каком растворе степень диссоциации основания наибольшая: а) 0,1 М NH_3 ; б) 0,01 М NH_3 ; в) 0,001 М NH_3 ?

4. Как зависит степень диссоциации электролита от константы диссоциации и концентрации? Вывести соответствующую формулу.

5. В растворе какой кислоты* степень диссоциации кислоты наибольшая: 0,1 М CH_3COOH , 0,1 М HCOOH , 0,1 М HCN ?

* Если нет специальной оговорки о растворителе, то имеются в виду водные растворы.

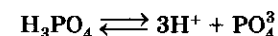
6. Как изменится степень диссоциации 0,1 М CH_3COOH при добавлении к раствору кислоты: а) 0,1 М CH_3COONa ; б) 0,1 М HCl ?

7. Записать реакции автопротолиза воды и растворителя HSolv и выражения для констант автопротолиза. Каково значение pH дистиллированной свежеперегнанной воды при 25 °C? Как изменяется pH воды при повышении температуры?

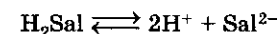
8. В каком из следующих растворов: а) 0,1 М NaOH ; 0,1 М NH_3 ; 0,1 М $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; б) 0,1 М HCl ; 0,1 М CH_3COOH ; 0,1 М HCOOH — значение pH будет наибольшим?

9. В каком из следующих растворов: а) 0,1 М HCOOH ; 0,01 М HCOOH ; 0,001 М HCOOH — значение pH будет наибольшим? Привести формулу для расчета равновесной концентрации ионов водорода в растворе кислоты.

10. Какой процесс следует считать доминирующим при расчете равновесной концентрации ионов водорода в водном растворе H_3PO_4 : а) диссоциацию H_3PO_4 по первой ступени; б) диссоциацию H_3PO_4 по второй ступени; в) диссоциацию H_3PO_4 по третьей ступени; г) диссоциацию кислоты по схеме:



11. Какой процесс следует считать доминирующим при расчете равновесной концентрации аниона Sal^{2-} в водном растворе солициловой кислоты: а) диссоциацию H_2Sal по первой ступени; б) диссоциацию H_2Sal по второй ступени; в) диссоциацию кислоты по схеме:



12. Какие растворы поддерживают постоянным заданное значение pH? Привести примеры.

13. Привести уравнение для расчета буферной емкости. Чем она характеризуется?

14. Вывести формулу для расчета pH: а) ацетатного буферного раствора; б) аммонийного буферного раствора.

15. Как изменится pH, если к 0,1 М раствору NH_3 добавить равный объем: а) 0,1 М NaOH ; б) 0,1 М CH_3COOH ; в) 0,1 М NH_4Cl ?

16. Какие реагенты следует добавить к раствору, pH которого равен 0, чтобы создать слабокислую среду: NH_3 , NaOH , CH_3COONa , HCl , CH_3COOH , NH_4Cl ?

17. Какой буферный раствор следует использовать, чтобы поддерживать постоянное значение pH, равное: а) 8—10; б) 4—6; в) 3—5?

18. Какую реакцию (кислую, нейтральную или щелочную) имеет раствор соли, образованной: а) сильным основанием и слабой кислотой; б) слабым основанием и сильной кислотой? Привести примеры.

19. Привести уравнения реакций в ионной форме, иллюстрирующие амфотерный характер соединений: NaHCO_3 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 .

20. В какой цвет окрасится каждый из растворов — Na_2CO_3 и NH_4Cl — при добавлении к нему: а) метилового оранжевого; б) фенолфталеина?

21. По какой формуле можно вычислить pH 0,01 М раствора K_2HPO_4 ?

22. Какую реакцию (кислую, нейтральную или щелочную) имеет раствор, полученный при смешении равных объемов 0,1 М растворов: а) $\text{HCl} + \text{NaOH}$; б) $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH}$; в) $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$; г) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH}$; д) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH}$?

Решение типовых задач

При решении задач рекомендуется соблюдать следующую последовательность:

1. Написать уравнения химических реакций (равновесий) в ионной форме.
2. Записать выражения констант равновесия и найти их числовые значения*.
3. Обозначить равновесные концентрации реагирующих веществ и записать их под химическими формулами веществ в уравнении реакции. (Через x рекомендуется обозначать наименьшую равновесную концентрацию.)
4. Подставить равновесные концентрации в выражения констант равновесия и провести возможные упрощения.
5. Выполнить расчет.

ПРИМЕР 1. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 100 мл 0,2 М раствора CH_3COOH и 100 мл 0,1 М раствора HCl .

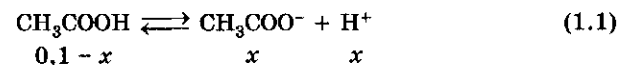
* См. справочник.

Решение После смешения растворов концентрации HCl и CH_3COOH будут равны:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_{\text{см}}} = \frac{0,2 \cdot 100}{200} = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{c_{\text{исх}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V_{\text{см}}} = \frac{0,1 \cdot 100}{200} = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Равновесия в растворах слабой и сильной кислот запишутся как:



Равновесие (1.1) характеризуется константой диссоциации:

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

Равновесная концентрация ионов водорода в растворе, содержащем смесь сильной и слабой кислот, будет складываться из суммы ($0,05 + x$). Подставляя равновесные концентрации в выражение константы диссоциации, получаем:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{x(x + 0,05)}{0,1 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Можно полагать, что $x \ll 0,05$, тогда $x + 0,05 \sim 0,05$ и $0,1 - x \sim 0,1$. Следовательно, последнее уравнение можно упростить:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,05 \cdot x}{0,1} = 1,74 \cdot 10^{-5};$$

$$x = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 3,48 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = x + 0,05 = 3,48 \cdot 10^{-5} + 0,05 \approx 0,05 \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \text{pH} = -\lg 0,05 = 1,3.$$

Как видно, концентрация ионов водорода в смеси сильной и слабой кислот практически целиком определяется концентрацией сильной кислоты.

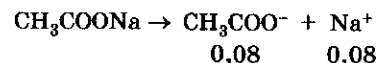
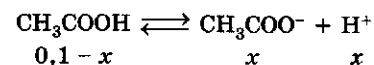
ПРИМЕР 2. Вычислить pH буферного раствора, полученного путем смешения 50 мл 0,5 М раствора уксусной кислоты и 200 мл 0,1 М раствора ацетата натрия.

Решение После смешения растворов концентрации веществ будут равны:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,5 \cdot 50}{250} = 0,10 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{0,1 \cdot 200}{250} = 0,08 \text{ моль/л}.$$

Равновесия в растворах уксусной кислоты и ацетата натрия можно представить следующим образом:



Так как CH_3COOH и CH_3COONa находятся в одном растворе, то $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,08 + x$. Подставляя равновесные концентрации частиц в выражение константы диссоциации уксусной кислоты

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

получаем:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{x(0,08 + x)}{0,1 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку $x < 0,08$, то $0,08 + x \sim 0,08$ и $0,1 - x \sim 0,1$. Тогда

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{x \cdot 0,08}{0,1} = 1,74 \cdot 10^{-5};$$

$$x = [\text{H}^+] = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 2,18 \cdot 10^{-5} = 4,66;$$

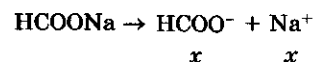
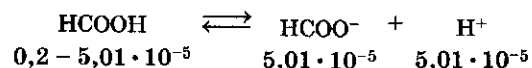
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,18 \cdot 10^{-5}} = 4,60 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}; \quad \text{pOH} = 9,34; \quad \text{pH} = 4,66.$$

ПРИМЕР 3. Какую массу твердого формиата натрия HCOONa нужно добавить к 100 мл 0,2 М HCl , чтобы получить буферный раствор с pH 4,3?

Решение. При добавлении формиата натрия к раствору хлороводородной кислоты образуется муравьиная кислота. Если формиата натрия добавлено эквивалентное количество хлороводородной кислоте, то $c_{\text{HCOOH}} = c_{\text{HCl}} = 0,2$ моль/л и pH раствора составляет 1,8.

По условию задачи необходимо получить pH 4,3. Чтобы снизить концентрацию ионов водорода, необходимо добавить избыток HCOONa . Тогда образуется формиатный буферный раствор.

Равновесия в растворах муравьиной кислоты и формиата натрия можно представить следующим образом:



Диссоциация муравьиной кислоты характеризуется константой диссоциации HCOOH :

$$K_{\text{HCOOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

Равновесная концентрация ионов H^+ в буферном растворе с pH 4,3 равна $5,01 \cdot 10^{-5}$. Обозначим равновесные концентрации остальных частиц: $[\text{HCOOH}] = 0,2 - 5,01 \cdot 10^{-5}$; $[\text{HCOO}^-] = 5,01 \cdot 10^{-5} + x$. Подставим эти значения в выражение для константы диссоциации:

$$K_{\text{HCOOH}} = \frac{5,01 \cdot 10^{-5}(5,01 \cdot 10^{-5} + x)}{0,2 - 5,01 \cdot 10^{-5}} = 1,8 \cdot 10^{-4};$$

$$0,2 - 5,01 \cdot 10^{-5} \sim 0,2 \text{ и } 5,01 \cdot 10^{-5} \ll x.$$

Тогда

$$1,84 \cdot 10^{-4} = \frac{5,01 \cdot 10^{-5} x}{0,2};$$

$$x = [\text{HCOONa}] = 0,72 \text{ моль/л}.$$

Общая концентрация добавленного формиата натрия, т. е. израсходованного на реакцию с хлороводородной кислотой и вошедшего в состав формиатной буферной смеси, составит $c_{\text{HCOONa}} = 0,2 + 0,72 = 0,92$ моль/л. Масса добавленного формиата натрия равна:

$$m(\text{HCOONa}) = \frac{0,92 \cdot 100 \cdot 68,008}{1000} = 6,257 \text{ г},$$

где 68,008 — молярная масса HCOONa .

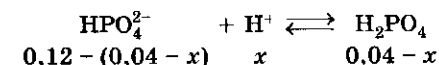
ПРИМЕР 4. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 30 мл 0,2 М раствора K_2HPO_4 и 20 мл 0,1 М HCl .

Решение. Вычислим концентрацию каждого компонента в растворе после смешения:

$$c(\text{K}_2\text{HPO}_4) = \frac{0,2 \cdot 30}{50} = 0,12 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 20}{50} = 0,04 \text{ моль/л}.$$

Обозначим равновесные концентрации частиц, участвующих в реакции:



Константа равновесия этого процесса запишется как:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_2} = \frac{1}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^7.$$

Подставляем равновесные концентрации частиц в выражение константы равновесия:

$$\frac{1}{K_2} = \frac{0,04 - x}{(0,08 + x)x} = 1,6 \cdot 10^7.$$

Поскольку $x < 0,04$, то $0,04 - x \sim 0,04$ и $0,08 + x \sim 0,08$.
Отсюда

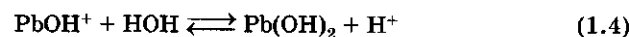
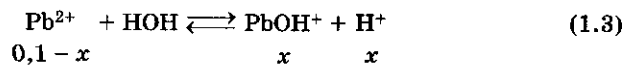
$$\frac{0,04}{0,08x} = 1,6 \cdot 10^7; \quad x = [\text{H}^+] = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 3,1 \cdot 10^{-8} = 7,51.$$

ПРИМЕР 5. Вычислить pH 0,1 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. Соль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в водном растворе практически нацело диссоциирована на ионы, т. е. $c(\text{Pb}^{2+}) = 0,1$ моль/л.

Равновесия в водном растворе соли можно представить уравнениями:



Вычислим константы равновесия этих процессов:

$$K_1 = \frac{[\text{РбОН}^+][\text{Н}^+]}{[\text{Pb}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{ОН}^-]}{[\text{ОН}^-]} = \chi_{1(\text{РбОН}^+)} K_W;$$

$$K_2 = \frac{[\text{Рб}(\text{ОН})_2][\text{Н}^+]}{[\text{РбОН}^+]} \cdot \frac{[\text{ОН}^-]}{[\text{ОН}^-]} = \chi_{2(\text{Рб}(\text{ОН})_2)} K_W,$$

где χ_1 и χ_2 — ступенчатые константы устойчивости гидроксокомплексов РбОН^+ и $\text{Рб}(\text{ОН})_2$ соответственно; K_W — ионное произведение воды.

Подставляя числовые значения, получаем:

$$K_1 = 3,3 \cdot 10^7 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14} = 3,3 \cdot 10^{-7};$$

$$K_2 = 1,05 \cdot 10^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14} = 1,05 \cdot 10^{-11}.$$

Поскольку $K_1 \gg K_2$, то при расчете равновесной концентрации ионов водорода в растворе соли можно ограничиться рассмотрением процесса (1.3).

Подставляя равновесные концентрации в выражение K_1 , получаем:

$$K_1 = \frac{x^2}{(0,1 - x)} = 3,3 \cdot 10^{-7}.$$

Так как $x < 0,1$, то $0,1 - x \sim 0,1$. Тогда

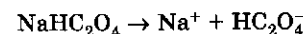
$$\frac{x^2}{0,1} = 3,3 \cdot 10^{-7};$$

$$x = [\text{H}^+] = \sqrt{3,3 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

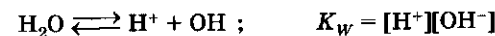
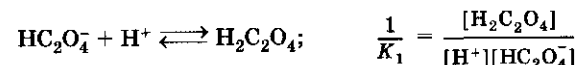
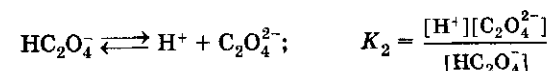
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1,82 \cdot 10^{-4} = 3,74.$$

ПРИМЕР 6. Вычислить pH 0,1 М раствора NaHC_2O_4 .

Решение. Соль NaHC_2O_4 в водном растворе диссоциирована практически полностью:



Ион HC_2O_4^- наряду с кислотной диссоциацией может выступать и как акцептор протона (т. е. является типичным амфолитом):



Равновесная концентрация ионов водорода в растворе NaHC_2O_4 определяется как

$$[\text{H}^+] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{ОН}^-] - [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

С учетом приведенных констант равновесия выражение для равновесной концентрации иона водорода принимает вид:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_W}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1}.$$

Умножим левую и правую части последнего уравнения на $[\text{H}^+]$, тогда после несложных преобразований получим:

$$[\text{H}^+]^2(1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]/K_1) = K_W + K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-].$$

Поскольку $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \sim c_{\text{соли}}$, то $[\text{H}^+]^2(1 + c_{\text{соли}}/K_1) = K_W + K_2c_{\text{соли}}$.
Отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1(K_W + K_2c_{\text{соли}})}{K_1 + c_{\text{соли}}}}.$$

Так как $c_{\text{соли}} \gg K_1$ и $K_2c_{\text{соли}} \gg K_W$, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2};$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}.$$

По этой формуле рассчитываем pH 0,1 М NaHC_2O_4 :

$$\text{pH} = \frac{1,25 + 4,27}{2} = 2,76.$$

Расчет pH в растворе любой кислой соли состава МНА не слишком малой концентрации проводится по формуле

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2},$$

а состава $\text{M}_2\text{НА}$ — по формуле

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2}.$$

ЗАДАЧИ

1. Вычислить pH растворов: 1) 0,2 М HCl; 2) 0,1 М $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; 3) раствора $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ с массовой долей 5%.

2. Вычислить pH и концентрацию HCOO^- в растворе, содержащем 4,6 г/л HCOOH.

3. Указать примерное значение pH, если в присутствии фенолфталеина раствор бесцветен, а при добавлении аурин становится красным.

4. Указать примерное значение pH, если при введении бромкрезолового пурпурного раствор становится желтым, а добавление конго красного приводит к окрашиванию раствора в красный цвет.

5. Указать примерное значение pH, если при введении *n*-нитрофенола раствор остается бесцветным, а при добавлении бромкрезолового синего окрашивается в синий цвет.

6. Вычислить pH 0,01 М H_2Se .

7. Вычислить концентрацию ионов H^+ , HC_2O_4^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в 0,2 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

8. Вычислить концентрацию ионов H^+ , HSO_3^- и SO_3^{2-} в 0,2 М H_2SO_3 .

9. Вычислить pH 0,1 М H_3PO_4 .

10. Вычислить концентрацию ионов H^+ , HAsO_4^{2-} и H_2AsO_4^- в 0,1 М H_3AsO_4 .

11. Вычислить концентрацию ионов AsO_4^{3-} в 0,1 М H_3AsO_4 .

12. При какой концентрации HCOOH диссоциирована на 50%?

13. Концентрация ионов водорода в растворе HCOOH 10^{-8} моль/л. Вычислить молярную концентрацию этой кислоты.

14. Вычислить молярную концентрацию раствора $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, имеющего pH 3,0.

15. Вычислить молярную концентрацию раствора HCN, имеющего pH 5,0.

16. Вычислить молярную концентрацию раствора триэтанол-амина, имеющего pH 10,0 ($K = 5,6 \cdot 10^{-7}$).

17. При какой концентрации N_2H_4 в водном растворе диссоциирован на 0,23%?

18. Рассчитать константу диссоциации HN_3 , если в 0,2 М растворе она диссоциирована на 1%.

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

20. Концентрация ионов OH^- в 0,5 М растворе гидразина равна $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислить его константу диссоциации.

21. Вычислить концентрацию ацетат-ионов и степень диссоциации CH_3COOH , если к 1 М раствору CH_3COOH прибавили HCl до pH 0,8.

22. Вычислить концентрацию анионов и степень диссоциации HCOOH, если к 40 мл раствора HCOOH с массовой долей 0,2% прибавили 30 мл раствора HCl с массовой долей 2%.

23. Вычислить концентрацию ионов аммония и степень диссоциации аммиака, если к 0,1 М раствору NH_3 прибавили NaOH до pH 12,5.

24. Вычислить степень диссоциации триэтанол-амина, если к 0,1 М раствору его прибавили NaOH до pH 11,5.

25. Вычислить степень диссоциации гидразина в растворе, полученном при смешении 70 мл раствора N_2H_4 с массовой долей 0,1%, 20 мл раствора его хлороводородной соли с массовой долей 0,1% и 10 мл воды.

26. Вычислить степень диссоциации аммиака в растворе, полученном при смешении 60 мл раствора NaOH с массовой долей 1,0%, 100 мл 0,5 М раствора NH_3 и 40 мл воды.

27. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты в растворе, полученном при смешении 40 мл 0,2 М CH_3COOH , 20 мл 0,1 М CH_3COONa и 40 мл воды.

28. Как изменится pH и степень диссоциации CH_3COOH в 0,2 М растворе, если к 100 мл этого раствора прибавили 30 мл 0,3 М CH_3COONa ?

29. Как изменится pH и степень диссоциации муравьиной кислоты в растворе с массовой долей 1%, если к 230 мл этого раствора прибавить 540 мл раствора формиата калия с массовой долей 0,5%?

30. Как изменится pH и степень диссоциации хлоруксусной кислоты в растворе с массовой долей 2%, если к 80 мл этого раствора прибавить 50 мл раствора $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$ с массовой долей 3%?

31. Определить степень диссоциации 10^{-5} М метилового оранжевого ($pK = 3,46$) в растворе, содержащем: 1) 0,01 моль/л HCl ; 2) 0,1 моль/л CH_3COOH + 0,1 моль/л CH_3COONa . Указать цвет каждого раствора.

32. Определить степень диссоциации $4 \cdot 10^{-6}$ М бромфенолового синего ($pK = 4,10$) в растворе, содержащем: 1) 0,2 моль/л HCOOH + 2 моль/л HCOONa ; 2) 0,001 моль/л HClO_4 . Указать цвет каждого раствора.

33. Определить степень диссоциации 10^{-6} М метилового красного ($pK = 5,0$) в растворе, содержащем: 1) 0,05 моль/л HCl ; 2) 0,001 моль/л HCN . Указать цвет каждого раствора.

34. Определить степень диссоциации $5 \cdot 10^{-6}$ М фенолфталеина ($pK = 9,77$) в растворе, содержащем: 1) 0,01 моль/л NaOH ; 2) 0,1 моль/л NH_3 . Указать цвет каждого раствора.

35. Определить степень диссоциации 10^{-6} М тимолового синего ($pK_1 = 1,65$; $pK_2 = 9,20$) в растворе, содержащем: 1) 2 моль/л NH_3 + 0,2 моль/л NH_4Cl ; 2) 0,001 моль/л NaOH . Указать цвет каждого раствора.

36. Вычислить pH раствора, если к 100 мл 0,0375 М CH_3COOH прибавили 0,102 г CH_3COONa .

37. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 25 мл 0,2 М CH_3COOH и 15 мл 0,1 М CH_3COONa .

38. Вычислить pH раствора, содержащего 60,05 г CH_3COOH и 82,03 г CH_3COONa в 1 л.

39. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 15 мл 0,1 М HCOOH и 12 мл 0,2 М HCOONa .

40. Вычислить pH раствора, содержащего в 2 л 23 г HCOOH и 21 г HCOOK .

41. Вычислить pH раствора, полученного при смешении:

- 1) 50 мл 0,01 М NaOH и 55 мл 0,01 М HCl ;
- 2) 25 мл 0,2 М HCl и 25 мл 0,25 М NaOH ;
- 3) 20 мл 0,2 М CH_3COOH и 20 мл 0,1 М NaOH ;
- 4) 20 мл 0,2 М NH_3 и 10 мл 0,1 М HCl ;
- 5) 20 мл 0,2 М CH_3COOH и 20 мл 0,1 М HCl ;
- 6) 40 мл 0,2 М NH_3 и 60 мл 0,1 М NaOH ;
- 7) 10 мл 0,2 М HCl и 20 мл 0,3 М NH_3 ;
- 8) 100 мл 0,23 М HCOOH и 3 мл 0,15 М NaOH .

42. Какую массу твердого формиата калия необходимо растворить в 100 мл 0,2 М раствора муравьиной кислоты, чтобы получить раствор с pH 3,5?

43. Какой объем 0,2 М NaOH надо добавить к 20 мл 0,2 М уксусной кислоты, чтобы получить раствор с pH 4,5?

44. Какой объем раствора NaOH с массовой долей 1% надо добавить к 25 мл 0,1 М муравьиной кислоты, чтобы получить раствор с pH 3,75?

45. Какой объем 0,1 М HCl надо добавить к 100 мл 0,2 М NH_3 , чтобы получить раствор с pH 9,25?

46. Какой объем раствора HCl с массовой долей 1% надо добавить к 20 мл 0,1 М NH_3 , чтобы получить раствор с pH 8,0?

47. Какую массу ацетата натрия необходимо растворить в 250 мл 0,2 М HCl , чтобы получить раствор с pH 4,5?

48. Какую массу ацетата натрия надо растворить в 200 мл 0,2 М HCl , чтобы получить раствор с pH 4,0?

49. Какую массу NH_4Cl надо растворить в 100 мл раствора NH_3 с массовой долей 1%, чтобы получить раствор с pH 9,0?

50. Какую массу NH_4Cl надо растворить в 50 мл 1 М аммиака, чтобы получить раствор с pH 10,0?

51. Какой объем раствора HCOONa с массовой долей 1% надо добавить к 100 мл 0,1 М муравьиной кислоты, чтобы получить раствор с pH 4,0?

52. Вычислить pH раствора, содержащего 4,6 г муравьиной кислоты и 8,4 г формиата калия в 1 л. Как изменится pH формиатного буферного раствора, если к 1 л его добавить: 1) 1 мл 1 М HCl ; 2) 1 г NaOH ?

53. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 40 мл раствора CH_3COONa с массовой долей 10% и 60 мл раствора CH_3COOH с массовой долей 10%. Как изменится pH ацетатного буферного раствора, если к 100 мл его добавить: 1) 1 мл 1 М HCl ; 2) 1 мл раствора NaOH с массовой долей 2%.

54. Вычислить pH раствора, полученного при смешении: 1) 30 мл 0,1 М Na_2CO_3 и 15 мл 0,1 М NaHCO_3 ; 2) 40 мл 0,2 М KH_2PO_4 и 10 мл 0,2 М KOH .

55. Какой объем 0,2 М NaOH надо прибавить к 40 мл 0,1 М H_3Cit , чтобы получить раствор с pH 3,0? (Cit^{3-} — анион лимонной кислоты.)

56. Какой объем раствора NaOH с массовой долей 0,4% надо прибавить к 23 мл 0,2 М H_3PO_4 , чтобы получить раствор с pH 2,3?

57. Какую массу NaOH надо растворить в 100 мл 0,1 М NaHCO_3 , чтобы получить раствор с pH 10,0?

58. Какую массу NaHCO_3 надо растворить в 30 мл раствора NaOH с массовой долей 1%, чтобы получить раствор с pH 10,0?

59. Какую массу Na_2CO_3 надо растворить в 200 мл 0,1 М HCl, чтобы получить раствор с pH 10,5?

60. Какую массу Na_3PO_4 надо растворить в 250 мл 0,1 М HCl, чтобы получить раствор с pH 12,0?

61. Какой объем 0,2 М HCl надо добавить к 20 мл 0,2 М KH_2PO_4 , чтобы получить раствор с pH 3,0?

62. Какую массу KH_2PO_4 надо растворить в 100 мл 0,1 М HCl, чтобы получить раствор с pH 2,5?

63. Какую массу KH_2PO_4 надо растворить в 50 мл 0,2 М K_2HPO_4 , чтобы получить раствор с pH 7,0?

64. Какую массу KOH надо растворить в 140 мл 0,2 М KH_2PO_4 , чтобы получить раствор с pH 7,0?

65. Какой объем 0,2 М NaOH надо прибавить к 40 мл 0,1 М NaH_2PO_4 , чтобы получить раствор с pH 7,0?

66. Какой объем 0,4 М HCl надо прибавить к 250 мл 0,2 М Na_2HPO_4 , чтобы получить раствор с pH 6,0?

67. Какой объем 0,1 М KOH надо прибавить к 100 мл 0,2 М K_2HPO_4 , чтобы получить раствор с pH 11,5?

68. Какую массу K_2HPO_4 надо растворить в 100 мл 0,01 М KOH, чтобы получить раствор с pH 11,0?

69. Какую массу K_2HPO_4 надо растворить в 50 мл 0,05 М HCl, чтобы получить раствор с pH 7,0?

70. Какую массу KH_2Cit надо растворить в 200 мл 0,2 М K_2HCit , чтобы получить раствор с pH 4,5?

71. Какую массу K_2HCit надо растворить в 100 мл 0,1 М KH_2Cit , чтобы получить раствор с pH 4,0?

72. Какой объем 0,2 М HCl надо прибавить к 50 мл 0,1 М KH_2Cit , чтобы получить раствор с pH 3,0?

73. Какую массу KOH надо растворить в 370 мл 0,2 М KH_2Cit , чтобы получить раствор с pH 4,5?

74. Какой объем 0,1 М HNO_3 надо прибавить к 30 мл 0,02 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, чтобы получить раствор с pH 2,0?

75. Какой объем 0,1 М NaOH надо прибавить к 30 мл 0,02 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, чтобы получить раствор с pH 10,0?

76. Какую массу $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 70 мл 0,01 М HNO_3 , чтобы получить раствор с pH 3,0?

77. Какую массу $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 40 мл 0,01 М NaOH, чтобы получить раствор с pH 5,5?

78. Какую массу $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ надо растворить в 300 мл 0,2 М HCl, чтобы получить раствор с pH 9,0?

79. Какой объем 0,1 М HCl надо прибавить к раствору, 100 мл которого содержат 2,66 г $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, чтобы получить раствор с pH 9,0?

80. Какой объем 0,2 М NaOH надо прибавить к 20 мл 0,1 М $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, чтобы получить раствор с pH 2,0?

81. Какой объем 0,1 М NaOH надо прибавить к 10,0 мл 0,1 М H_3PO_4 , чтобы получить раствор с pH 3,0?

82. Вычислить pH раствора и степень основной диссоциации аниона соли, если:

1) в 0,5 л раствора содержится 4,1 г CH_3COONa ;

2) в 200 мл раствора содержится 0,65 г KCN;

3) к 30 мл воды прибавили 5 мл 3 М KNO_2 ;

4) в 500 мл раствора содержится 2,52 г Na_2CO_3 .

83. Вычислить pH раствора и степень основной диссоциации аниона соли, если:

1) к 100 мл 0,2 М HCOOH прибавили 100 мл 0,2 М KOH;

2) к 250 мл 0,4 М HCN прибавили 250 мл 0,4 М NaOH;

3) смешали равные объемы 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 0,2 М NaOH;

4) к 40 мл 0,3 М HCOOK прибавили 20 мл 0,15 М KOH;

5) в растворе содержится 0,1 моль/л Na_2CO_3 и 0,1 моль/л NaOH.

84. Вычислить pH раствора и степень основной диссоциации карбонат-иона в 0,05 М Na_2CO_3 . Как изменится pH при разбавлении раствора водой в 5 раз?

85. Вычислить pH раствора и степень основной диссоциации оксалат-иона в 0,05 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Как изменится pH при разбавлении раствора водой в 10 раз?

86. Вычислить pH раствора и степень кислотной диссоциации катиона соли, если:

1) в 250 мл раствора содержится 0,535 г NH_4Cl ;

2) к 250 мл 0,02 М NH_2OH прибавили 250 мл 0,02 М HCl;

3) к 500 мл 0,2 М этиламина прибавили 500 мл 0,2 М HCl;

4) в 1 л раствора содержится 0,1 моль NH_4Cl и 10^{-4} моль HCl.

87. Какую массу CH_3COONa надо прибавить к 500 мл воды, чтобы получить раствор с pH 8,52?

88. Какая масса Na_2S находится в 100 мл раствора с pH 12,84? Вычислить степень основной диссоциации сульфид-ионов.

89. Какая масса $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ находится в 25 мл раствора с pH 8,28? Вычислить степень основной диссоциации оксалат-ионов.

90. Какая масса KCN находится в 10 мл раствора с pH 11,1?

91. Какая масса NH_4Cl находится в 1 л раствора, если pH его 5,8?

92. При какой концентрации (моль/л) NH_4NO_3 раствор имеет pH 5,6?

93. Вычислить pH раствора и степень кислотной диссоциации катиона соли в: 1) 0,01 М ZnCl_2 ; 2) 0,01 М CoCl_2 ; 3) 0,01 М MnCl_2 ; 4) 0,1 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 5) 0,05 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 6) 0,02 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; 7) 0,03 М $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$; 8) 0,05 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; 9) 0,02 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; 10) 0,01 М FeCl_2 ; 11) 0,02 М SnCl_2 .

94. Вычислить константу диссоциации:

1) HCO_3^- , если pH 0,1 М Na_2CO_3 равен 11,65;

2) HNO_2 , если pH 0,1 М NaNO_2 равен 8,15;

3) HCN, если 0,2 М NaCN имеет pH 11,23.

95. Какой цвет имеют следующие растворы:

- 1) 0,1 М Na_2CO_3 + Тимоловый синий;
- 2) 0,1 М CH_3COONa + Феноловый красный;
- 3) 0,2 М HCOOK + Бромтимоловый синий;
- 4) 0,05 М Na_3PO_4 + Фенолфталеин;
- 5) 0,1 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ + Метиловый оранжевый;
- 6) 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + Бромкрезоловый пурпуровый;
- 7) 0,1 М NH_4Cl + Метиловый красный?

96. Вычислить pH раствора: 1) 0,2 М Na_2HPO_4 ; 2) $5 \cdot 10^{-3}$ М KHC_2O_4 ; 3) 0,1 М NaHCO_3 ; 4) 0,3 М NaHSeO_3 ; 5) 0,05 М NaH_2AsO_4 ; 6) 0,1 М NaH_2PO_4 ; 7) 0,03 М NaHS ; 8) 0,3 М Na_2HASO_4 ; 9) 0,2 М NaH_2PO_3 ; 10) 0,1 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 11) $2 \cdot 10^{-3}$ М KHSO_3 ; 12) 0,2 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$; 13) 0,3 М $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$; 14) 0,5 М $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$; 15) $1 \cdot 10^{-3}$ М NaHSal (Sal^{2-} — анион салициловой кислоты).

97. Вычислить pH раствора, полученного при смешении:

- 1) 50 мл 0,1 М KH_2PO_4 и 50 мл 0,1 М KOH;
- 2) 25 мл 0,1 М K_2HPO_4 и 25 мл 0,1 М HCl;
- 3) 20 мл 0,15 М $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ и 40 мл 0,15 М NaOH;

4) 20 мл 0,15 М $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ и 20 мл 0,15 М NaOH;

5) 15 мл 0,1 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ и 15 мл 0,1 М HCl;

6) 15 мл 0,1 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ и 15 мл 0,1 М NaOH;

7) 35 мл 0,4 М $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и 35 мл 0,4 М HCl;

8) 35 мл 0,4 М $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и 35 мл 0,4 М NaOH.

98. Какой цвет имеют следующие растворы:

1) 0,1 М NaH_2AsO_4 + Бромфеноловый синий;

2) 0,3 М NaHCO_3 + Бромтимоловый синий;

3) 0,2 М NaH_2PO_4 + Метиловый оранжевый;

4) 0,2 М NaHC_2O_4 + Бромфеноловый синий?

ГЛАВА 2

Равновесия в растворах малорастворимых соединений

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Что называется концентрационным, термодинамическим и условным произведением растворимости?

2. Какие факторы влияют на растворимость малорастворимых соединений?

3. Как влияют температура, pH, присутствие одноименного иона и посторонних электролитов на растворимость малорастворимых соединений?

4. Какой из осадков — AgCl , PbCl_2 или Hg_2Cl_2 — наименее растворим в воде?

5. Записать уравнение для расчета растворимости осадка AgCl в воде и в 0,001 М AgNO_3 по данным ПР.

6. В каком случае растворимость осадка MgNH_4PO_4 будет наибольшей, а в каком — наименьшей: а) в воде; б) в растворе HCl; в) в растворе NH_4Cl ?

7. В каком случае растворимость сульфата стронция будет выше: в 0,1 М Na_2SO_4 или в 0,1 М H_2SO_4 ?

8. Как влияет растворитель на растворимость малорастворимых соединений? Почему при осаждении сульфатов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в исходный раствор добавляют этиловый спирт?

9. В какой последовательности будут выпадать осадки галогенидов, если к раствору, содержащему одинаковое количество ионов Cl^- , Br^- , I^- , постепенно прибавлять раствор AgNO_3 ?

10. Какой осадок будет выпадать первым при постепенном прибавлении раствора H_2SO_4 к раствору, содержащему одинаковые количества ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} ?

11. Возможно ли количественное разделение ионов Ag^+ и Hg_2^{2+} при действии на раствор, содержащий 0,1 моль/л Ag^+ и 0,1 моль/л Hg_2^{2+} , раствором HCl ?

12. Что такое карбонизация? С какой целью она используется в качественном анализе?

13. Как осуществить превращения: $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+}$?

14. Какой из сульфатов — PbSO_4 , BaSO_4 или SrSO_4 — полнее превращается в соответствующий карбонат при нагревании с раствором Na_2CO_3 одной и той же концентрации?

15. Вывести формулу для расчета константы равновесия в реакциях взаимодействия: а) ZnS с CH_3COOH ; б) CaC_2O_4 с HCl ; в) SrCO_3 с HCl ; г) BaCrO_4 с CH_3COOH ; д) Bi_2S_3 с HCl ; е) BaCO_3 с CH_3COOH .

16. В каком случае следует использовать для расчета растворимости концентрационное или условное произведение растворимости: а) CaCO_3 в воде; б) CaCO_3 в разбавленном растворе HCl ; в) CaCO_3 в растворе CH_3COOH ?

17. Растворимость каких соединений зависит от кислотности раствора: AgBr , PbCl_2 , CaC_2O_4 , Hg_2Cl_2 , SrCO_3 ?

18. С какой целью при отделении Ba^{2+} от Sr^{2+} и Ca^{2+} действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ к анализируемому раствору прибавляют ацетат натрия?

19. При каком pH (2,0; 3,0; 5,0) растворимость CaCO_3 будет наибольшей и при каком наименьшей?

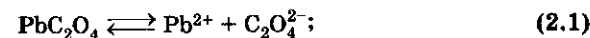
20. При каком pH (2,0; 7,0; 8,0; 9,0) растворимость $\text{Co}(\text{OH})_2$ наибольшая и при каком наименьшая?

21. Почему гидроксид магния растворим в NH_4Cl , а $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — нерастворим?

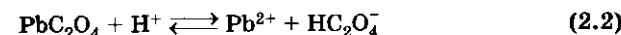
Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. Вычислить растворимость (моль/л) PbC_2O_4 в растворе HClO_4 с pH 1,0.

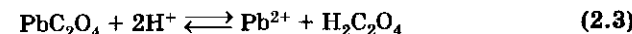
Решение При растворении PbC_2O_4 в растворе сильной кислоты протекают реакции:



$$\text{PP}_{\text{PbC}_2\text{O}_4} = [\text{Pb}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}];$$



$$K_2 = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{\text{PP}_{\text{PbC}_2\text{O}_4}}{K_{2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}};$$



$$K_3 = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{\text{PP}_{\text{PbC}_2\text{O}_4}}{K_{1\ 2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}}.$$

Если S — растворимость PbC_2O_4 (моль/л), то

$$S = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]. \quad (2.4)$$

После подстановки в уравнение (2.4) значений равновесных концентраций всех форм существования оксалат-иона из уравнений (2.1)–(2.3) получаем:

$$S = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{PP}_{\text{PbC}_2\text{O}_4}}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{\text{PP}_{\text{PbC}_2\text{O}_4}[\text{H}^+]}{[\text{Pb}^{2+}]K_{2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}} + \frac{\text{PP}_{\text{PbC}_2\text{O}_4}[\text{H}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}]K_{1\ 2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}};$$

$$S \cdot [\text{Pb}^{2+}] = S^2;$$

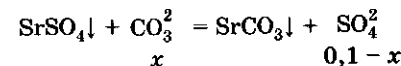
$$S^2 = \text{PP}_{\text{PbC}_2\text{O}_4} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{1\ 2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}} \right) = \text{PP}_{\text{PbC}_2\text{O}_4} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}};$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1 + \frac{0,1}{5,4 \cdot 10^{-5}} + \frac{(0,1)^2}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} = 5,16 \cdot 10^3;$$

$$S = \sqrt{\text{PP}_{\text{PbC}_2\text{O}_4} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 5,16 \cdot 10^3} = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

ПРИМЕР 2. Какая масса SrSO_4 превратится в SrCO_3 при карбонизации осадка 5 мл 0,1 М Na_2CO_3 ?

Решение Уравнение процесса карбонизации имеет вид:



$$K_p = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Sr}^{2+}]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{Sr}^{2+}]} = \frac{\text{PP}_{\text{SrSO}_4}}{\text{PP}_{\text{SrCO}_3}} = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{1,1 \cdot 10^{-10}} = 2,9 \cdot 10^3.$$

Обозначим $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 - x$; $[\text{CO}_3^{2-}] = x$.

Тогда

$$K_p = \frac{0,1 - x}{x} = 2,9 \cdot 10^3; \quad x = [\text{CO}_3^{2-}] = 3,45 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 - 3,45 \cdot 10^{-5} \approx 0,1 \text{ моль/л.}$$

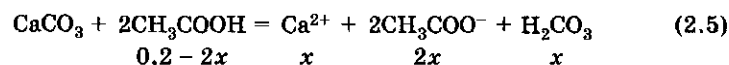
Масса осадка SrSO_4 равна:

$$m_{\text{SrSO}_4} = \frac{0,1 \cdot 183,68 \cdot 5}{1000} = 0,0918 \text{ г,}$$

где 183,68 г/моль — молярная масса SrSO_4 .

ПРИМЕР 3. Какое из соединений CaCO_3 или CaC_2O_4 , имеющих примерно одинаковые значения ПР, обладает большей растворимостью в 0,2 М CH_3COOH ?

Решение. Уравнение реакции растворения CaCO_3 в уксусной кислоте следует записать как:



Константа равновесия реакции (2.5) равна:

$$K_1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CH}_3\text{COO}^-]^2[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2}{K_{1, 2(\text{H}_2\text{CO}_3)}};$$

$$K_1 = \frac{3,8 \cdot 10^{-9} (1,74 \cdot 10^{-5})^2}{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 5,39 \cdot 10^{-2}.$$

Обозначим $[\text{Ca}^{2+}] = x$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2x$; $[\text{H}_2\text{CO}_3] = x$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,2 - 2x$.

Подставляем равновесные концентрации частиц в выражение константы равновесия:

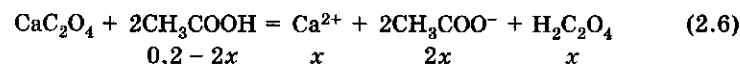
$$K_1 = \frac{x(2x)^2 x}{(0,2 - 2x)^2} = 5,39 \cdot 10^{-2}; \quad \frac{2x^2}{0,2 - 2x} = 0,232;$$

$$2x^2 + 0,464x - 0,0464 = 0.$$

Решаем квадратное уравнение

$$S = x = \frac{-0,464 + \sqrt{(0,464)^2 + 8 \cdot 0,0464}}{4} = 0,07545 \text{ моль/л.}$$

Реакция растворения CaC_2O_4 в уксусной кислоте протекает по уравнению



$$K_2 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CH}_3\text{COO}^-]^2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2}{K_{1, 2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}};$$

$$K_2 = \frac{2,3 \cdot 10^{-9} (1,74 \cdot 10^{-5})^2}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} = 2,33 \cdot 10^{-13}.$$

Обозначим $[\text{Ca}^{2+}] = x$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2x$; $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = x$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,2 - 2x$.

Подставляя равновесные концентрации в выражение константы равновесия K_2 , получаем:

$$K_2 = \frac{x(2x)^2 \cdot x}{(0,2 - 2x)^2} = 2,33 \cdot 10^{-13}; \quad \frac{2x^2}{0,2 - 2x} = 4,83 \cdot 10^{-7};$$

$$2x^2 + 9,654 \cdot 10^{-7} \cdot x - 9,654 \cdot 10^{-8} = 0;$$

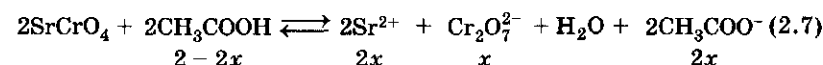
$$x = \frac{-9,654 \cdot 10^{-7} + \sqrt{(9,654 \cdot 10^{-7})^2 + 8 \cdot 9,654 \cdot 10^{-8}}}{4} = 2,195 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Из полученных данных видно, что чем слабее кислота, являющаяся анионом малорастворимого соединения, тем больше растворимость этого соединения в растворах кислот.

Растворимость CaCO_3 в 0,2 М CH_3COOH в 500 раз больше, чем CaC_2O_4 .

ПРИМЕР 4. Растворится ли 0,02 г SrCrO_4 в 5 мл 2 М CH_3COOH ?

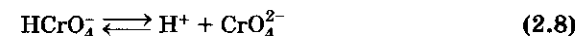
Решение. Известно, что в кислой среде равновесие между хромат- и дихромат-ионами смещается в сторону образования $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Поэтому уравнение реакции растворения SrCrO_4 в кислоте имеет вид:



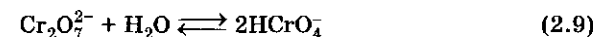
Константа равновесия реакции (2.7) равна:

$$K_1 = \frac{[\text{Sr}^{2+}]^2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2}.$$

В растворе хроматов существуют следующие равновесия:



$$K_{\text{HCrO}_4^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 3,2 \cdot 10^{-7};$$



$$K_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{[\text{HCrO}_4^-]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 2,3 \cdot 10^{-2}.$$

С учетом равновесий (2.8) и (2.9) константа равновесия K_1 принимает вид:

$$K_1 = \frac{[\text{Sr}^{2+}]^2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{H}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]^2} \cdot \frac{[\text{HCrO}_4^-]^2}{[\text{HCrO}_4^-]^2} = \frac{\text{ПР}_{\text{SrCrO}_4} K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2}{K_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} K_{\text{HCrO}_4^-}^2};$$

$$K_1 = \frac{(3,6 \cdot 10^{-5})^2 (1,74 \cdot 10^{-5})^2}{(2,3 \cdot 10^{-2})(3,2 \cdot 10^{-7})^2} = 1,67 \cdot 10^{-4}.$$

Поскольку константа равновесия реакции (2.7) невелика, следует обозначить $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = x$; $[\text{Sr}^{2+}] = 2x$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2x$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 2 - 2x$. Тогда

$$K_1 = \frac{(2x)^2 \cdot x \cdot (2x)^2}{(2 - 2x)^2} = 1,67 \cdot 10^{-4}.$$

Полагая, что $2x < 2$, получаем

$$\frac{4x^2 \cdot x \cdot 4x^2}{4} = 1,67 \cdot 10^{-4};$$

$$x^5 = \frac{1,67 \cdot 10^{-4}}{4};$$

$$x = \sqrt[5]{4,175 \cdot 10^{-5}} = 0,1331 \text{ моль/л.}$$

Предположение, что $2x < 2$, подтвердилось. Тогда масса растворенного SrCrO_4 равна:

$$m_{\text{SrCrO}_4} = \frac{0,1331 \cdot 203,61 \cdot 5}{1000} = 0,1355 \text{ г,}$$

где 203,61 — молярная масса SrCrO_4 .

Следовательно, 0,02 г осадка SrCrO_4 , безусловно, полностью растворится в 5 мл 2 М CH_3COOH .

ЗАДАЧИ

1. Рассчитать произведение растворимости, если в 100 мл воды растворимость составляет:

- 1) 0,058 г Hg_2SO_4 ; 2) $3,2 \cdot 10^{-3}$ г Ag_2CO_3 ; 3) $6,8 \cdot 10^{-16}$ г Ag_2S ,
4) $9,6 \cdot 10^{-5}$ г $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 5) $2,33 \cdot 10^{-4}$ г BaSO_4 ; 6) $6,0 \cdot 10^{-4}$ г SrCO_3 .

2. Вычислить растворимость в воде по произведению растворимости: 1) Hg_2Cl_2 ; 2) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 3) BiPO_4 ; 4) CaC_2O_4 ; 5) $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$.

3. Какая из двух сравниваемых солей более растворима в воде: 1) SrCO_3 или BaCO_3 ; 2) $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ или $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$; 3) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или BiPO_4 ; 4) Hg_2Br_2 или PbBr_2 ; 5) BaCrO_4 или SrCrO_4 ; 6) $\text{Zn}(\text{CN})_2$ или $\text{Cd}(\text{CN})_2$; 7) $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$; 8) CuC_2O_4 или FeC_2O_4 ; 9) BaSO_4 или CaSO_4 ; 10) $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ или $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$?

4. Вычислить и сравнить растворимость (моль/л):

- 1) AgCl в воде и в 0,01 М KCl ;
2) CaC_2O_4 в воде и в 0,01 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
3) SrSO_4 в воде и в 0,1 М K_2SO_4 ;
4) Hg_2Cl_2 в воде и в 0,1 М KCl ;

5) AgIO_3 в воде, в 0,1 М AgNO_3 и в 0,2 М KIO_3 ;

6) AgSCN в воде, в 0,1 М NaSCN и в 0,2 М AgNO_3 ;

7) CaF_2 в воде, в 0,1 М NH_4F и в 0,1 М CaCl_2 ;

8) PbCrO_4 в воде, в 0,1 М K_2CrO_4 и в 0,2 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

5. К 100 мл насыщенного раствора BaSO_4 прибавили 10 мл М раствора Na_2SO_4 . Какая концентрация ионов бария (моль/л) останется в растворе?

6. К 50 мл 0,02 М CaCl_2 прибавили 50 мл 0,03 М K_2SO_4 . Какова концентрация CaSO_4 (г/л) останется в растворе?

7. К 150 мл 0,1 М раствора AgNO_3 добавили 10 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с массовой долей 10%. Какая концентрация ионов серебра (моль/л) останется в растворе?

8. К 125 мл насыщенного раствора PbSO_4 прибавили 5 мл раствора Na_2SO_4 с массовой долей 0,5%. Какая концентрация ионов свинца (моль/л) останется в растворе?

9. К 20 мл насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ прибавили 1 г NaIO_3 . Какая концентрация ионов кальция (моль/л) останется в растворе?

10. Какую массу Na_2CO_3 прибавили к 200 мл насыщенного раствора BaCO_3 для понижения его растворимости до 0,01 моль/л?

11. Выпадет ли осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при действии на 0,2 М MgSO_4 таким объемом: 1) 0,2 М NH_3 ; 2) смеси 0,2 М NH_3 и 2 М NH_4Cl ?

12. К раствору, содержащему 0,2 М NH_3 и 0,2 М NH_4Cl , добавили равный объем 0,2 М раствора MgCl_2 . Произойдет ли в этом растворе образование осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

13. Насыщенный раствор CaSO_4 смешали с равным объемом раствора, содержащего 0,0248 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 1 л. Произойдет ли образование осадка CaC_2O_4 ?

14. Будет ли осаждаться SrSO_4 при добавлении 5 мл насыщенного раствора CaSO_4 к 20 мл раствора, содержащего 0,5 моль/л Sr^{2+} и 0,5 моль/л SO_4^{2-} ?

15. Выпадет ли осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если к 25 мл раствора, содержащего 0,6 моль/л NH_3 и 5,35 г/л NH_4Cl , прибавить 5 мл 0,03 М раствора MgCl_2 ?

16. Вычислить концентрацию NH_4Cl (моль/л), которую необходимо создать в 0,02 М растворе MgCl_2 , чтобы предотвратить

осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при смешении 20 мл этого раствора с 15 мл 0,5 М NH_3 .

17. К 200 мл раствора, содержащего по 0,02 моль хлорида и оксалата натрия, прибавили AgNO_3 . Какова будет концентрация хлорид-иона в растворе, когда начнется осаждение $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$?

18. К 50 мл раствора, содержащего $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л AgNO_3 , прибавили 15 мл 0,01 М NaCl . Образуется ли осадок AgCl ?

19. К 1 л раствора, содержащего 2 мг K_2CrO_4 , прибавили 1 мл 0,01 М AgNO_3 . Образуется ли осадок Ag_2CrO_4 ?

20. В 100 мл раствора содержится 261 мг $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и 33 мг $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Какое вещество будет осаждаться первым при постепенном приливании K_2CrO_4 ? Можно ли количественно разделить Ba^{+} и Pb^{2+} с помощью K_2CrO_4 ?

21. К 20 мл раствора, содержащего 20 мг K_2CrO_4 и 15 мг K_2SO_4 , прибавляют малыми порциями $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Какая соль будет осаждаться первой: PbCrO_4 или PbSO_4 ?

22. Какое вещество начнет осаждаться первым при постепенном прибавлении AgNO_3 к раствору, в 1 л которого содержится 0,01 моль KCl и 0,1 моль K_2CrO_4 ?

23. К 1 л раствора, содержащего 1,7 мг KI и 120 мг KBr , прибавили AgNO_3 . Какой осадок выпадает первым? Можно ли разделить Cl^- и I^- при помощи AgNO_3 ?

24. При каком наименьшем значении pH достигается полное осаждение BaCrO_4 в 1 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

25. Будет ли осаждаться SrCrO_4 при pH 3,57 из 0,1 М раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, содержащего 1 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

26. Какую концентрацию ионов IO_3^- надо создать в 0,003 М K_2CrO_4 , чтобы при добавлении $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ осадок $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ образовался раньше, чем PbCrO_4 ?

27. Сколько раз нужно обработать 1 г осадка BaSO_4 раствором 2 М Na_2CO_3 , чтобы полностью перевести его в BaCO_3 , если на одну обработку затрачивается 5 мл этого раствора?

28. Осадок BaSO_4 обработали 3 М Na_2CO_3 . Рассчитать равновесную концентрацию сульфат-иона в растворе.

29. Какая масса BaSO_4 превратится в BaCO_3 при взаимодействии его с 5 мл 2 М K_2CO_3 ?

30. Какой объем 2 М Na_2CO_3 следует использовать, чтобы превратить 0,1 г BaSO_4 в BaCO_3 ?

31. Осадок хромата свинца обработали 3 М Na_2CO_3 . Вычислить равновесную концентрацию хромат- и карбонат-ионов в растворе.

32. Какая масса CaF_2 превратится в CaCO_3 при обработке его 3 мл 3 М Na_2CO_3 ?

33. Какая масса AgBr превратится в Ag_2CO_3 при обработке AgBr 2 мл 2,0 М Na_2CO_3 ?

34. Какая масса CrO_4^{2-} перейдет в раствор при обработке Ag_2CrO_4 2 мл 1,5 М Na_2CO_3 ?

35. Какая масса SrSO_4 превратится в SrCO_3 при взаимодействии его с 5 мл 2 М Na_2CO_3 ?

36. Вычислить растворимость: 1) ZnS в 1 М CH_3COOH ; 2) ZnS в растворе, содержащем по 0,5 моль/л CH_3COOH и CH_3COONa ; 3) NiS при $[\text{H}^+] = 10^{-2}$; 4) Bi_2S_3 в растворе с pH 0; 5) NiS в 2 М CH_3COOH ; 6) CoS в растворе с pH 1; 7) BaCrO_4 в 2 М CH_3COOH ; 8) SrCrO_4 в 2 М CH_3COOH ; 9) $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 2 М CH_3COOH ; 10) $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при pH 0.

37. Вычислить растворимость PbC_2O_4 в растворе, содержащем в 1 л 1 г CH_3COONa и 0,1 М CH_3COOH .

38. Как изменится растворимость CaF_2 при изменении pH от 2 до 5?

39. Вычислить растворимость (моль/л): 1) карбоната меди в растворе, имеющем исходное значение pH 0, pH 1,0; 2) карбоната кальция в растворе, имеющем исходное значение pH 0, pH 4,0; 3) оксалата свинца в растворе, имеющем исходное значение pH 1,0, pH 3,0.

40. Растворится ли 0,1 г осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в 100 мл: 1) раствора, содержащего 0,5 М NH_4Cl и 0,5 М NH_4OH ; 2) 0,05 М HCl ; 3) 0,5 М CH_3COOH .

41. Какой объем 2 М CH_3COOH следует добавить к 0,1 г осадка BaCO_3 , чтобы перевести его в раствор?

42. Вычислить pH насыщенного раствора: 1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 2) $\text{Zn}(\text{OH})_2$; 3) $\text{Co}(\text{OH})_2$; 4) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 5) $\text{Cd}(\text{OH})_2$; 6) $\text{Pb}(\text{OH})_2$; 7) $\text{Mn}(\text{OH})_2$; 8) $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Равновесия в растворах координационных соединений

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Назвать основные типы координационных соединений, применяемых в качественном анализе.

2. Привести примеры комплексных соединений с различными лигандами: нейтральными молекулами, анионами, хелантами.

3. К какому типу комплексных соединений относится соединение Ni^{2+} с диметилглиоксимом? Привести структурную формулу диметилглиоксима и уравнение реакции его взаимодействия с Ni^{2+} .

4. Чему равно координационное число и дентатность лиганда в координационных соединениях: а) $[Ag(NH_3)_2]NO_3$; б) $K_2[HgI_4]$; в) Cu^{2+} с аминокислотой; г) Ni^{2+} с диметилглиоксимом?

5. Написать выражения для общей и ступенчатых констант устойчивости координационного соединения ML_n . Какую константу устойчивости называют термодинамической, концентрационной, условной? От каких факторов зависят эти константы?

6. Написать уравнения реакций комплексообразования в растворе, содержащем: а) Hg^{2+} и избыток NH_3 ; б) Fe^{3+} и избыток SCN^- ; в) Ag^+ и избыток NH_3 ; г) Al^{3+} и избыток $NaOH$.

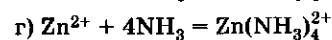
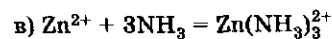
Записать выражения для ступенчатых и общей констант устойчивости комплексного соединения.

7. Какую реакцию следует считать доминирующей при расчете равновесной концентрации иона Cu^{2+} в растворе, содержащем 1 моль/л $CuSO_4$ и 1 моль/л NH_3 :

- а) $Cu^{2+} + NH_3 = Cu(NH_3)^{2+}$
- б) $Cu^{2+} + 2NH_3 = Cu(NH_3)_2^{2+}$
- в) $Cu^{2+} + 3NH_3 = Cu(NH_3)_3^{2+}$
- г) $Cu^{2+} + 4NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+}$

8. Какую реакцию следует считать доминирующей при расчете равновесной концентрации иона Zn^{2+} в растворе, содержащем 0,1 моль/л $ZnSO_4$ и 2,4 моль/л NH_3 :

- а) $Zn^{2+} + NH_3 = Zn(NH_3)^{2+}$
- б) $Zn^{2+} + 2NH_3 = Zn(NH_3)_2^{2+}$



9. Привести примеры использования координационных соединений в анализе для: открытия ионов, маскировки мешающих ионов, растворения осадков, изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств.

10. К раствору, содержащему ионы $Cd(NH_3)_4^{2+}$, добавили избыток $Na_2S_2O_3$. Написать уравнение реакции и выражение для константы равновесия.

11. Как изменится равновесная концентрация Fe^{3+} , если к раствору $Fe(SCN)_3$ добавить KF ? Написать уравнение реакции и выражение для константы равновесия.

12. В чем растворится осадок $Ni(OH)_2$: в избытке NH_3 или в избытке $NaOH$? Написать уравнение реакции и выражение для константы равновесия.

13. Будет ли растворяться $Al(OH)_3$ в растворах $NaOH$, NH_3 ? Написать уравнения реакций и выражение для констант равновесия.

14. Написать уравнение реакции растворения и выражение для константы равновесия: а) Ag_2CrO_4 в растворе NH_3 ; б) $Cu(OH)_2$ в растворе NH_3 ; в) $Zn(OH)_2$ в растворе $NaOH$; г) BiI_3 в растворе KI .

15. Почему HgS не растворяется в HNO_3 (конц), в HCl (конц), но растворяется в «царской водке» ($HNO_3 + 3HCl$)? Написать уравнение реакции растворения.

16. Написать уравнения реакций растворения: а) $Zn(OH)_2$ в NH_3 ; б) $AgCl$ в NH_3 . Рассчитать коэффициент побочной реакции (α_m) и условное произведение растворимости.

17. Привести примеры использования в качественном анализе «маскирующих» лигандов.

18. Какие лиганды используют для маскировки железа(III) при обнаружении $Co(II)$ тиоцианатом аммония?

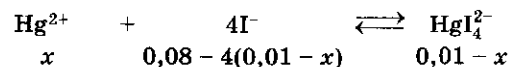
19. На чем основано разделение катионов IV и V аналитических групп (кислотно-основная классификация)? Каков состав раствора и осадка? Написать уравнения реакций.

20. На чем основано разделение гидроксидов катионов V и VI аналитических групп (кислотно-основная классификация)? Указать состав раствора и осадка, образующихся при разделении смеси катионов V и VI аналитических групп.

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. Вычислить равновесную концентрацию Hg^{2+} в растворе, содержащем $0,01 \text{ M Hg}(\text{NO}_3)_2$ и $0,08 \text{ M KI}$.

Решение. Можно полагать, что в растворе образуется комплекс состава HgI_4^{2-}



с константой устойчивости:

$$\beta_{\text{HgI}_4^{2-}} = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4} = 6,76 \cdot 10^{29}.$$

Обозначим равновесные концентрации частиц и подставим в выражение константы устойчивости:

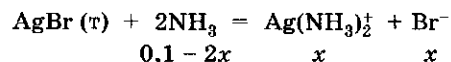
$$\beta_{\text{HgI}_4^{2-}} = \frac{0,01 - x}{x[0,08 - 4(0,01 - x)]^4} = 6,76 \cdot 10^{29}.$$

При значительном избытке лиганда и большом значении константы устойчивости можно принять, что $(0,01 - x) \sim 0,01$. Тогда

$$x = [\text{Hg}^{2+}] = \frac{0,01}{(0,04)^4 \cdot 6,76 \cdot 10^{29}} = 5,78 \cdot 10^{-27} \text{ моль/л.}$$

ПРИМЕР 2. Вычислить растворимость AgBr в $1 \text{ л } 0,1 \text{ M NH}_3$.

Решение. Реакция растворения осадка AgBr в аммиаке



характеризуется константой равновесия:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \text{ПР}_{\text{AgBr}} \cdot \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 5,3 \cdot 10^{-13} \cdot 1,7 \cdot 10^7 = 9,0 \cdot 10^{-6}.$$

Обозначим равновесные концентрации частиц:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] = x \text{ (моль/л);}$$

$$[\text{NH}_3] = (0,1 - 2x) \text{ моль/л.}$$

Подставим равновесные концентрации в выражение константы равновесия:

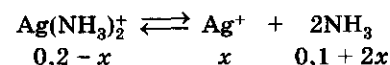
$$K = \frac{x^2}{(0,1 - 2x)^2} = 9,0 \cdot 10^{-6}.$$

Величина K достаточно мала, поэтому $x < 0,1$ и $0,1 - 2x \sim 0,1$. Отсюда $x^2 = 9,0 \cdot 10^{-8}$; $x = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$

ПРИМЕР 3. К 40 мл раствора, содержащего $0,2 \text{ M } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ и $0,1 \text{ M NH}_3$, добавили $0,3884 \text{ г K}_2\text{CrO}_4$. Образуется ли осадок Ag_2CrO_4 ?

Решение. Рассчитаем равновесную концентрацию Ag^+ в растворе, содержащем $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ и NH_3 .

Равновесие



характеризуется константой:

$$\frac{1}{\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{1}{1,7 \cdot 10^7}.$$

Обозначим $[\text{Ag}^+] = x$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,2 - x$; $[\text{NH}_3] = 0,1 + 2x$. Допустим, что $x \ll 0,1$. Тогда $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,2$; $[\text{NH}_3] = 0,1$. После подстановки этих значений в выражение константы получим:

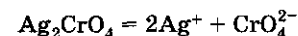
$$\frac{1}{\beta} = \frac{x(0,1)^2}{0,2} = \frac{1}{1,7 \cdot 10^7}; \quad x = \frac{0,2}{(0,1)^2 \cdot 1,7 \cdot 10^7} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем молярную концентрацию K_2CrO_4 в растворе:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{0,3884 \cdot 1000}{194,19 \cdot 40} = 0,050 \text{ моль/л,}$$

где $194,19$ — молярная масса K_2CrO_4 .

В растворе над осадком Ag_2CrO_4 имеет место равновесие:



для которого $\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Вычислим ионное произведение (ИП) в полученном растворе:

$$\text{ИП} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (1,2 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 0,05 = 7,2 \cdot 10^{-14}$$

и сравним это значение с ПР .

Так как $7,2 \cdot 10^{-14} < 1,1 \cdot 10^{-12}$, осадок Ag_2CrO_4 не образуется.

ПРИМЕР 4. Вычислить начальную и равновесную концентрации осадителя KCN , обеспечивающую максимальную полноту осаждения $\text{Ni}(\text{CN})_2$ из раствора соли $0,05 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$. Чему равна растворимость $\text{Ni}(\text{CN})_2$ в этом растворе?

Решение. При расчете не учитываем ступенчатое комплексообразование и гидролиз CN^- .

При данных условиях в растворе существуют равновесия:



$$\begin{aligned} \text{PP}_{\text{Ni(CN)}_2} &= [\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^2 = 3 \cdot 10^{-23}, \\ \text{Ni(CN)}_2 \downarrow + 2\text{CN}^- &= \text{Ni(CN)}_4^{2-} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Равновесие (3.2) характеризуется константой:

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{[\text{Ni(CN)}_4^{2-}]}{[\text{CN}^-]^2} \cdot \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^2} = \text{PP}_{\text{Ni(CN)}_2} \cdot \beta_{\text{Ni(CN)}_4^{2-}}; \\ K_2 &= 3 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{31} = 3 \cdot 10^8. \end{aligned}$$

Растворимость $\text{Ni(CN)}_2 \downarrow$, как следует из приведенных уравнений реакций, равна:

$$\begin{aligned} S &= [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni(CN)}_4^{2-}] = \frac{\text{PP}}{[\text{CN}^-]^2} + \text{PP} \cdot \beta_{\text{Ni(CN)}_4^{2-}} [\text{CN}^-]^2 = \\ &= 3 \cdot 10^{-23} \cdot [\text{CN}^-]^{-2} + 3 \cdot 10^8 \cdot [\text{CN}^-]^2. \end{aligned}$$

Чтобы найти условие минимума S , приравняем к нулю производную $dS/d[\text{CN}^-]$:

$$dS/d[\text{CN}^-] = (-2) \cdot 3 \cdot 10^{-23} \cdot [\text{CN}^-]^{-3} + 2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot [\text{CN}^-] = 0.$$

Рассчитаем $[\text{CN}^-]$:

$$3 \cdot 10^8 \cdot [\text{CN}^-] = 3 \cdot 10^{-23} \cdot [\text{CN}^-]^{-3};$$

$$[\text{CN}^-]^4 = \frac{3 \cdot 10^{-23}}{3 \cdot 10^8} = 1,0 \cdot 10^{-31}; \quad [\text{CN}^-] = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Начальная концентрация цианида $c^*(\text{CN}^-)$ определяется соотношением:

$$c^*(\text{CN}^-) = [\text{CN}^-] + 4[\text{Ni(CN)}_4^{2-}] + 2(c^*(\text{Ni}^{2+}) - [\text{Ni}^{2+}] - [\text{Ni(CN)}_4^{2-}]).$$

Подставляем вычисленные выше значения и получаем:

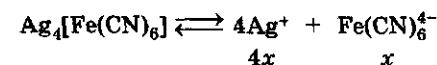
$$\begin{aligned} c^*(\text{CN}^-) &= 1,8 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 3 \cdot 10^8 (1,8 \cdot 10^{-8})^2 + 2(0,05 - \frac{3 \cdot 10^{-23}}{(1,8 \cdot 10^{-8})^2}) = \\ &= 0,10 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Растворимость осадка в полученном растворе равна:

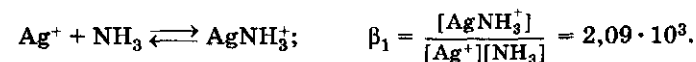
$$\begin{aligned} S &= \frac{3 \cdot 10^{-23}}{(1,8 \cdot 10^{-8})^2} + 3 \cdot 10^8 (1,8 \cdot 10^{-8})^2 = 9,26 \cdot 10^{-8} + 9,72 \cdot 10^{-8} = \\ &= 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

ПРИМЕР 5. С учетом ступенчатых равновесий комплексобразования рассчитать растворимость (моль/л) $\text{Ag}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ в 0,1 М NH_3 . Чему равны равновесные концентрации $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Ag(NH}_3)_2^+]$, $[\text{Ag(NH}_3)_2^+]$ и $[\text{NH}_3]$ в полученном растворе?

Решение. В растворе, содержащем $\text{Ag}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ и NH_3 , имеют место равновесия:



$$\text{PP} = [\text{Ag}^+]^4 [\text{Fe(CN)}_6^{4-}] = 8,5 \cdot 10^{-45}.$$



Диссоциации иона Fe(CN)_6^{4-} практически не происходит.

Растворимость осадка S (моль/л) $\text{Ag}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ равна:

$$S = 1/4[\text{Ag}^+]' = 1/4\{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag(NH}_3)_2^+] + [\text{Ag(NH}_3)_2^+]\}.$$

Подставляя равновесные концентрации соответствующих частиц

$$[\text{AgNH}_3^+] = \beta_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] \quad \text{и} \quad [\text{Ag(NH}_3)_2^+] = \beta_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2$$

в уравнение для растворимости, получаем:

$$[\text{Ag}^+]' = [\text{Ag}^+] + \beta_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + \beta_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = [\text{Ag}^+](1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2).$$

В первом приближении для расчета принимаем равновесную концентрацию $[\text{NH}_3] = 0,1$ моль/л:

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}^+]'}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2;$$

$$\alpha_{\text{Ag}} = 1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 0,1 + 1,70 \cdot 10^7 (0,1)^2 = 1,70 \cdot 10^5.$$

Рассчитаем условное произведение растворимости PP' :

$$\begin{aligned} \text{PP}' &= [\text{Ag}^+]'^4 [\text{Fe(CN)}_6^{4-}] = [\text{Ag}^+]^4 [\text{Fe(CN)}_6^{4-}] \cdot \alpha_{\text{Ag}}^4 = \\ &= 8,50 \cdot 10^{-45} \cdot (1,70 \cdot 10^5)^4 = 7,10 \cdot 10^{-24}. \end{aligned}$$

Обозначим равновесные концентрации ионов $[\text{Fe(CN)}_6^{4-}] = x$; $[\text{Ag}^+] = 4x$ и подставим в выражение условного произведения растворимости:

$$\text{PP}' = 7,10 \cdot 10^{-24} = (4x)^4 x = 4^4 \cdot x^5.$$

Рассчитаем растворимость $\text{Ag}_4[\text{Fe(CN)}_6]$:

$$x = S = \sqrt[5]{\frac{7,10 \cdot 10^{-24}}{4^4}} = \sqrt[5]{0,2773 \cdot 10^{-25}} = 7,74 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

и равновесные концентрации ионов в полученном растворе:

$$[\text{Ag}^+]' = 4 \cdot 7,74 \cdot 10^{-6} = 3,09 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{3,09 \cdot 10^{-5}}{1,70 \cdot 10^5} = 1,82 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л};$$

$$[\text{AgNH}_3^+] = 2,09 \cdot 10^3 \cdot 1,82 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1 = 3,80 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1,70 \cdot 10^7 \cdot 1,82 \cdot 10^{-10} \cdot (0,1)^2 = 3,09 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем равновесную $[\text{NH}_3]$, учитывая образование аммиачных комплексов:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= c^*(\text{NH}_3) - [\text{AgNH}_3^+] - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \\ &= 0,1 - 3,81 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 3,10 \cdot 10^{-5} = 0,1 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Это значение совпадает с принятым в расчете допущением.

ЗАДАЧИ

Расчет равновесных концентраций в растворах комплексных соединений без учета ступенчатого комплексообразования

1. В растворе, полученном при смешении равных объемов 0,1 М AgNO_3 и 2 М NH_3 , образуется комплекс $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Рассчитать равновесные концентрации ионов Ag^+ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

2. В растворе, содержащем 0,05 моль/л $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,8 моль/л NaCl , образуется комплекс HgCl_4^{2-} . Рассчитать равновесные концентрации ионов Hg^{2+} и HgCl_4^{2-} .

3. В растворе, содержащем 0,02 моль/л $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 1,8 моль/л NH_3 , образуется комплекс $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Рассчитать равновесные концентрации ионов Cd^{2+} и $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

4. В растворе, содержащем 18,3 г/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и NH_3 с массовой долей 5%, образуется комплекс $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Рассчитать равновесные концентрации ионов Ni^{2+} и $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

5. В растворе, полученном при смешении равных объемов 0,2 М CuSO_4 и 4,8 М NH_3 , образуется комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Рассчитать равновесные концентрации ионов Cu^{2+} и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

6. К 100 мл 0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 2,338 г NaCl . Рассчитать равновесные концентрации Hg^{2+} и HgCl_4^{2-} в полученном растворе.

7. Смешали равные объемы 0,1 М ZnSO_4 и 2 М NH_3 . Рассчитать равновесные концентрации ионов Zn^{2+} и $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в полученном растворе.

8. При растворении в 100 мл 0,2 М NaOH 0,133 г AlCl_3 образуется комплекс $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Рассчитать равновесные концентрации Al^{3+} и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ в полученном растворе.

9. В 1 мл 6 М NH_3 полностью растворили 0,0573 г AgCl . Рассчитать равновесные концентрации Ag^+ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ в полученном растворе.

10. В 100 мл 2 М NaOH растворили 0,1615 г ZnSO_4 . Рассчитать концентрации Zn^{2+} и $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ в полученном растворе.

11. Смешали равные объемы 0,2 М $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ и 0,8 М KCN . Рассчитать равновесные концентрации Ag^+ , $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$ и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в полученном растворе.

12. К 10 мл раствора, содержащего 0,6 моль/л KCl и 0,1 моль/л $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$, прибавили 0,830 г KI . Рассчитать равновесные концентрации Hg^{2+} , HgCl_4^{2-} и HgI_4^{2-} в полученном растворе.

13. К 10 мл раствора 0,1 М $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ прибавили 0,581 г KF . Рассчитать равновесные концентрации Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и FeF_4^- в полученном растворе.

14. Для понижения концентрации $[\text{Hg}^{2+}]$ в растворе до 10^{-6} моль/л к раствору 0,1 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ прибавили KSCN . Рассчитать общую и равновесную концентрации KSCN (моль/л), если в растворе образуется преимущественно комплекс $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$.

15. Для понижения концентрации $[\text{Fe}^{3+}]$ до 10^{-6} моль/л к раствору 0,1 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ прибавили KF . Рассчитать общую и равновесную концентрации KF (моль/л), если в растворе образуется комплекс FeF_4^- .

16. Рассчитать общую и равновесную концентрации NH_3 (моль/л), которые нужно создать в растворе 0,1 М CuSO_4 , чтобы понизить концентрацию $[\text{Cu}^{2+}]$ до 10^{-6} моль/л за счет образования ионов $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

17. Рассчитать общую и равновесную концентрации NH_3 (моль/л), которые нужно создать в 0,1 М растворе AgNO_3 , чтобы понизить концентрацию $[\text{Ag}^+]$ до 10^{-6} моль/л за счет образования ионов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

18. Рассчитать общую и равновесную концентрации KI (моль/л), которые нужно создать в 0,1 М растворе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, чтобы понизить концентрацию $[\text{Cd}^{2+}]$ до 10^{-6} моль/л за счет образования ионов CdI_4^{2-} .

19. Какую массу NaOH прибавили к 10,0 мл 0,1 М ZnCl_2 до полного растворения гидроксида и образования ионов $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$?

20. После растворения 0,2698 г Al в 100 мл щелочного раствора pH оказался равным 12,5. Рассчитать равновесные концентрации Al^{3+} и $Al(OH)_4^-$ и общую концентрацию NaOH (моль/л).

21. Какой объем 5 М KI нужно прибавить к 10 мл 0,1 М $Hg(NO_3)_2$, чтобы понизить $[Hg^{2+}]$ до 10^{-26} моль/л за счет образования комплекса HgI_4^{2-} ?

22. Какую массу KI нужно прибавить к 5 мл раствора, содержащего 0,1 моль/л $K_2[CdCl_4]$ и 0,6 моль/л NaCl, чтобы 99,9% ионов $CdCl_4^{2-}$ превратить в CdI_4^{2-} ?

23. Вычислить равновесную концентрацию лиганда и растворимость (моль/л) осадка вследствие образования комплексов:

- 1) AgCl в 0,1 М $NH_3(Ag(NH_3)_2^+)$;
- 2) AgBr в 1 М $NH_3(Ag(NH_3)_2^+)$;
- 3) AgI в 1 М $NH_3(Ag(NH_3)_2^+)$;
- 4) AgI в 0,1 М $Na_2S_2O_3(Ag(S_2O_3)_2^{3-})$;
- 5) $Al(OH)_3$ в 1 М NaOH($Al(OH)_4^-$);
- 6) $Al(OH)_3$ в 1 М $NH_3(Al(OH)_4^-)$;
- 7) $Zn(OH)_2$ в 0,1 М NaOH($Zn(OH)_4^{2-}$);
- 8) $Cu(OH)_2$ в 0,1 М NaOH($Cu(OH)_4^{2-}$);
- 9) $Zn(OH)_2$ в 0,01 М $NH_3(Zn(NH_3)_4^{2+})$;
- 10) $Ni(OH)_2$ в 0,01 М $NH_3(Ni(NH_3)_4^{2+})$;
- 11) $Co(OH)_2$ в 0,1 М $NH_3(Co(NH_3)_4^{2+})$;
- 12) AgBr в 0,1 М $NH_4NO_3(Ag(NH_3)_2^+)$;
- 13) Ag_2SO_4 в 0,1 М $NH_3(Ag(NH_3)_2^+)$;
- 14) Ag_2CrO_4 в 1 М $NH_3(Ag(NH_3)_2^+)$;
- 15) $Ag_4[Fe(CN)_6]$ в 0,8 М $NH_3(Ag(NH_3)_2^+)$.

24. Смешали по 50 мл растворов 0,2 М $AgNO_3$ и 1 М NH_3 . Образуется ли осадок AgCl, если к этому раствору добавить 0,1 г NaCl?

25. Смешали по 100 мл растворов 0,2 М $AgNO_3$ и 1 М NH_3 . Образуется ли осадок AgBr, если к этому раствору добавить 0,2 г KBr?

26. Смешали по 5 мл растворов 0,2 М $AgNO_3$ и 1 М NH_3 . Образуется ли осадок AgI, если к этому раствору добавить 0,01 г KI?

27. Смешали по 50 мл растворов 0,2 М $AgNO_3$ и 1 М NH_3 . Образуется ли осадок $AgCrO_4$, если к этому раствору добавить 0,1 г K_2CrO_4 ?

28. Смешали по 50 мл 0,2 М $AgNO_3$ и 1 М NH_3 . Образуется ли осадок Ag_2O , если к этому раствору добавить 0,1 г NaOH?

29. Смешали по 80 мл растворов 0,2 М $AgNO_3$ и 1 М NH_3 . Образуется ли осадок Ag_3PO_4 , если к этому раствору добавить 0,1 г Na_3PO_4 ?

30. В растворе, содержащем 0,1 моль/л соли металла-комплексообразователя и 1,0 моль/л лиганда, создали концентрацию сульфид-иона $[S^{2-}] = 10^{-8}$ моль/л. Будут ли осаждаться соответствующие сульфиды:

Катион	Лиганд	Сульфид
1) Co^{2+}	NH_3	CoS
2) Cd^{2+}	CN	CdS
3) Zn^{2+}	NH_3	ZnS
4) Cu^{2+}	NH_3	CuS
5) Ag^+	$S_2O_3^{2-}$	Ag_2S

31. Смешали по 50 мл растворов 0,2 М $AgNO_3$ и 2 М NH_3 . Какой объем раствора осадителя: 1) 2 М KCl; 2) 0,01 М KBr; 3) 10^{-5} М KI следует прибавить к полученному раствору, чтобы началось образование осадка?

32. Вычислить общую концентрацию осадителя NaOH и равновесную концентрацию OH^- , обеспечивающую максимальную полноту осаждения $Pb(OH)_2$ в растворе 0,05 М $Pb(NO_3)_2$. Чему равна растворимость $S = [Pb^{2+}] + [Pb(OH)_3^-]$ моль/л гидроксида свинца в этом растворе?

33. Вычислить общую концентрацию KCl и равновесную концентрацию Cl^- , при которых обеспечивается максимальная полнота осаждения $PbCl_2$ из раствора 0,1 М $Pb(NO_3)_2$. Чему равна растворимость $S = [Pb^{2+}] + [PbCl_3^-]$ хлорида свинца в этом растворе?

34. Вычислить общую концентрацию KI и равновесную концентрацию I^- , при которых обеспечивается максимальная полнота осаждения AgI из раствора 0,05 М $AgNO_3$. Чему равна растворимость $S = [Ag^+] + [AgI_2^-]$ иодида серебра в этом растворе?

35. Вычислить общую и равновесную концентрации иодида, при которых обеспечивается минимальная растворимость BiI_3 в растворе 0,1 М $Bi(NO_3)_3$. Чему равна растворимость $S = [Bi^{3+}] + [BiI_4^-]$ иодида висмута в этом растворе?

36. Вычислить общую концентрацию $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и равновесную $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, при которых обеспечивается максимальная полнота осаждения MgC_2O_4 из раствора 0,2 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Чему равна растворимость $S = [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]$ оксалата магния в этом растворе?

37. Вычислить общую концентрацию KCl и равновесную Cl^- , при которых обеспечивается максимальная полнота осаждения AgCl из раствора 0,1 М AgNO_3 . Чему равна растворимость $S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-]$ хлорида серебра в этом растворе?

38. Вычислить общую концентрацию NaOH и равновесную OH^- , при которых обеспечивается максимальная полнота осаждения $\text{Zn}(\text{OH})_2$ из раствора 0,2 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Чему равна растворимость $S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$ гидроксида цинка в этом растворе?

39. Вычислить общую концентрацию NaOH и равновесную OH^- , при которых обеспечивается максимальная полнота осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора 0,2 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Чему равна растворимость $S = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ гидроксида алюминия в этом растворе?

Расчеты равновесий в растворах комплексных соединений с учетом ступенчатого комплексообразования

40. Вычислить равновесные концентрации частиц в растворе, полученном при растворении:

1) 2,7150 г HgCl_2 в 100 мл 0,2 М HCl ;

2) 0,3662 г CdI_2 в 10 мл 1 М KI ;

3) 0,5793 г Ag_2O в 50 мл 0,4 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

41. В 10 мл 2 М HCl растворили 0,1267 г FeCl_2 . Вычислить равновесные концентрации частиц в полученном растворе.

42. Вычислить равновесные концентрации частиц в растворе, содержащем:

1) 45,44 г HgI_2 и 33,2 г KI в 1 л раствора;

2) 0,02 моль/л $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ и 0,1 моль/л KNO_2 ;

3) 0,05 моль/л $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$;

4) 0,05 моль/л $\text{Mg}(\text{NO})_2$ и 0,2 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

43. Вычислить равновесные концентрации частиц в растворе, содержащем 0,01 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 1,0 моль/л NH_3 .

44. Вычислить растворимость (моль/л) малорастворимых соединений и равновесные концентрации частиц: 1) PbCl_2 в растворе 2 М HCl ; 2) AgCl в растворе 0,1 М HCl .

45. Вычислить растворимость (моль/л) малорастворимых соединений и равновесные концентрации частиц: 1) AgCl в 0,1 М NH_3 ; 2) AgBr в 0,1 М NH_3 ; 3) AgI в 0,1 М NH_3 .

46. Вычислить растворимость (моль/л) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в 0,01 М NH_3 и равновесные концентрации частиц в растворе.

ГЛАВА 4

Равновесия при протекании окислительно-восстановительных процессов

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Написать уравнение Нернста. Пояснить физический смысл величин, входящих в это уравнение.

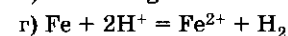
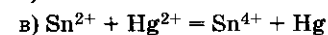
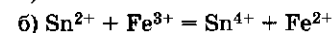
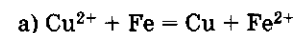
2. Как влияют на окислительно-восстановительный потенциал температура, кислотность раствора, концентрация окисленной и восстановленной форм?

3. Написать уравнение Нернста для окислительно-восстановительного потенциала пары: а) $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$; б) $2\text{H}^+/\text{H}_2$; в) $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$. Как зависит потенциал от pH раствора?

4. Написать уравнение Нернста для окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Как он изменится при добавлении в раствор ионов F^- , OH^- ?

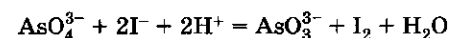
5. Как изменится потенциал серебряного электрода, если к раствору AgNO_3 добавить водный раствор: а) аммиака; б) KI ?

6. Определить направление реакции при стандартных условиях:



7. Какие из следующих металлов (Cd , Sn , Sb , Al , Ag) способны восстанавливать ионы H^+ в H_2 ?

8. Определить направление реакции по значению окислительно-восстановительного потенциала:



а) при pH 0; б) при pH 7.

9. Какими способами можно увеличить или уменьшить значение потенциала окислительно-восстановительной пары?

10. При каком значении pH: pH 2 или pH 5 потенциал окислительно-восстановительной пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ больше?

11. Установить, какое из соединений является наиболее сильным окислителем при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л и одинаковой молярной концентрации: а) KBrO_3 ; б) KMnO_4 ; в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

12. Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определить, какие анионы — Cl^- , Br^- или I^- — будут окисляться действием NO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- в кислой среде.

13. Можно ли действием PbO_2 в кислой среде окислить: а) I^- до I_2 ; б) Mn^{2+} до MnO_4^- ; в) Cl^- до Cl_2 ; г) NO_2^- до NO_3^- ?

14. Можно ли действием нитрита натрия в кислой среде восстановить: а) MnO_4^- до Mn^{2+} ; б) Zn^{2+} до Zn ; в) ClO_3^- до Cl^- ; г) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до Cr^{3+} ?

15. Привести примеры реакций, в которых H_2O_2 является: а) окислителем; б) восстановителем.

16. Вывести уравнение для расчета константы равновесия окислительно-восстановительной реакции.

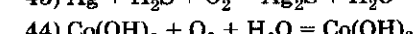
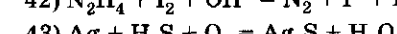
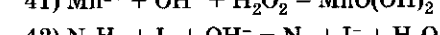
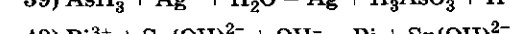
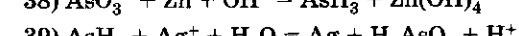
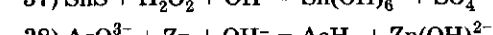
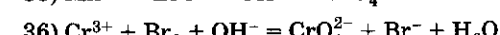
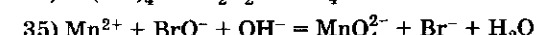
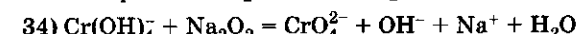
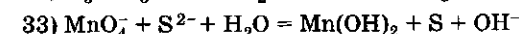
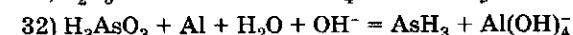
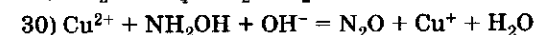
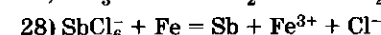
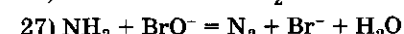
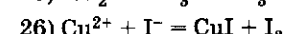
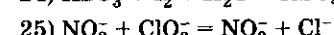
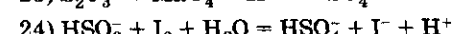
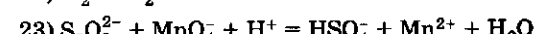
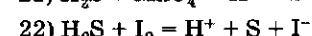
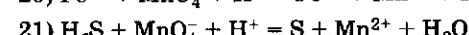
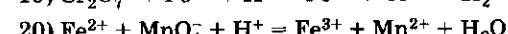
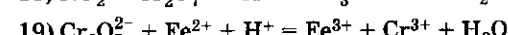
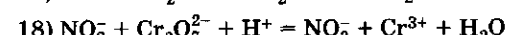
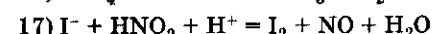
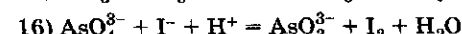
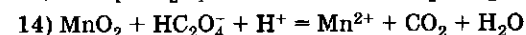
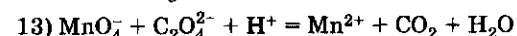
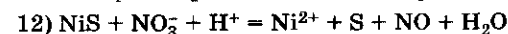
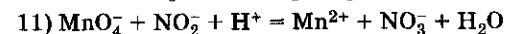
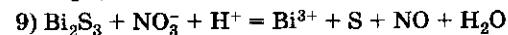
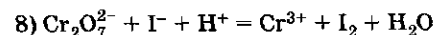
17. От каких факторов (температура, концентрация, кислотность, ионная сила) и как зависит константа равновесия окислительно-восстановительной реакции?

18. Почему ртуть не растворяется в H_2SO_4 , но растворяется в HI с выделением водорода?

19. Привести примеры использования реакций окисления—восстановления в качественном анализе для: а) открытия ионов; б) разделения ионов; в) растворения твердых соединений.

20. Подобрать коэффициенты в следующих уравнениях реакций:

- 1) $\text{Br}^- + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ = \text{Br}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Cr}^{3+} + \text{NaBiO}_3 + \text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Bi}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$
- 4) $\text{Br}^- + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ = \text{Br}_2 + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + \text{H}^+ = \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$



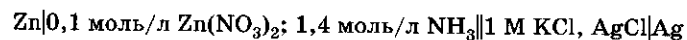
- 45) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HCl}$
 46) $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
 47) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ag}_2\text{O} = \text{O}_2 + \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$
 48) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8 + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
 49) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ = (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
 50) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 = \text{C}_6\text{HBr}_3(\text{OH})_2 + \text{HBr}$
 51) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 + \text{OH}^- = \text{CHI}_3 + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$
 52) $\text{CH}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{OH}^- = \text{HCOO}^- + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$
 53) $\text{H}_8\text{C}_3\text{O}_3 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

21. Написать уравнения реакций и подобрать коэффициенты:

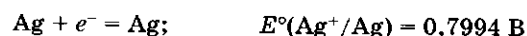
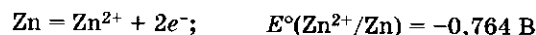
- 1) $\text{CuS} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ =$
- 2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ =$
- 3) $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- =$
- 4) $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- =$
- 5) $\text{Mn}^{2+} + \text{NaBiO}_3 + \text{H}^+ =$
- 6) $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ =$
- 7) $\text{HgS} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ =$
- 8) $\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ =$
- 9) $\text{HgCl}_4^{2-} + \text{Cu} =$
- 10) $\text{Co}^{2+} + \text{NO}_2^- + \text{K}^+ + \text{H}^+ =$
- 11) $\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ =$
- 12) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} =$
- 13) $\text{NO}_2^- + \text{I}^- + \text{H}^+ =$
- 14) $\text{Ag}^+ + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}^- =$

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. Вычислить ЭДС гальванического элемента:



Решение На электродах протекают следующие реакции:

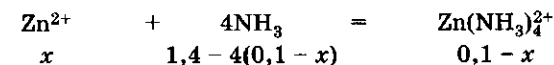


Окислительно-восстановительные потенциалы электродов вычисляем по уравнениям:

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}];$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0,059}{1} \lg [\text{Ag}^+].$$

При избытке аммиака протекает процесс комплексообразования, характеризующийся константой β ($\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$):



Так как $x \ll 0,1$, то $0,1 - x \approx 0,1$.

Равновесную концентрацию ионов цинка рассчитаем по уравнению

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}) \cdot [\text{NH}_3]^4} = \frac{0,1}{1 \cdot 10^9 \cdot (1,4 - 4 \cdot 0,1)^4} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л};$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,764 + \frac{0,059}{2} \lg 1 \cdot 10^{-10} = -1,059 \text{ В}.$$

Равновесная концентрация ионов серебра, найденная как растворимость AgCl в 1 М KCl *, составит:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1} = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л};$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7994 + 0,059 \lg 1,78 \cdot 10^{-10} = 0,224 \text{ В}.$$

ЭДС гальванического элемента рассчитаем как разность окислительно-восстановительных потенциалов электродов:

$$\text{ЭДС} = 0,224 - (-1,059) = 1,283 \text{ В}.$$

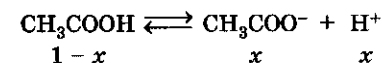
ПРИМЕР 2. Вычислить потенциал водородного электрода, помещенного в 1 М раствор уксусной кислоты.

Решение. Окислительно-восстановительный потенциал водородного электрода определяется уравнением

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,059 \lg [\text{H}^+];$$

$$E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.$$

Равновесную концентрацию ионов водорода в растворе уксусной кислоты



рассчитываем как

$$x = [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4,17 \cdot 10^{-3}.$$

Подставляем найденную концентрацию ионов водорода в уравнение окислительно-восстановительного потенциала:

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 + 0,059 \lg 4,17 \cdot 10^{-3} = -0,14 \text{ В}.$$

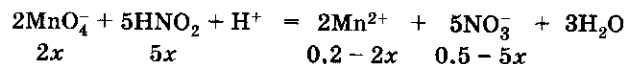
* Расчет равновесной концентрации серебра проведен без учета реакций комплексообразования.

ПРИМЕР 3. Вычислить равновесные концентрации MnO_4^- , Mn^{2+} , HNO_2 , NO_3^- в растворе, полученном смешением равных объемов 0,4 М KMnO_4 и 1 М HNO_2 при $\text{pH} = 0$.

Решение. Концентрации растворов после смешения равны:

$$c(\text{KMnO}_4) = 0,2 \text{ моль/л}; \quad c(\text{HNO}_2) = 0,5 \text{ моль/л}.$$

Запишем уравнение реакции между KMnO_4 и HNO_2 :



Константа равновесия этого процесса

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{NO}_3^-]^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{HNO}_2]^5 [\text{H}^+]}$$

Найдем числовое значение константы по уравнению

$$\lg K = \frac{[E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2)] \cdot n}{0,059} = \frac{(1,51 - 0,94) \cdot 2 \cdot 5}{0,059} = 96,61;$$

$$K = 4,07 \cdot 10^{96}.$$

Обозначим равновесные концентрации участников реакции:

$$[\text{MnO}_4^-] = 2x; \quad [\text{HNO}_2] = 5x; \quad [\text{Mn}^{2+}] = 0,2 - 2x; \quad [\text{NO}_3^-] = 0,5 - 5x.$$

Подставим эти значения в выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{(0,2 - 2x)^2 \cdot (0,5 - 5x)^5}{(2x)^2 \cdot (5x)^5 \cdot 1} = 4,07 \cdot 10^{96}.$$

Так как $2x < 0,2$, а $5x < 0,5$, то можно записать:

$$4,07 \cdot 10^{96} = \frac{(0,2)^2 \cdot (0,5)^5}{(2x)^2 \cdot (5x)^5} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{12 \cdot 500 \cdot x^7};$$

$$x = \sqrt[7]{\frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{12 \cdot 500 \cdot 4,07 \cdot 10^{96}}} = 1,58 \cdot 10^{-15}.$$

Отсюда:

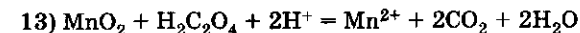
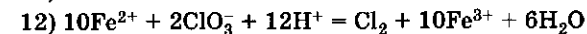
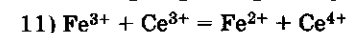
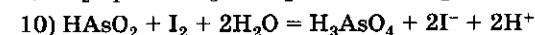
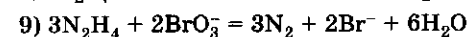
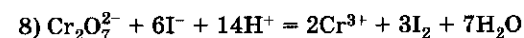
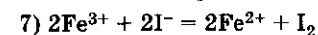
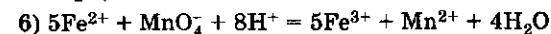
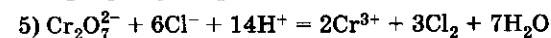
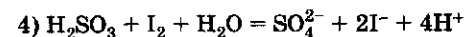
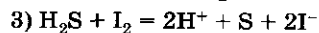
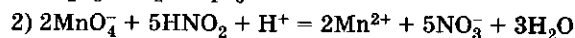
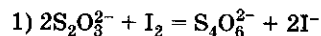
$$[\text{MnO}_4^-] = 2 \cdot 1,58 \cdot 10^{-15} = 3,16 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л};$$

$$[\text{HNO}_2] = 5 \cdot 1,58 \cdot 10^{-15} = 7,90 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Mn}^{2+}] \approx 0,2 \text{ моль/л}; \quad [\text{NO}_3^-] \approx 0,5 \text{ моль/л}.$$

ЗАДАЧИ

1. Вычислить константы равновесия окислительно-восстановительных реакций:



2. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем:

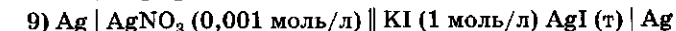
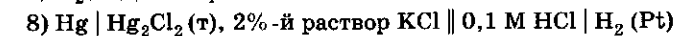
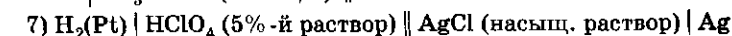
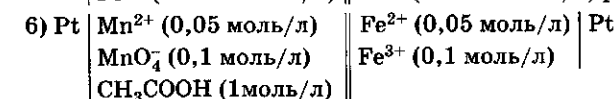
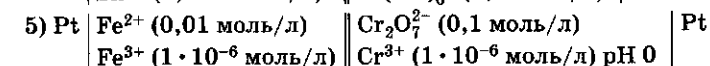
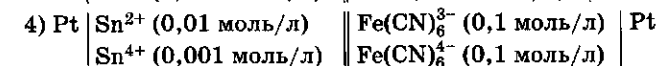
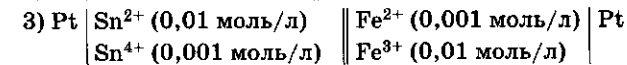
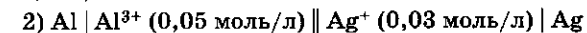
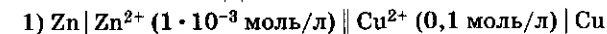
$$1) [\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ моль/л}, [\text{Mn}^{2+}] = 0,1 \text{ моль/л}, [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$2) [\text{MnO}_4^-] = 0,2 \text{ моль/л}, [\text{Mn}^{2+}] = 0,1 \text{ моль/л}, \text{pH } 5;$$

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

$$4) 0,1 \text{ М } \text{KMnO}_4, 0,01 \text{ М } \text{NaOH} \text{ и } \text{MnO}_2 (\text{т}).$$

3. Вычислить ЭДС гальванического элемента:



4. Вычислить потенциал никелевого электрода в растворе, содержащем 0,1 моль/л NiCl_2 и 2,6 моль/л NH_3 .

5. Вычислить потенциал серебряного электрода в растворе, содержащем 0,1 моль/л AgNO_3 и 1 моль/л KCN .

6. Вычислить потенциал кадмиевого электрода в растворе, содержащем 0,2 моль/л CdCl_2 и 1,8 моль/л NH_3 .

7. Вычислить потенциал ртутного электрода в растворе, содержащем 0,05 моль/л $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 1,2 моль/л NaCl .

8. Вычислить потенциал серебряного электрода в растворе, содержащем 17 г/л AgNO_3 и 1,2 моль/л NH_3 .

9. Вычислить потенциал никелевого электрода в 5%-м растворе NH_3 , 1 л которого содержит 18,3 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

10. Вычислить потенциал системы $\text{Cu}(\text{т}) = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ в растворе, содержащем 0,1 моль/л CuSO_4 и 2 моль/л аммиака.

11. Вычислить потенциал серебряного электрода в системе, содержащей насыщенный раствор AgCl и 1 М KCl .

12. Вычислить потенциал свинцового электрода в системе, содержащей $\text{PbBr}_2(\text{т})$ и 0,5 г/л NaBr .

13. Вычислить потенциал кадмиевого электрода в системе, содержащей $\text{CdCO}_3(\text{т})$ и 56 г/л Na_2CO_3 .

14. Рассчитать потенциал свинцового электрода в системе, содержащей насыщенный раствор PbCl_2 и 10%-й раствор KCl .

15. Вычислить потенциал серебряного электрода в системе, содержащей $\text{AgBr}(\text{т})$ и 0,2 М KBr .

16. Определить произведение растворимости AgBr , если ЭДС гальванического элемента $\text{Ag} | \text{AgBr}(\text{нас}) || 0,05 \text{ М } \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$ равна 0,292 В.

17. Определить произведение растворимости AgI , если потенциал системы $\text{Ag} | \text{AgI}(\text{нас}), 1 \text{ М } \text{KI}$ равен -0,151 В.

18. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, 1 л которого содержит 5,61 г KOH .

19. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, в 1 л которого содержится 0,65 г KCN .

20. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, 1 л которого содержит 10,7 г NH_4Cl и 0,1 моль NH_3 .

21. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 10 мл 1 М HCl и 40 мл 0,25 М KOH .

22. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 М HClO_4 и 20 мл 0,3 М NaOH .

23. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 50 мл 1 М HCl и 50 мл 0,5 М NaOH .

24. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 10 мл 0,3 М HCl и 20 мл 0,3 М KOH .

25. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 250 мл 0,4 М HCl и 250 мл 0,4 М KCN .

26. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 100 мл 0,2 М HCN и 100 мл 0,2 М KCN .

27. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, содержащем 0,1 моль/л Na_2CO_3 .

28. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 43 мл H_2O , 2 мл 0,25 М HCl и 5 мл 0,1 М NH_3 .

29. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, 1 л которого содержит 0,5 моль CH_3COOH и 0,5 моль $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

30. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, 200 мл которого содержат 1,2 г CH_3COOH и 3,3 г CH_3COONa .

31. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 20 мл 0,5 М HCl и 30 мл 0,6 М NH_3 .

32. Вычислить равновесные концентрации ионов MnO_4^- , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} в растворе, полученном смешением равных объемов 0,2 М KMnO_4 и 0,2 М FeSO_4 при pH 1.

33. В 1 л раствора, содержащего 0,1 М H_2O_2 и 1 М HCl , растворили 33,2 г KI . Вычислить равновесные концентрации H_2O_2 , I^- , I_2 .

34. Вычислить равновесные концентрации ионов Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и H_2O_2 в растворе, содержащем 0,2 М CrCl_3 и 0,3 М H_2O_2 при pH 1.

35. Рассчитать равновесные концентрации ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , I^- , I_2 в растворе, полученном растворением 16,6 г KI и 16,22 г FeCl_3 в 1 л 1 М хлороводородной кислоты.

36. К раствору 0,2 М MnSO_4 прибавили избыток NaBiO_3 при pH 0. Вычислить равновесные концентрации ионов Mn^{2+} , MnO_4^- , Bi^{3+} .

37. Рассчитать равновесные концентрации HNO_2 , NO_3^- , ClO_3^- и Cl_2 в растворе, содержащем 0,05 М HNO_2 и 0,02 М KClO_3 при pH 1.

38. Вычислить равновесные концентрации ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в растворе, полученном смешением равных объемов 0,12 М FeSO_4 и 0,02 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при pH 1.

39. Вычислить равновесные концентрации ионов MnO_4^- , Mn^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SO_4^{2-} в растворе, полученном растворением 3,02 г MnSO_4 в 1 л 0,05 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при pH 2.

40. Вычислить равновесные концентрации ионов Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, I^- , I_2 в растворе, полученном растворением 29,4 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 99,6 г/л KI при pH 1.

41. Рассчитать растворимость (моль/л) CuS в 2 М HNO_3 .

42. Какая масса $\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворится в 5 мл 0,3 М H_2O_2 при pH 14? Какова равновесная концентрация HO_2^- в растворе?

43. Какая масса пиролюзита MnO_2 растворится в 50 мл 1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при pH 1? Рассчитать равновесную концентрацию $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в растворе.

ГЛАВА 5

Влияние ионной силы на равновесия в растворах электролитов

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Что называют ионной силой раствора? Вычислить ионную силу: а) 0,1 М HCl ; б) 0,5 М HCl ; в) 1,0 М HNO_3 ; г) 0,05 М NaOH ; д) 0,1 М CaCl_2 ; е) 0,5 М MgSO_4 ; ж) 1,0 М Na_2SO_4 ; з) 0,3 М AlCl_3 ; и) 0,5 М ScBr_3 ; к) 0,1 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

2. Что называют активностью и коэффициентом активности? Как связаны они между собой?

3. Привести уравнение предельного закона Дебая для коэффициента активности и уравнение Дэвиса.

4. Что называют солевым эффектом? С чем он связан?

5. Какое действие оказывает «индифферентный» электролит на растворимость малорастворимых солей?

6. Чем объясняется увеличение силы слабых кислот в присутствии «индифферентных» электролитов?

7. Как влияет увеличение ионной силы на устойчивость комплексных соединений?

8. Привести соотношение между концентрационной и термодинамической константами: а) устойчивости комплексных соединений; б) диссоциации слабых кислот.

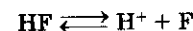
9. В какую сторону изменится pH 0,1 М CH_3COOH при введении 0,1 моль NaCl ?

10. В какую сторону изменится pH 0,1 М NH_3 при введении 0,1 моль KCl ?

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. С учетом коэффициентов активности рассчитать степень диссоциации и pH: 1) 0,1 М HF ; 2) 0,1 М HF в присутствии 0,5 М NaClO_4 .

Решение 1) Ионная сила раствора создается за счет диссоциации HF и H_2O :



Находим приближенно концентрацию ионов H^+ при диссоциации HF :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HF}} c_{\text{HF}}} = \sqrt{6,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 0,825 \cdot 10^{-2} = 8,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, ионная сила раствора приближенно равна

$$I = \frac{1}{2} \sum c z^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{H}^+} z_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{F}^-} z_{\text{F}^-}^2) = \frac{1}{2} (8,25 \cdot 10^{-3} \cdot 1 + 8,25 \cdot 10^{-3} \cdot 1) = 8,25 \cdot 10^{-3}.$$

(Вклад в ионную силу за счет диссоциации воды пренебрежимо мал.)

Находим константу диссоциации HF при этом значении ионной силы по уравнению Дэвис:

$$\text{p}K = \text{p}K^\circ - \Delta z^2 \cdot 0,5 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2 \cdot I \right),$$

где $\Delta z^2 = \sum n z_{\text{продуктов реакции}}^2 - \sum m z_{\text{исходных веществ}}^2$; n, m — стехиометрические коэффициенты; z — заряд иона.

В данном случае

$$\Delta z^2 = z_{\text{H}^+}^2 + z_{\text{F}^-}^2 - z_{\text{HF}}^2 = 1 + 1 - 0 = 2.$$

Подставив числовые значения в ранее написанное уравнение, получаем:

$$\text{p}K_{\text{HF}} = 3,17 - 2 \cdot 0,5 \left(\frac{\sqrt{8,25 \cdot 10^{-3}}}{1 + \sqrt{8,25 \cdot 10^{-3}}} - 0,2 \cdot 8,25 \cdot 10^{-3} \right) = 3,09,$$

$$K_{\text{HF}} = 8,12 \cdot 10^{-4}.$$

С помощью этой константы рассчитываем более точно концентрацию ионов H^+ :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{8,12 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 0,90 \cdot 10^{-2} = 9,0 \cdot 10^{-3}.$$

Следовательно, более точно $I = 0,009$. Константа диссоциации HF при $I = 0,009$ равна

$$\text{p}K = 3,17 - 2 \cdot 0,5 \left(\frac{\sqrt{9 \cdot 10^{-3}}}{1 + \sqrt{9 \cdot 10^{-3}}} - 0,2 \cdot 9 \cdot 10^{-3} \right) = 3,08.$$

Эта величина только на 0,01 логарифмической единицы отличается от значения, полученного в предыдущем приближении, поэтому для расчета степени диссоциации α и pH оставляем $K_{\text{HF}} = 8,12 \cdot 10^{-4}$. В соответствии с этой константой $[\text{H}^+] = 9,0 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, $\text{pH} = 2,05$. Отсюда

$$\alpha = \frac{9,0 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 9,0 \cdot 10^{-2}, \text{ или } 9,0\%.$$

2) Ионная сила раствора создается за счет диссоциации HF и за счет полностью диссоциированного NaClO_4 :

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{ClO}_4^-} z_{\text{ClO}_4^-}^2 + c_{\text{H}^+} z_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{F}^-} z_{\text{F}^-}^2) = \frac{1}{2} (0,5 \cdot 1 + 0,5 \cdot 1 + 8,25 \cdot 10^{-3} \cdot 1 + 8,25 \cdot 10^{-3} \cdot 1) = 0,51.$$

Константа диссоциации HF при $I = 0,51$ равна

$$\text{p}K_{\text{HF}} = 3,17 - \frac{\sqrt{0,51}}{1 + \sqrt{0,51}} + 0,2 \cdot 0,51 = 2,85, \quad K = 1,4 \cdot 10^{-3}.$$

Концентрацию ионов H^+ рассчитываем по формуле

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HF}} c_{\text{HF}}};$$

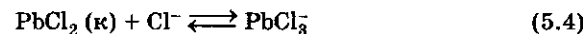
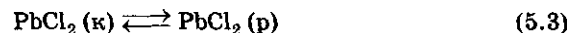
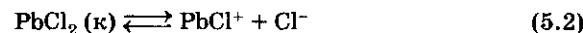
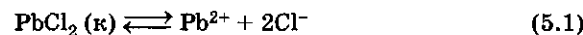
$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 1,19 \cdot 10^{-2}, \quad \text{pH} = 1,92.$$

Степень диссоциации

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{HF}}} = \frac{1,19 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 0,119, \text{ или } 11,9\%.$$

ПРИМЕР 2. По значениям ПР и констант устойчивости хлоридных комплексов свинца рассчитать растворимость PbCl_2 в 0,6 М KCl.

Решение. В насыщенном растворе PbCl_2 существуют следующие равновесия:



При этом

$$K_1^\circ = \text{ПР}^\circ_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 = \text{ПР}_{\text{PbCl}_2} \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 = 1,6 \cdot 10^{-5},$$

$$K_2^\circ = [\text{PbCl}^+][\text{Cl}^-] \gamma_{\text{PbCl}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} = \text{ПР}^\circ_{\text{PbCl}_2} \beta^\circ_{\text{PbCl}^+} = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 41,7 = 6,66 \cdot 10^{-4},$$

$$K_3^\circ = [\text{PbCl}_2] \gamma_{\text{PbCl}_2} = \text{ПР}^\circ_{\text{PbCl}_2} \beta^\circ_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 2,76 \cdot 10^2 = 4,32 \cdot 10^{-3},$$

$$K_4^\circ = \frac{[\text{PbCl}_3^-]}{[\text{Cl}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{PbCl}_3^-}}{\gamma_{\text{Cl}^-}} = \text{ПР}^\circ_{\text{PbCl}_2} \beta^\circ_{\text{PbCl}_3^-} = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 1,1 \cdot 10^2 = 1,76 \cdot 10^{-3}.$$

В первом приближении принимаем, что ионная сила определяется только хлоридом калия ($I = 0,6$), и рассчитываем константы равновесия при этом значении ионной силы. В реакции (5.1)

$$\Delta z^2 = 2z_{\text{Cl}^-}^2 + z_{\text{Pb}^{2+}}^2 - z_{\text{PbCl}_2}^2 = 2 + 4 - 0 = 6;$$

$$\text{pPR} = \text{pPR}^\circ - \Delta z^2 \cdot 0,5 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right) = 4,80 - 6 \cdot 0,5 \left(\frac{\sqrt{0,6}}{1 + \sqrt{0,6}} - 0,2 \cdot 0,6 \right) = 3,85;$$

тогда $\text{PR} = 1,4 \cdot 10^{-4}$.

В реакции (5.2)

$$\Delta z^2 = z_{\text{PbCl}^+}^2 + z_{\text{Cl}^-}^2 - z_{\text{PbCl}_2}^2 = 1 + 1 - 0 = 2;$$

$$-\lg K_2 = 3,18 - 2 \cdot 0,5 \left(\frac{\sqrt{0,6}}{1 + \sqrt{0,6}} - 0,2 \cdot 0,6 \right) = 2,86;$$

$$K_2 = 1,4 \cdot 10^{-3}; \quad \lg K_3 = \lg K_3^\circ; \quad \lg K_4 = \lg K_4^\circ \text{ (так как } \Delta z^2 = 0).$$

Растворимость PbCl_2 равна общей концентрации свинца в растворе:

$$S_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] + [\text{PbCl}_2] + [\text{PbCl}_3^-] = \frac{\text{ПР}_{\text{PbCl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} + \frac{K_2}{[\text{Cl}^-]} + K_3 + K_4 [\text{Cl}^-]. \quad (5.5)$$

Подставляем в уравнение (5.5) значения констант и $[\text{Cl}^-] = 0,6$:

$$S_{\text{PbCl}_2} = \frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{(0,6)^2} + \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{0,6} + 4,32 \cdot 10^{-3} + 1,76 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 = 3,89 \cdot 10^{-4} + 2,33 \cdot 10^{-3} + 5,37 \cdot 10^{-3} = 8,09 \cdot 10^{-3}.$$

Рассчитываем более точно равновесную концентрацию хлорид-иона:

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{KCl}} + 2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] - [\text{PbCl}_3^-];$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,60 + 2 \cdot 3,89 \cdot 10^{-4} + 2,33 \cdot 10^{-3} - 1,05 \cdot 10^{-3} = 0,602.$$

Это значение незначительно отличается от использованного для расчета растворимости, следовательно, нового приближения можно не делать. Более точно ионную силу находим суммированием:

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-}^2 + c_{\text{Pb}^{2+}} z_{\text{Pb}^{2+}}^2 + c_{\text{PbCl}^+} z_{\text{PbCl}^+}^2 + c_{\text{PbCl}_2} z_{\text{PbCl}_2}^2) = \frac{1}{2} (0,6 \cdot 1 + 0,602 \cdot 1 + 4 \cdot 10^{-4} + 2,33 \cdot 10^{-3} \cdot 1 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot 1) = 0,606.$$

Полученное значение ионной силы практически совпадает с заданным при расчете констант равновесия, следовательно, необходимость в новом приближении отпадает.

ЗАДАЧИ

1. С учетом коэффициентов активности рассчитать степень диссоциации и pH растворов: 1) 0,1 М HF; 2) 10^{-3} М HCl; 3) 0,2 М H_2SO_4 ; 4) 0,1 М H_3PO_4 ; 5) 0,1 М CH_3COOH ; 6) 0,1 М HCOOH; 7) 0,1 М H_2S .

2*. Учитывая солевой эффект, рассчитать pH растворов: 1) 0,1 М LiCl; 2) 0,3 М NaBr; 3) 0,7 М KI; 4) 0,1 М CaBr_2 ; 5) 0,05 М MgCl_2 ; 6) 0,2 М SrCl_2 ; 7) 0,1 М MgSO_4 .

3*. Рассчитать степень диссоциации и pH 0,1 М CH_3COOH в присутствии 1) 0,1 М NaCl; 2) 0,8 М NaCl; 3) 0,05 М CaCl_2 ; 4) 0,2 М CaCl_2 ; 5) 0,05 М AlCl_3 ; 6) 0,1 М AlCl_3 ; 7) 0,02 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

4. Рассчитать pH ацетатного буферного раствора, содержащего уксусную кислоту и ацетат натрия одинаковой концентрации: 1) 0,1 М; 2) 0,5 М; 3) 1,0 М.

5. Рассчитать pH аммонийного буферного раствора, содержащего хлорид аммония и аммиак одинаковой концентрации: 1) 0,1 М; 2) 0,5 М; 3) 1,0 М.

6*. Рассчитать pH ацетатного буферного раствора, содержащего 0,5 М CH_3COOH , 0,1 М CH_3COONa и 0,5 М NaCl.

7*. Рассчитать pH аммонийного буферного раствора, содержащего 0,5 М NH_3 , 0,1 М NH_4Cl и 0,5 М KCl.

8. По значению ПР рассчитать растворимость KClO_4 с учетом коэффициентов активности.

9*. По значению ПР рассчитать растворимость BaSO_4 в присутствии: 1) 0,1 М LiCl; 2) 0,5 М NaBr; 3) 0,1 М HCl; 4) 0,2 М MgCl_2 ; 5) 0,2 М MgSO_4 ; 6) 0,2 М K_2SO_4 .

10. По значению ПР и констант устойчивости хлоридных комплексов свинца рассчитать растворимость PbCl_2 в присутствии: 1) 0,2 М NaCl; 2) 0,25 М CaCl_2 .

11. По значению ПР и констант устойчивости иодидных комплексов свинца рассчитать растворимость PbI_2 в 0,1 М LiI.

* В задачах, обозначенных звездочкой, все соли считать диссоциированными нацело.

часть 2

Количественный анализ

Настоящий раздел содержит задачи по так называемым классическим методам количественного анализа — гравиметрическому (весовому) и титриметрическому (объемным). В этом разделе приведены задачи, в которых точка эквивалентности фиксируется при помощи индикаторов (т. е. по изменению цвета раствора или выпадению осадка).

глава 6

Гравиметрический анализ

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. В чем заключается сущность гравиметрического анализа по методу отгонки? Привести примеры.

2. На чем основан количественный элементный анализ органических соединений на содержание водорода и углерода?

3. В чем состоит гравиметрический способ определения кристаллизационной воды в кристаллогидратах? Какие он имеет ограничения?

4. Что является формой осаждения и какие требования к ней предъявляются?

5. Назвать наиболее пригодную форму осаждения при определении: а) кальция; б) бария; в) свинца; г) железа; д) магния; е) меди; ж) кадмия; з) висмута; и) цинка; к) кремния; л) калия; м) натрия; н) сульфат-иона; о) фосфат-иона.

6. Какое соединение наиболеегодно в качестве формы осаждения: а) оксихинолинат алюминия или $\text{Al}(\text{OH})_3$; б) диметилглиоксимат никеля или $\text{Ni}(\text{OH})_2$; в) оксихинолинат магния или MgNH_4PO_4 ; г) α -нитрозо- β -нафтолинат кобальта или CoS ; д) купферонат железа или $\text{Fe}(\text{OH})_3$; е) купферонат титана или $\text{Ti}(\text{OH})_4$?

7. Что такое гравиметрическая форма и какие требования к ней предъявляются?

8. Какие соединения используют в качестве гравиметрической формы при определении: а) кальция; б) бария; в) свинца; г) железа; д) магния; е) меди; ж) кадмия; з) висмута; и) цинка; к) кремния; л) калия; м) натрия; н) сульфат-иона; о) фосфат-иона?

9. Как влияют на полноту осаждения: а) температура раствора; б) количество осадителя; в) присутствие посторонних электролитов?

10. Как зависит: а) растворимость MgNH_4PO_4 от концентрации Mg^{2+} ; б) растворимость MgC_2O_4 от концентрации $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; в) растворимость диметилглиоксимата никеля $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ от концентрации H^+ ? Какими химическими реакциями объясняются эти зависимости?

11. Какую цель преследуют, употребляя при осаждении избыток осадителя? Почему нельзя брать слишком большой избыток?

12. Что такое относительное пересыщение? Как оно связано с числом центров кристаллизации, скоростью кристаллизации, размером кристаллов?

13. Охарактеризовать условия гомогенного осаждения, при которых генерируется осадитель за счет взаимодействия с водой: а) мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ при осаждении железа; б) диметилсульфата $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ при осаждении бария; в) тиаацетамида $\text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}_2$



при осаждении кадмия; г) триметилфосфата $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ при осаждении цинка; д) этилоксалата $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ при осаждении кальция; е) трихлоруксусной кислоты Cl_3CCOOH (в щелочной среде) при осаждении бария; ж) 8-ацетоксинолина до 8-оксинолина при осаждении алюминия. Написать уравнения соответствующих химических реакций.

14. Какие процессы происходят при настаивании растворов и созревании кристаллических осадков?

15. Почему осаждение сульфата бария производится: а) из разбавленных растворов; б) в кислой среде; в) при нагревании растворов; г) в присутствии солей аммония?

16. Будет ли результат определения сульфата по обычной гравиметрической методике завышен, занижен или правилен в перечисленных случаях: а) в маточном растворе присутствовало избыточное количество кислоты; б) при осаждении BaSO_4 в растворе присутствовал избыток нитрат-ионов; в) в анализируемом

растворе присутствовали ионы железа; г) при сжигании фильтра с осадком BaSO_4 температура прокаливания была слишком высока (выше 1000°C)?

17. Что такое соосаждение? Какие физико-химические процессы являются причиной соосаждения?

18. В чем сущность соосаждения с коллектором? Привести примеры.

19. Как влияют на чистоту осадка: а) присутствие в растворе солей аммония; б) температура раствора; в) скорость осаждения; г) концентрация осадителя?

20. Что такое адсорбция? Указать факторы, влияющие на адсорбцию ионным кристаллом. Что такое обменная адсорбция? Привести примеры.

21. Какие аналитические приемы применяются для уменьшения адсорбции и какие — для уменьшения окклюзии?

22. Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка в начале осаждения: а) BaCl_2 раствором Na_2SO_4 ; б) Na_2SO_4 раствором BaCl_2 ; в) CaCl_2 раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; г) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; д) NaCl раствором AgNO_3 ?

23. Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка при добавлении избытка осадителя после осаждения: а) BaCl_2 раствором Na_2SO_4 ; б) Na_2SO_4 раствором BaCl_2 ; в) CaCl_2 раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; г) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; д) NaCl раствором AgNO_3 ?

24. Какую соль бария — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaBr_2 , BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ — целесообразно использовать в качестве осадителя для получения наиболее чистого осадка BaSO_4 ? Объяснить почему.

25. Каковы условия осаждения аморфных осадков? Почему осаждение их проводят из концентрированных растворов?

26. Будет ли результат определения железа по методике — осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и взвешивание Fe_2O_3 — завышен, занижен или правилен в перечисленных случаях: а) осаждение вели из разбавленных растворов при комнатной температуре; б) осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ оставили настаиваться с маточным раствором; в) в растворе присутствовали фторид-ионы F^- ; г) в растворе присутствовали ионы Al^{3+} ; д) осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ промыли чистой водой вместо раствора, содержащего соль аммония и аммиак?

27. Как влияют количество промывной жидкости и кратность промывания на эффективность промывания?

28. В чем сущность метода декантации? С какой целью используют промывание этим методом?

29. Какие растворы используют в качестве промывной жидкости при гравиметрических определениях? Привести примеры.

30. Какие условия необходимо создавать для коагуляции коллоидных растворов? К каким ошибкам гравиметрического определения может привести образование коллоидных растворов? Привести примеры.

31. Что такое пептизация осадка? Как предотвратить пептизацию осадков ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, AgCl) при их промывании?

32. В каком случае потери при промывании осадка CaC_2O_4 : а) 100 мл воды; б) 100 мл 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; в) 500 мл воды будут наибольшими и в каком — наименьшими?

33. Что такое фактор пересчета (гравиметрический фактор) и каков его физический смысл?

34. Вычислить интервал значений pH раствора, в котором обеспечивается количественное разделение в виде гидроксидов: а) Fe^{3+} от Mg^{2+} ; б) Al^{3+} от Mg^{2+} ; в) Ni^{2+} от Mg^{2+} ; г) Fe^{3+} от Ca^{2+} ; д) Al^{3+} от Ca^{2+} .

35. Привести примеры разделения ионов за счет комплексообразования в гравиметрическом анализе.

36. Назвать наиболее распространенные органические реактивы, которые используются в гравиметрическом анализе. Какими достоинствами обладают органические реактивы?

37. Привести примеры разделения ионов путем регулирования pH раствора: а) в виде гидроксидов; б) в виде оксихинолина; в) в виде сульфидов.

38. Как проводится гравиметрическое определение: а) SiO_2 в силикатах; б) Fe в рудах; в) P_2O_5 в удобрениях; г) S в колчедане; д) Cu в бронзе; е) Pb в латуни; ж) CaO в цементе; з) MgO в керамических материалах? Указать форму осаждения и гравиметрическую форму для этих определений.

39. Как проводится определение функциональных групп в органических соединениях гравиметрическим методом: а) карбонильной (RCHO); б) ароматической карбонильной (ArCHO); в) метокси- и этокси группы (ROCH_3 , RCOOCH_3 , ROC_2H_5); г) ароматической нитро группы (ArNO_2); д) азогруппы ($\text{RN}=\text{NR}'$); е) фосфатной ($\text{ROPO}(\text{OH})_2$); ж) сульфогруппы (RNHSO_3H); з) сульфиновой (ROSO_2H)? Напишите основные уравнения реакций.

40. Указать преимущества и недостатки гравиметрического анализа. В каких случаях в практике отдается предпочтение гравиметрическому анализу по сравнению с другими методами?

Решение типовых задач

Гравиметрический анализ основан на измерении массы вещества известного состава, химически связанного с определяемым компонентом или каким-либо образом эквивалентного определяемому компоненту.

Известны две основные группы гравиметрических методов: методы отгонки и методы осаждения.

Форма осаждения — соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают из анализируемого раствора.

Гравиметрическая (весовая) форма — соединение, которое взвешивают для получения окончательного результата анализа.

Для расчета массы определяемого компонента используют величину массы гравиметрической формы.

Если известна, например, масса сульфата бария (m_{BaSO_4}), то массу серы (m_s) можно вычислить по формуле

$$m_s = m_{\text{BaSO}_4} \cdot \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)}, \quad (6.1)$$

где $M(\text{BaSO}_4)$ и $M(\text{S})$ — молярные массы BaSO_4 и S соответственно.

Отношение $F = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)}$ называют гравиметрическим фактором (множителем). Он показывает, какой массе определяемого компонента соответствует 1 г гравиметрической формы.

Гравиметрический фактор F — это отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы:

$$F = \frac{\nu_1 \cdot M(\text{определяемое вещество})}{\nu_2 \cdot M(\text{гравиметрическая форма})},$$

где ν_1 и ν_2 — целые числа, на которые нужно умножить молярные массы, чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и в знаменателе дроби было одинаковым.

Вычисление результатов гравиметрического анализа выполняют по следующей формуле:

$$m_{\text{опр в ва}} = m_{\text{грав ф}} \cdot F, \quad (6.2)$$

где $m_{\text{опр в ва}}$ — масса определяемого компонента; $m_{\text{грав ф}}$ — масса гравиметрической формы.

Массовая доля ω (%) определяемого вещества в образце рассчитывается по формуле

$$\omega = m_{\text{грав ф}} \cdot F \cdot \frac{100}{m_{\text{нав}}}, \quad (6.3)$$

где $m_{\text{нав}}$ — масса навески образца, взятого на анализ.

Если навеска образца растворяется в колбе вместимостью V_k и на одно определение берется пипеткой аликвота раствора V_n , то уравнение (1.3) дополняется множителем V_k/V_n :

$$\omega = m_{\text{грав}} \cdot F \cdot \frac{100}{m_{\text{нав}}} \cdot \frac{V_k}{V_n} \quad (6.4)$$

ПРИМЕР 1. Вычислить фактор пересчета (гравиметрический фактор) в следующих вариантах:

Вариант	1	2	3
Определяемое вещество	Bi	K_3PO_4	Mg
Гравиметрическая форма	Bi_2O_3	K_2PtCl_6	$Mg_2P_2O_7$

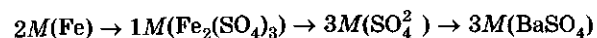
Решение В рассматриваемом примере химическая эквивалентность соединений в числителе и знаменателе устанавливается простым уравниванием числа атомов определяемого элемента, общего для определяемого вещества и гравиметрической формы.

Вариант	Гравиметрический фактор
1	$2M(\text{Bi})/M(\text{Bi}_2\text{O}_3)$
2	$2M(K_3PO_4)/3M(K_2PtCl_6)$
3	$2M(\text{Mg})/M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$

При косвенном определении анализируемый компонент не входит в состав гравиметрической формы.

ПРИМЕР 2. При определении Fe в препарате сульфата железа(III) взвешивают $BaSO_4$. Написать выражение для гравиметрического фактора.

Решение Между Fe и $BaSO_4$ существует стехиометрическое соотношение:



Гравиметрический фактор будет равен:

$$F = \frac{2M(\text{Fe})}{3M(\text{BaSO}_4)}$$

ПРИМЕР 3. Навеску алюминиевого сплава массой 0,1425 г растворили в колбе вместительностью 200,0 мл. Из 20,00 мл этого раствора получили осадок оксихинолината алюминия $Al(C_9H_6ON)_3$ массой 0,2012 г. Вычислить массовую долю (%) алюминия в сплаве.

Решение Для расчета используем уравнение (6.4), которое с учетом условий задачи принимает вид:

$$\omega_{Al} = m_{Al(C_9H_6NO)_3} \cdot \frac{M(Al)}{M(Al(C_9H_6NO)_3)} \cdot \frac{100}{m_{\text{спл}}} \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

Подставляя числовые значения, находим массовую долю (%) алюминия в сплаве:

$$\omega_{Al} = 0,2012 \cdot \frac{26,98154}{459,44} \cdot \frac{100}{0,1425} \cdot \frac{200,0}{20,0} = 82,91\%$$

ПРИМЕР 4. Вычислить число молекул воды в кристаллогидрате хлорида магния, если из навески его массой 0,5000 г получили 0,2738 г $Mg_2P_2O_7$.

Решение Пересчитываем массу $Mg_2P_2O_7$ на массу кристаллогидрата $MgCl_2 \cdot xH_2O$:

$$m_{MgCl_2 \cdot xH_2O} = m_{Mg_2P_2O_7} \cdot \frac{2M(MgCl_2 \cdot xH_2O)}{M(Mg_2P_2O_7)}$$

Отсюда

$$M(MgCl_2 \cdot xH_2O) = \frac{m_{MgCl_2 \cdot xH_2O} \cdot M(Mg_2P_2O_7)}{2m_{Mg_2P_2O_7}}$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$M(MgCl_2 \cdot xH_2O) = \frac{0,5000 \cdot 222,553}{2 \cdot 0,2738} = 203,208 \text{ г/моль.}$$

Число молекул воды в кристаллогидрате (xH_2O) находим как:

$$xH_2O = \frac{M(MgCl_2 \cdot xH_2O) - M(MgCl_2)}{M(H_2O)} = \frac{203,208 - 95,211}{18,0152} = 6,0.$$

ПРИМЕР 5. Вычислить эмпирическую формулу фосфорита, если в результате анализа получили содержание: 54,58% CaO, 1,86% F, 3,44% Cl, 41,61% P_2O_5 .

Решение Находим молярное соотношение (%) компонентов:

$$\begin{aligned} \text{CaO} : \text{F} : \text{Cl} : \text{P}_2\text{O}_5 &= \frac{\omega_{\text{CaO}}}{M(\text{CaO})} : \frac{\omega_{\text{F}}}{M(\text{F})} : \frac{\omega_{\text{Cl}}}{M(\text{Cl})} : \frac{\omega_{\text{P}_2\text{O}_5}}{M(1/2 \text{ P}_2\text{O}_5)} = \frac{54,58}{56,08} : \\ &: \frac{1,86}{18,9984} : \frac{3,44}{35,453} : \frac{41,61 \cdot 2}{141,945} = 0,9733 : 0,09790 : 0,09703 : 0,5863. \end{aligned}$$

Принимаем меньшее число 0,09703 за единицу и выражаем полученное соотношение целыми числами, учитывая, что $n(\text{Ca}) = n(\text{CaO})$; $n(\text{PO}_4^{3-}) = n(1/2 \text{ P}_2\text{O}_5)$:

$$\text{Ca} : \text{F} : \text{Cl} : \text{PO}_4^{3-} = 10 : 1 : 1 : 6.$$

Эмпирическая формула фосфорита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{ClF}$ или $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaClF}$.

ПРИМЕР 6. Рассчитать массу навески апатито-нефелиновой руды, содержащей около 30% P_2O_5 , необходимую для получения 0,9 г осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

Решение Масса навески апатито-нефелиновой руды равна:

$$m_{\text{нав}} = m_{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3} \cdot \frac{M(\text{P}_2\text{O}_5)}{2M((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3)} \cdot \frac{100}{\omega_{\text{P}_2\text{O}_5}} =$$

$$= 0,9 \cdot 0,03782 \cdot \frac{100}{30} = 0,114 \text{ г.}$$

Вычисляют навеску приближенно, а взвешивают с обычной аналитической точностью.

ПРИМЕР 7. Образец содержит приблизительно 2% K_2SO_4 и 5% KNO_3 . Рассчитать массу навески образца, необходимую для получения 0,3 г KClO_4 .

Решение Если масса навески образца $m_{\text{обр}}$, то

$$m_{\text{обр}} \cdot \frac{\omega_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{100} \cdot \frac{2M(\text{KClO}_4)}{M(\text{K}_2\text{SO}_4)} + m_{\text{обр}} \cdot \frac{\omega_{\text{KNO}_3}}{100} \cdot \frac{M(\text{KClO}_4)}{M(\text{KNO}_3)} = m_{\text{KClO}_4}.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$m_{\text{обр}} \cdot \left(0,02 \cdot \frac{2 \cdot 138,549}{174,25} + 0,05 \cdot \frac{138,549}{101,108} \right) = 0,3.$$

После несложных преобразований находим массу навески образца:

$$m_{\text{обр}} = 2,992 \approx 3,0 \text{ г.}$$

ПРИМЕР 8. Из навески каменного угля массой 2,6248 г после соответствующей обработки получили 0,3248 г BaSO_4 . Вычислить массовую долю (%) серы в каменном угле. Пересчитать массовую долю серы на сухое вещество, если содержание влаги составило 2,58%.

Решение Массовую долю (%) серы вычисляем по формуле

$$\omega_{\text{S}} = m_{\text{BaSO}_4} \cdot \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)} \cdot \frac{100}{m_{\text{нав}}}; \quad \omega_{\text{S}} = 0,3248 \cdot \frac{32,06}{233,40} \cdot \frac{100}{2,6248} = 1,70\%.$$

Массовая доля (%) серы в сухом веществе равна:

$$\omega_{\text{S}}^{\text{сух}} = \frac{\omega_{\text{S}} \cdot 100}{100 - b},$$

где b — содержание влаги, %.

$$\omega_{\text{S}} = \frac{1,70 \cdot 100}{100 - 2,58} = 1,75\%.$$

ПРИМЕР 9. При определении оксидов щелочных металлов из образца силикатной породы массой 1,2505 г выделили смесь NaCl и KCl массой 0,1500 г. После многократной обработки этой смеси серной кислотой получили сульфаты Na_2SO_4 и K_2SO_4 массой 0,1800 г. Вычислить массовые доли (%) Na_2O и K_2O в силикатной породе.

Решение Обозначим через ω_x массовую долю Na_2O в образце, через ω_y — массовую долю K_2O .

Составляем систему уравнений:

$$\frac{m_{\text{сил}} \cdot \omega_x}{100} \cdot \frac{2M(\text{NaCl})}{M(\text{Na}_2\text{O})} + \frac{m_{\text{сил}} \cdot \omega_y}{100} \cdot \frac{2M(\text{KCl})}{M(\text{K}_2\text{O})} = m_{(\text{NaCl} + \text{KCl})};$$

$$\frac{m_{\text{сил}} \cdot \omega_x}{100} \cdot \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{O})} + \frac{m_{\text{сил}} \cdot \omega_y}{100} \cdot \frac{M(\text{K}_2\text{SO}_4)}{M(\text{K}_2\text{O})} = m_{(\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4)}.$$

Подставляем числовые значения:

$$\frac{1,2505 \omega_x}{100} \cdot \frac{2 \cdot 58,443}{61,9789} + \frac{1,2505 \omega_y}{100} \cdot \frac{2 \cdot 74,551}{94,196} = 0,1500;$$

$$\frac{1,2505 \omega_x}{100} \cdot \frac{142,04}{61,9789} + \frac{1,2505 \omega_y}{100} \cdot \frac{174,25}{94,196} = 0,1800.$$

Решаем систему уравнений и находим:

$$\omega_{\text{Na}_2\text{O}} = \omega_x = 4,28\%;$$

$$\omega_{\text{K}_2\text{O}} = \omega_y = 2,48\%.$$

ПРИМЕР 10. Навеску инсектицида массой 0,2795 г, содержащую линдан $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ ($M = 290,8$ г/моль) и ДДТ $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$ ($M = 354,5$ г/моль), сожгли в токе кислорода до CO_2 , H_2O и HCl . Из поглотительного раствора получили осадок AgCl массой 0,7161 г. Вычислить массовые доли (%) линдана и ДДТ в препарате.

Решение Обозначим через m_x — массу линдана, тогда $(m_{\text{инсект}} - m_x)$ — масса ДДТ, и расчетное уравнение принимает следующий вид:

$$m_x \cdot \frac{6M(\text{AgCl})}{M(\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6)} + (m_{\text{инсект}} - m_x) \cdot \frac{5M(\text{AgCl})}{M(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5)} = m_{\text{AgCl}}.$$

Подставляем числовые значения:

$$m_x \cdot \frac{6 \cdot 143,321}{290,8} + (0,2795 - m_x) \cdot \frac{5 \cdot 143,321}{354,5} = 0,7161.$$

Решая полученное уравнение, находим:

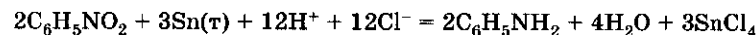
$$m_x = 0,1615 \text{ г.}$$

Отсюда

$$\omega_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6} = \frac{0,1615}{0,2795} \cdot 100 = 57,78\%;$$

$$\omega_{\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5} = \frac{0,2795 - 0,1615}{0,2795} \cdot 100 = 42,22\%.$$

ПРИМЕР 11. Пробу образца массой 0,3998 г, содержащего нитробензол ($M = 123,12$ г/моль), прокипятили с навеской Sn массой 0,7322 г в смеси HCl—метанол. При этом прошла только реакция



Масса непрореагировавшего олова равна 0,5992 г. Рассчитать массовую долю (%) нитробензола в образце.

Решение. Расчет выполняем на основании массы прореагировавшего олова:

$$\omega_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = [m(\text{Sn})_{\text{исх}} - m(\text{Sn})_{\text{ост}}] \frac{2M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)}{3M(\text{Sn})} \cdot \frac{100}{m_{\text{обр}}},$$

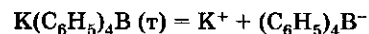
где $F = \frac{2M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)}{3M(\text{Sn})} = 0,6915$ — гравиметрический фактор.

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\omega_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = (0,7322 - 0,5992) \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{123,12}{118,69} \cdot \frac{100}{0,3998} = 23,01\%.$$

ПРИМЕР 12. Вычислить потери (г, %) при промывании 0,5000 г осадка тетрафенилбората калия $\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$ ($M = 358,33$ г/моль) 250,0 мл воды.

Решение. Равновесие в растворе над осадком:



$$\text{ПР} = [\text{K}^+][(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-] = 2,25 \cdot 10^{-8}.$$

Если x — растворимость осадка, то $x = [\text{K}^+] = [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-]$, т. е.

$$2,25 \cdot 10^{-8} = x^2;$$

$$x = \sqrt{2,25 \cdot 10^{-8}} = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Потери (г) за счет растворимости равны:

$$\frac{1,50 \cdot 10^{-4} \cdot 358,33 \cdot 250,0}{1000} = 0,0134 \text{ г } \text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}.$$

Потери (%) равны:

$$\frac{0,0134 \cdot 100}{0,5000} = 2,69\%.$$

ПРИМЕР 13. К раствору, содержащему 0,0365 г Mg, добавили 6,0 мл 0,25 М Na_2HPO_4 и после осаждения аммиаком MgNH_4PO_4 довели концентрацию NH_3 до 1,00 моль/л, а общий объем — до 50,00 мл. Вычислить потери (%) за счет растворимости осадка при осаждении.

Решение. Концентрации компонентов в растворе после смешения равны:

$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)_{\text{исх}} V_{\text{исх}}}{V_{\text{см}}}; c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{m(\text{Mg}^{2+})1000}{M(\text{Mg}^{2+})V_{\text{см}}},$$

где $M(\text{Mg}) = 24,305$ г/моль.

Подставляя числовые значения, получаем:

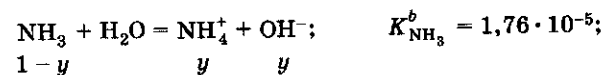
$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{6,0 \cdot 0,25}{50,00} = 0,0300 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{0,0365 \cdot 1000}{24,305 \cdot 50,00} = 0,0300 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, осаждение проводилось при стехиометрическом соотношении компонентов. В растворе над осадком существует равновесие:



Рассчитаем равновесную концентрацию ионов $[\text{NH}_4^+]$ в 1 М растворе NH_3 :



$$y = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{NH}_3}^b \cdot [\text{NH}_3]} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,00} = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Если растворимость осадка x , то $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{PO}_4^{3-}] = x$;

$$[\text{NH}_4^+] = x + 4,20 \cdot 10^{-3} \approx 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] = x^2 \cdot 4,20 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-13};$$

$$x = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{4,20 \cdot 10^{-3}}} = 7,72 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Потери (%) за счет растворимости составят:

$$\frac{7,72 \cdot 10^{-6} \cdot 24,305 \cdot 50,00}{1000} \cdot \frac{100}{0,0365} = 0,0257 \approx 0,03\%.$$

ПРИМЕР 14. Какой объем раствора AgNO_3 с массовой долей 2% потребуется для осаждения хлорида из навески $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 0,4382 г?

Решение. Массу AgNO_3 вычисляем на основании закона эквивалентов:

$$m_{\text{AgNO}_3} = m_{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{M(\text{AgNO}_3)}{M(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$m_{\text{AgNO}_3} = 0,4382 \cdot \frac{169,873}{110,99} = 0,67 \text{ г.}$$

Плотность 2%-го раствора AgNO_3 близка к единице, поэтому можно записать пропорцию:

в 100 г (мл) раствора содержится 2 г AgNO_3

» V_x г (мл) » 0,67 г AgNO_3

$$V_x = \frac{0,67 \cdot 100}{2} \approx 34 \text{ мл.}$$

ЗАДАЧИ

1. Вычислить фактор пересчета (гравиметрический фактор) для следующих вариантов:

Вариант	Определяемое вещество	Гравиметрическая форма
1	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	BaSO_4
2	Ba	BaSO_4
3	Al	Al_2O_3
4	Na_2O	NaCl
5	Na	$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	CaCO_3	CaSO_4
7	CaO	CaCO_3
8	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CaO
9	FeO	Fe_2O_3
10	FeSO_4	$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_3$ (купферонат)
11	H_3PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
12	P_2O_5	$(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ (хинолин молибдофосфат)
13	P_2O_5	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$
14	Pb_3O_4	PbSO_4
15	Fe_3O_4	Fe_2O_3
16	N	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$
17	CuO	CuSCN
18	K_2O	K_2PtCl_6
19	Ag_2O	AgCl

Окончание табл.

Вариант	Определяемое вещество	Гравиметрическая форма
20	MoO_3	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$
21	K	K_2SO_4
22	MgO	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
23	C_2HCl_3 (трихлорэтилен)	AgCl
24	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ (бромистый бензил)	AgBr
25	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$ (дифенилсульфоксид)	BaSO_4

2. Вычислить фактор пересчета (гравиметрический фактор) для определения вещества, если анализ выполняется по схеме, указанной в таблице:

Вариант	Определяемое вещество	Схема анализа
1	NH_3	$\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt}$
2	As	$\text{As} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$
3	CaC_2	$\text{CaC}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{AgCl}$
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ (этилацетилен)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CAG} \rightarrow \text{AgCl}$
5	S	$\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{CuO}$
6	HF	$\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
7	SO_4^{2-} в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
8	P_2O_5	$\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \rightarrow \text{PbMoO}_4$
9	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$ (хлоромитин)	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}$
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSOH} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO})_3\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

3. Какую массу пирита, содержащего около 30% серы, нужно взять для анализа, чтобы получить 0,3 г осадка BaSO_4 ?

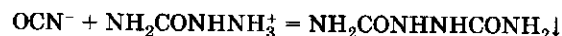
4. Какую массу вещества, содержащего около 50% железа, нужно взять для анализа, чтобы масса прокаленного осадка Fe_2O_3 была 0,1 г?

5. Какую массу Fe_3O_4 следует взять для получения 0,2 г Fe_2O_3 ?

6. Рассчитать массу фосфорита, содержащего около 20% P_2O_5 , необходимую для получения 0,3 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

7. Какую массу цемента, содержащего около 30% MgO, следует взять, чтобы получить 0,3 г осадка оксихинолината магния $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$?

8. Какую массу гербицида, содержащего около 7% KOCN, следует взять для анализа, чтобы после осаждения цианата семикарбазидом по реакции



получить 0,25 г осадка $(\text{NH}_2\text{CONH})_2$?

9. Какую массу вещества, содержащего около 20% NaCl и 30% KCl, следует взять для получения 0,5 г AgCl?

10. Какую массу вещества, содержащего около 1% K_2SO_4 и 3% KCl, следует взять для получения 0,2 г осадка KClO_4 ?

11. Какую массу технического хлорида бария, содержащего около 97% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, следует взять для получения 0,3 г BaSO_4 ?

12. Какой объем 0,5 M Na_2HPO_4 потребуется для осаждения магния в виде MgNH_4PO_4 из 0,5 г сплава, содержащего 90% Mg, при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ?

13. Какой объем раствора NH_3 с массовой долей 2% потребуется для осаждения железа из 0,2 г руды, содержащей 20% Fe_2O_3 , при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ?

14. Какой объем раствора NH_3 с массовой долей 5% потребуется для осаждения полуторных оксидов из навески силикатной породы массой 1,5 г, содержащей 6% Fe_2O_3 и 14% Al_2O_3 , при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ?

15. Какой объем раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с массовой долей 3,5% ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения оксалата кальция из навески апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ массой 0,15 г при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ?

16. Какой объем 0,1 M BaCl_2 потребуется для осаждения серы в виде BaSO_4 из навески каменного угля массой 2,0 г, содержащей около 4% S, если осадитель добавлен в стехиометрическом соотношении?

17. Какой объем хлороводородной кислоты ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения серебра в виде AgCl из 2,0 г сплава, содержащего 22% Ag, при использовании полуторного количества осадителя?

18. Какой объем 0,1 M AgNO_3 потребуется для осаждения хлора из 1,0 г смеси, содержащей одинаковые массы (г) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaCl, если осадитель добавляется в полуторном количестве?

19. Какой объем раствора оксихинолина $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ с массовой долей 5% ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения магния из 20,00 мл раствора, полученного при растворении 5,0 г доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ в 200,0 мл хлороводородной кислоты, если добавляется полуторное количество оксихинолина?

20. Какой объем раствора MgCl_2 с массовой долей 20% ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения MgNH_4PO_4 из навески фосфорита массой 5,0 г, содержащего около 25% P_2O_5 , если осадитель добавляется в полуторном количестве?

21. Навеску сплава массой 5,0 г, содержащего около 3% Ni, растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. Какой объем раствора диметилглиоксима $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ с массовой долей 1% ($\rho = 0,93 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения диметилглиоксимата никеля из 20,00 мл раствора, полученного при 50%-м избытке осадителя?

22. Для определения серы навеску руды массой 2,0 г, содержащей около 20% серы, сплавляли с Na_2O_2 и плав растворили в 200,0 мл воды. Какой объем 0,25 M BaCl_2 потребуется для осаждения серы в виде BaSO_4 из 20,00 мл раствора, полученного при использовании полуторного количества осадителя?

23. Какой объем H_2SO_4 ($\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$) потребуется для превращения 0,35 г CaO в CaSO_4 ?

24. Какой объем раствора $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ с массовой долей 3% ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения тетрафенилборатов калия и аммония из раствора, содержащего 0,1 г K_2SO_4 и 0,05 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ?

25. Навеску сплава массой 1,0 г, содержащего около 40% Cu, растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. Какой объем раствора тиоацетамида $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$ с массовой долей 2%

($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения CuS из 20,00 мл раствора при трехкратном количестве осадителя?

26. Какую массу этилоксалата $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ необходимо взять для осаждения кальция из раствора, полученного при растворе-

нии 0,60 г апатита, содержащего около 55% CaO при полуторном количестве осадителя?

27. Какую массу тиомочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ следует добавить к раствору, содержащему 0,12 г иридия, для осаждения Ir_2S_3 десятикратным количеством осадителя?

28. Какая масса диметилсульфата $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ необходима для осаждения бария из раствора, содержащего 0,2 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при трехкратном количестве осадителя?

29. Какая масса триметилфосфата $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ необходима для осаждения ZnNH_4PO_4 из раствора, полученного при растворении 0,50 г сплава, содержащего около 80% Zn, при трехкратном количестве осадителя?

30. Вычислить потери BaSO_4 (моль/л) за счет растворимости осадка при осаждении бария эквивалентным количеством сульфата. Каковы будут потери от растворимости, если концентрацию SO_4^{2-} -ионов повысить до 0,01 моль/л?

31. Вычислить потери PbSO_4 (г и %) за счет растворимости осадка, если к 20,0 мл 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавлен полуторный избыток 0,1 М H_2SO_4 .

32. Вычислить потери Ca (г и %) за счет растворимости осадка оксалата кальция, если к 20,0 мл раствора, содержащего 0,1 г кальция, прибавили 35,0 мл 0,25 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

33. Вычислить потери (г и %) CaCO_3 вследствие растворимости при промывании 0,3 г осадка 250 мл воды.

34. Вычислить потери (%) за счет растворимости AgCl при осаждении 0,15 г хлорида эквивалентным количеством нитрата серебра в 1 л раствора.

35. Осадок Ti_2CrO_4 промыли 350 мл воды. Вычислить потери (%) за счет растворимости, если масса осадка равна 1,0854 г.

36. Вычислить потери (г) кальция за счет растворимости осадка оксалата кальция при промывании его 300 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с массовой долей 1,5%.

37. Какой объем воды потребуются для промывания осадка $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 0,5 г, чтобы потери за счет растворимости не превышали 0,05%?

38. Какой объем 0,05 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нужно прибавить к 300 мл воды, чтобы при промывании осадка BaSO_4 массой 0,5 г потери за счет растворимости не превышали 0,01%?

39. Какой объем раствора NH_3 с массовой долей 25% нужно добавить к 150 мл промывной жидкости, чтобы при промывании осадка MgNH_4PO_4 потери за счет растворимости составили не более 0,0001 г MgO ?

40. Каковы потери (%) при промывании 300 мл воды осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученного из 0,1000 г Al_2O_3 ?

41. Вычислить массовую долю (%) Fe_3O_4 , если из навески руды массой 0,5000 г получили 0,3989 г Fe_2O_3 .

42. Вычислить массовую долю (%) FeO в образце технического железного купороса, если из навески массой 0,9200 г в результате анализа получили 0,2545 г Fe_2O_3 . Вычислить массовую долю (%) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в исследуемом образце.

43. Из навески технического сульфида натрия массой 0,3000 г после окисления сульфида до сульфата получили 0,8250 г BaSO_4 . Вычислить массовую долю (%) серы в исследуемом образце и сравнить его с теоретическим.

44. Для анализа производственных сточных вод на содержание сульфата отобрали пробу 200,0 мл и осадили BaSO_4 . Масса прокаленного осадка BaSO_4 равна 0,04213 г. Вычислить концентрацию (мг/л) SO_4^{2-} в пробе.

45. Из навески криолита массой 0,4525 г получили 0,0809 г Al_2O_3 . Вычислить массовую долю (%) Na_3AlF_6 в криолите.

46. Вычислить массовую долю (%) Co в сплаве, если из навески образца массой 0,2100 г после осаждения кобальта α -нитрозо- β -нафтолом получили прокаленный осадок Co_3O_4 массой 0,1012 г.

47. Из навески апатито-нефелиновой руды массой 0,1000 г, содержащей в основе кристаллический апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, получили 0,9017 г осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Вычислить массовую долю (%) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и P_2O_5 в руде.

48. Из навески суперфосфата массой 0,5302 г, содержащего 14,50% влаги, получили 0,3240 г прокаленного осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовую долю (%) P_2O_5 во влажном и абсолютно сухом суперфосфате.

49. Из навески фосфорита массой 0,2350 г получили 0,2711 г CaSO_4 и 0,1693 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовую долю (%) CaO и P_2O_5 в фосфорите. Пересчитать результаты анализа на абсолютно сухое вещество, если фосфорит содержит 5,42% влаги.

50. Навеску удобрения массой 2,634 г растворили в хлороводородной кислоте и разбавили до 250,0 мл. В 50,00 мл этого раствора осадили MgNH_4PO_4 и прокалили осадок до $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, масса которого оказалась равной 0,3062 г. Вычислить массовую долю (%) P_2O_5 во влажном и абсолютно сухом удобрении, если содержание влаги в образце 8,50%.

51. Навеску сильвинита массой 5,000 г растворили в мерной колбе вместимостью 500,0 мл. Из 10,00 мл этого раствора получили 0,1948 г тетрафенилбората калия $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Вычислить массовую долю (%) KCl во влажном и абсолютно сухом сильвините, если содержание влаги в образце 2,50%.

52. Вычислить массовую долю (%) Na_2SO_4 и NaCl в техническом сульфате натрия, если из навески образца массой 0,3500 г было получено 0,5032 г BaSO_4 и 0,0131 г AgCl . Пересчитать массовую долю (%) Na_2SO_4 и NaCl на абсолютно сухое вещество, если влажность продукта 10,98%.

53. При определении фосфора навеску органического соединения массой 0,4000 г озолили и золу растворили в колбе вместимостью 200,0 мл. Из 20,00 мл полученного раствора осадили $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Масса высушенного осадка составила 0,1982 г. Вычислить массовую долю (%) P в анализируемом веществе.

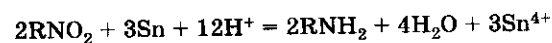
54. Из навески стали массой 1,000 г получили осадок SiO_2 и WO_3 общей массой 0,1021 г. После обработки осадка HF и удаления SiO_2 масса остатка WO_3 составила 0,0712 г. Вычислить массовые доли (%) Si и W в стали.

55. Для определения лития навеску силикатной породы массой 0,9542 г обработали смесью HF и HCl . После извлечения хлорида лития безводным ацетоном раствор выпарили, остаток прокалили и превратили в Li_2SO_4 , масса которого составила 0,3416 г. Вычислить массовую долю (%) лития в силикатной породе.

56. Для определения салициловой кислоты навеску фармацевтического препарата массой 0,2102 г перевели в раствор Na_2CO_3 , добавили иод и осадили тетраиодфениленхинон $(\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_2\text{O})_2$. Масса полученного осадка составила 0,5175 г. Вычислить массовую долю (%) салициловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ в препарате.

57. Пробу ароматического нитросоединения смешали с хлороводородной кислотой и метанолом, добавили точную навеску

металлического олова массой m_1 (г) и нагрели. При этом прошла реакция:



Масса непрореагировавшего олова оказалась равной m_2 (г). Какая масса нитросоединений, указанных в таблице, содержалась в анализируемой пробе:

Вариант	Соединение	M , г/моль	m_1 , г	m_2 , г
1	Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	123,12	0,5225	0,4115
2	Нитрофенол $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	139,11	0,6320	0,4818
3	Нитроанилин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	138,13	0,6117	0,5001
4	Нитробензальдегид $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	151,12	0,6002	0,5175

58. Вычислить число молекул воды (x) в молекулах кристаллогидратов солей, указанных в таблице, если из навески кристаллогидрата массой m_1 (г) получили m_2 (г) гравиметрической формы:

Вариант	Соль	m_1 , г	Гравиметрическая форма	m_2 , г
1	$\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,3245	BaSO_4	0,3100
2	$\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,5520	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,2492
3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,7000	Al_2O_3	0,1070
4	$\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,4800	BaSO_4	0,3985
5	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,8500	Cr_2O_3	0,1803
6	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,5020	Fe_2O_3	0,0831
7	$\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,3240	BaSO_4	0,3137
8	$\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,0000	CaO	0,2560
9	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,4000	BaSO_4	0,3262
10	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,3000	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$	0,2980

59. Вычислить эмпирическую формулу минерала, содержащего Cu , Fe , S , если в результате анализа из навески образца массой 0,3500 г было получено 0,1392 г CuO ; 0,1397 г Fe_2O_3 ; 0,8169 г BaSO_4 .

60. Вычислить формулу оксида железа, из которого состоит руда, если в результате анализа получили массовую долю Fe_2O_3 103,45%. Избыток 3,45% обусловлен тем, что исследуемая руда имеет другой состав.

61. Из навески оксида меди массой 0,1200 г получили осадок оксихинолината меди $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ массой 0,5901 г. Вычислить эмпирическую формулу оксида меди.

62. В образце лунного грунта обнаружен минерал, содержащий 16,2% Ca, 22,5% Fe, 22,6% Si, 38,7% O. Вычислить эмпирическую формулу этого минерала.

63. Из образца технического сульфата цинка массой 1,135 г получили осадки: 0,5298 г $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и 0,9052 г BaSO_4 . Вычислить массовые доли (%) ZnSO_4 и K_2SO_4 в техническом продукте.

64. Из навески смеси NaCl и KCl массой 0,1225 г получили осадок 0,2850 г AgCl. Вычислить массовые доли (%) NaCl и KCl в смеси.

65. Из навески силикатной породы массой 1,000 г получили 0,1015 г смеси NaCl и KCl. Из этой смеси осадили 0,2040 г K_2PtCl_6 . Вычислить массовые доли (%) Na_2O и K_2O в силикате.

66. Смесь AgCl и AgBr содержит 65,85% Ag. Вычислить массовые доли (%) брома и AgBr в смеси.

67. Из навески смеси NaCl и NaI массой 0,4500 г получили осадок массой 0,9785 г, содержащий AgCl и AgI. Вычислить массовые доли (%) иода и NaI в смеси.

68. Из навески силиката массой 1,500 г получили 0,1322 г NaCl и KCl. Из этой смеси осадили 0,1022 г KClO_4 . Вычислить массовые доли (%) Na_2O и K_2O в силикате.

69. Из навески смеси Na_2SO_4 и K_2SO_4 массой 0,0750 г получили 0,1120 г BaSO_4 . Вычислить массовые доли (%) Na_2SO_4 и K_2SO_4 в исходной смеси.

70. При прокаливании пробы массой 1,712 г, содержащей смесь K_2CO_3 и KHCO_3 , получили 0,5512 г CO_2 . Вычислить массовые доли (%) K_2CO_3 и KHCO_3 в исследуемой пробе.

71. Из навески смеси CaO и BaO массой 0,5000 г получили 0,9151 г смеси CaSO_4 и BaSO_4 . Вычислить массовые доли (%) Ca и Ba в анализируемой пробе.

72. Из навески смеси SrCO_3 и BaCO_3 массой 0,2516 г получили 0,3096 г смеси SrSO_4 и BaSO_4 . Вычислить массовые доли (%) SrCO_3 и BaCO_3 в анализируемой пробе.

73. Из навески цинковой руды массой 0,5000 г получили 0,7532 г смеси $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Из этой смеси выделили сульфид цинка и прокалили его до ZnO, масса которого оказалась 0,3942 г. Вычислить массовые доли (%) Cd и Zn в руде.

74. Из образца смеси ZnS и CdS массой 0,4925 г получили 0,6895 г смеси пиррофосфатов $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовые доли (%) Cd и Zn в образце.

75. Навеску люминофора массой 2,026 г, состоящего из сульфидов кадмия и цинка, растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Из 20,08 мл полученного раствора осадили ZnNH_4PO_4 и $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и после прокаливании получили 0,6227 г смеси пиррофосфатов $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовые доли (%) CdS и ZnS в люминофоре.

76. Навеску смеси Fe_2O_3 и Al_2O_3 массой 0,7000 г восстановили в токе водорода и получили 0,6350 г продукта, содержащего Fe и Al_2O_3 . Вычислить массовые доли (%) Fe_2O_3 и Al_2O_3 в исходной смеси.

77. Кристаллогидрат $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит примесь $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вычислить массовые доли (%) компонентов в препарате, если из 0,2812 г препарата получили 0,1242 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

78. Из смеси CaCO_3 и MgCO_3 массой 0,9876 г после прокаливании получили 0,5123 г CaO и MgO. Вычислить массовые доли (%) Ca и Mg в исходной смеси.

79. Из смеси CaCO_3 и MgCO_3 массой 0,7215 г после прокаливании получили 0,3514 г CaO и MgO. Вычислить массовую долю (%) CaCO_3 в смеси.

80. В результате термографического анализа из образца, содержащего $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получили сначала 0,5837 г смеси CaCO_3 и MgO, а затем 0,3563 г CaO и MgO. Вычислить массовые доли (%) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в анализируемом образце.

81. Навеску органического соединения, состоящего из C, H, O массой m_1 (г), сожгли до CO_2 и H_2O . Увеличение массы трубки со щелочью за счет поглощения CO_2 составило m_2 (г). Увеличение массы трубки, наполненной CaCl_2 , за счет поглощения H_2O составило m_3 (г). Вычислить массовые доли (%) C, H и O в анализируемых соединениях и привести их эмпирические формулы:

Вариант	m_1 , г	m_2 , г	m_3 , г
1	0,0382	0,0729	0,0448
2	0,0432	0,0949	0,0519
3	0,0311	0,0621	0,0254

Кисотно-основное титрование

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

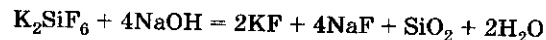
1. Что называется эквивалентом вещества? Как определяется эквивалент в реакциях кислотно-основного титрования?

2. Чему равны эквиваленты кислот, оснований и солей в следующих реакциях:

- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{CaOHCl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH} = \text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

3. Определить молярную массу эквивалента $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при взаимодействии кислоты с одним, двумя и тремя молями NaOH соответственно.

4. Определить молярную массу эквивалента: а) H_3PO_4 при титровании ее в присутствии CaCl_2 ; б) фтора, если раствор кремнефторида, полученный при специальной обработке фторопата, оттитровали стандартным раствором NaOH :



5. Как выражают концентрацию растворов в титриметрическом анализе? Дать определение понятий молярной концентрации эквивалента, молярной концентрации с поправочным коэффициентом, титра, титра по определяемому веществу.

6. Написать формулу для расчета молярной концентрации эквивалента рабочего раствора, если известен: а) титр раствора; б) титр раствора по определяемому веществу.

7. Написать формулу для расчета результатов прямого титрования, если концентрация рабочего раствора выражена в единицах: а) молярной концентрации эквивалента; б) титра; в) титра по определяемому веществу.

8. Написать выражение для титра раствора NaOH по H_3PO_4 при титровании фосфорной кислоты: а) с метиловым оранжевым; б) с фенолфталеином, если известен T_{NaOH} .

9. Написать формулу для расчета результатов титрования: а) прямого; б) обратного, если концентрация рабочего раствора выражена в единицах молярной концентрации эквивалента. Охарактеризовать погрешность прямого и обратного титрования.

10. Что называется кривой титрования? Для какой цели строят кривые титрования?

11. Что такое точка эквивалентности? В какой области pH (кислой, нейтральной, щелочной) лежит точка эквивалентности при титровании раствора: а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислотой?

12. Почему при кислотно-основном титровании pH в точке эквивалентности не всегда равен 7?

13. В каком из перечисленных титрований точка эквивалентности соответствует pH 7, pH < 7 и pH > 7:

- | | |
|---|---|
| а) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$ | ж) $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} + \text{NaOH}$ |
| б) $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$ | з) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl}$ |
| в) $\text{HIO}_3 + \text{NaOH}$ | и) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{HCl}$ |
| г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{KOH}$ | к) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl}$ |
| д) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ | л) $\text{KCN} + \text{HCl}$ |
| е) $\text{KOH} + \text{HCl}$ | м) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$ |

14. Какие факторы или характеристики (константа диссоциации, температура, концентрация растворов, объем титруемого раствора, скорость титрования) влияют на: а) положение точки эквивалентности; б) величину и положение скачка титрования?

15. В каком случае из двух сравниваемых величин скачок титрования будет больше:

- 0,1 М NH_3 + 0,1 М HCl и 0,1 М KOH + 0,1 М HCl
- 0,1 М CH_3COOH + 0,1 М NaOH и 0,1 М HCl + 0,1 М NaOH
- 0,1 М HF + 0,1 М NaOH и 0,1 М HIO_3 + 0,1 М NaOH

16. Какая связь существует между константой диссоциации и интервалом перехода индикатора? Вывести формулу и привести примеры.

17. Какими способами подбирают индикаторы при кислотно-основном титровании?

18. На рис. 7.1 приведена кривая титрования 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH . Подобрать индикаторы.

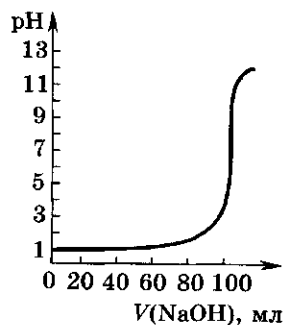


Рис. 7.1. Кривая титрования 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH

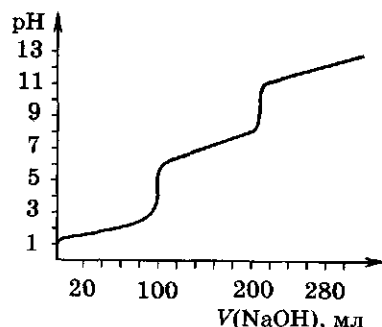


Рис. 7.2. Кривая титрования 0,1 М раствора H_3PO_4 0,1 М раствором NaOH

19. Какой из индикаторов (метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус) пригоден для титрования:

- | | |
|------------------------|----------------------|
| а) $C_6H_5COOH + NaOH$ | ж) $Na_2CO_3 + HCl$ |
| б) $HCOOH + NaOH$ | з) $Na_2CO_3 + 2HCl$ |
| в) $HNO_3 + NaOH$ | и) $KCN + HCl$ |
| г) $NH_3 + HCl$ | к) $Na_3PO_4 + HCl$ |
| д) $CH_3NH_2 + HCl$ | л) $Na_3PO_4 + 2HCl$ |
| е) $C_6H_5NH_2 + HCl$ | |

Какой индикатор пригоден для титрования:

- а) 0,1 М K_2HPO_4 + 0,1 М HCl
б) 0,1 М KH_2PO_4 + 0,1 М КОН

20. На рис. 7.2 приведена кривая титрования 0,1 М H_3PO_4 0,1 М раствором NaOH. Можно ли оттитровать фосфорную кислоту как: а) одноосновную; б) двухосновную; в) трехосновную? Как алкалиметрически определить концентрацию водного раствора фосфорной кислоты?

21. Какой вид имеет кривая титрования: а) 0,1 М NaOH раствором 0,1 М HCl; б) 0,1 М NH_3 раствором 0,1 М HCl; в) 0,1 М HCl раствором 0,1 М NaOH; г) 0,1 М CH_3COOH раствором 0,1 М NaOH?

22. Какой вид имеет кривая титрования: а) смеси HCl и CH_3COOH раствором NaOH; б) смеси NaOH и NH_3 раствором HCl; в) трехосновной кислоты H_3A ($pK_1 = 2$; $pK_2 = 6$; $pK_3 = 11$) раствором NaOH; г) Na_2CO_3 раствором HCl?

23. Соотношение каких частиц определяет pH при титровании H_3PO_4 раствором NaOH: а) с метиловым оранжевым; б) с фенолфталеином?

24. Указать компоненты буферного раствора при титровании $H_4P_2O_7 + 2NaOH$.

25. Вывести формулы для расчета индикаторных ошибок: а) водородной; б) гидроксидной; в) кислотной; г) щелочной.

26. Какие индикаторные ошибки следует учитывать при титровании с метиловым оранжевым и какие — с фенолфталеином:

- | | |
|----------------------|---------------------|
| а) $HNO_3 + NaOH$ | в) $NH_3 + HCl$ |
| б) $CH_3COOH + NaOH$ | г) $Na_2CO_3 + HCl$ |

27. Какие из следующих кислот: H_2CO_3 , $H_2B_4O_7$, H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$ можно оттитровать как одно-, двух-, трех-, четырехосновные с погрешностью не больше чем 1%?

28. Вычислить эквивалент H_3PO_4 в методах, основанных на: а) осаждении молибдофосфата аммония, последующем его растворении и титровании; б) титровании H_3PO_4 в присутствии $CaCl_2$.

29. Как приготовить рабочие растворы: а) 0,1 М HCl; б) 0,1 М NaOH; в) 0,1 н. Na_2CO_3 ($f_{экр} = 1/2$); г) 0,1 н. H_2SO_4 ($f_{экр} = 1/2$) и установить их точную концентрацию?

30. Какие из перечисленных растворов: а) HCl; б) NaOH; в) Na_2CO_3 ; г) $Na_2B_4O_7$; д) $H_2C_2O_4$ — являются установленными, а какие — приготовленными?

31. Почему раствор гидроксида натрия для кислотно-основного титрования не должен содержать примесей карбоната? Как готовится бескарбонатный раствор щелочи?

32. Назвать способы установления точной концентрации рабочих растворов (титрантов) и привести примеры.

33. Что такое установочные вещества и какие требования к ним предъявляются?

34. Назвать основные установочные вещества для определения молярной концентрации эквивалента: а) кислоты; б) щелочи.

35. Как определить содержание: а) K_2CO_3 и $KHCO_3$; б) NaOH и Na_2CO_3 ; в) H_3PO_4 и $Ca(H_2PO_4)_2$; г) H_3PO_4 и HCl; д) H_3PO_4 и H_2SO_4 при совместном присутствии? Привести расчетные формулы.

36. Раствор, в котором может находиться одно из веществ — NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 — или одна из смесей — NaOH + Na_2CO_3 ; $NaHCO_3$ + Na_2CO_3 — титруется раствором HCl с фенолфталеином (ф-ф) и метиловым оранжевым (м. о.), применяемыми последовательно. Какое вещество или какая смесь титруется, если объем израсходованной кислоты составляет:

Вариант	а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л	м	н
$V_{\text{HCl}}/\text{Ф-Ф, мл} \dots$	10	7	18	13	—	20	9	10	—	25	23	18	10
$V_{\text{HCl}}/\text{М. о., мл} \dots$	10	15	6	1	16	—	9	23	15	8	7	—	22

37. Привести примеры титрований: а) прямого; б) обратного; в) по замещению.

38. В таблице приведены примеры титрований. Определить, какой метод (прямое титрование; обратное титрование; титрование по замещению) использован в каждом конкретном случае. Привести формулу для расчета результатов анализа.

Вариант	Анализируемое вещество	Уравнение реакции	Титрование
1	NaOH	$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	Титруют раствором HCl
2	RNH_2	$\text{RNH}_2 + \text{HCl} = \text{RNH}_3\text{Cl}$	Титруют раствором HCl
3	NH_4Cl	$4\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{CH}_2\text{O} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	Образовавшуюся HCl титруют NaOH
4	NH_4Cl	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}(\text{изб}) = \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaCl}$	Избыток NaOH титруют HCl
5	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2\uparrow$	Титруют раствором HCl
6	Ca^{2+}	$\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{изб}) = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{Na}^{2+}$	Избыток Na_2CO_3 титруют HCl
7	H_3PO_4	$2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaCl}_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 6\text{HCl}$	Образовавшуюся HCl титруют NaOH
8	CaCO_3	$\text{CaCO}_3\downarrow + \text{HCl}(\text{изб}) = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	Избыток HCl титруют NaOH
9	Na_2SO_4	$\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{OH}^- = \text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	После осаждения бензидинсульфата и растворения его титруют раствором NaOH
10	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH}(\text{изб}) = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Избыток NaOH титруют раствором HCl
11	CH_2O	$\text{HCON} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3 + \text{OH}^-$	После добавления Na_2SO_3 образовавшуюся щелочь титруют раствором HCl
12	CH_2O	$\text{HCON} + \text{NaOH}(\text{изб}) + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HCOONa} + 2\text{H}_2\text{O}$	Избыток NaOH титруют раствором HCl

Окончание табл.

Вариант	Анализируемое вещество	Уравнение реакции	Титрование
13	$\text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2$ O	$\text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2 + \text{HCl}(\text{изб}) = \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ OH Cl	Избыток HCl титруют NaOH
14	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix} + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{NOH} \end{smallmatrix} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	Выделившуюся HCl титруют раствором NaOH

39. Какая методика — прямое или обратное кислотно-основное титрование — используется при определении содержания следующих веществ: KCN, NH_4Cl , NH_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 ? Указать соответствующие титранты.

40. Какими способами определяется содержание: а) аммиака в солях аммония; б) карбонатов в щелочи; в) углекислого газа в воде; г) азота в органических соединениях; д) P_2O_5 в удобрениях; ж) азота в удобрениях; з) H_2SO_4 , H_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в экстракционной фосфорной кислоте; и) H_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в суперфосфатной пульпе; к) сульфата аммония в удобрениях; л) H_2SO_4 и H_3PO_4 в суперфосфатной пульпе; м) фтора в удобрениях?

41. Что такое жесткость воды? Как определяется временная и постоянная жесткость воды методами кислотно-основного титрования?

42. В чем сущность количественного определения кетонов и альдегидов по реакции замещения с солянокислым гидроксил-амином? Записать уравнения реакций, расчетные формулы.

43. В чем сущность количественного определения формальдегида по реакции с гидросульфитом натрия? Записать уравнение реакции, расчетную формулу.

44. Как методами кислотно-основного титрования количественно определяют следующие функциональные группы органических соединений: а) карбоксильную группу; б) сульфогруппу; в) аминогруппу; г) гидроксильную группу; д) карбонильную группу?

45. Что характеризует и как определяется: а) кислотное число; б) число омыления; в) эфирное число — в органических веществах?

46. Рассчитать область скачка титрования, pH в точке эквивалентности и подобрать индикатор.

Вариант	Определяемое вещество	Титрант
1	0,2 М HCl	0,2 М NaOH
2	0,1 н. H ₂ SO ₄	0,1 М NaOH
3	0,01 М KOH	0,01 М HCl
4	0,2 М CH ₃ COOH	0,2 М NaOH
5	0,1 М HCOOH	0,1 М KOH
6	0,3 М C ₆ H ₅ COOH	0,3 М NaOH
7	0,1 М HF	0,1 М NaOH
8	0,2 М NH ₃	0,2 М HCl
9	0,1 М CH ₃ NH ₂	0,1 М HCl
10	0,3 М C ₂ H ₅ NH ₂	0,3 М HCl
11	0,1 М H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	0,1 М HCl
12	0,2 М (C ₂ H ₅) ₂ NH	0,2 М HCl
13	0,2 М KCN	0,2 М HCl
14	0,3 М NH ₄ Cl	0,3 М NaOH
15	0,2 М CH ₃ COONa	0,2 М HCl
16	0,1 М HCOONa	0,1 М HCl
17	0,2 М Na ₂ CO ₃	0,2 М HCl
18	0,1 М K ₂ HPO ₄	0,1 М HCl
19	0,1 М KH ₂ PO ₄	0,1 М NaOH
20	0,2 М H ₂ TeO ₃	0,2 М NaOH
21	0,2 М H ₃ PO ₄	0,2 М NaOH

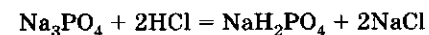
Решение типовых задач

Эквивалент в реакциях кислотно-основного титрования — это реальная или условная частица, соответствующая одному иону водорода в данной реакции.

Фактор эквивалентности ($f_{\text{экв}}(X)$) — число, показывающее, какая доля реальной частицы соответствует одному иону водорода в данной реакции.

ПРИМЕР 1. Определить молярную массу эквивалента Na₃PO₄ при титровании стандартным раствором HCl с индикатором метиловым оранжевым.

Решение. При титровании соли Na₃PO₄ раствором HCl в присутствии метилового оранжевого протекает реакция

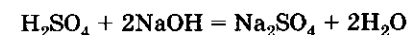


Как можно видеть, 1 моль Na₃PO₄ соответствует 2 ионам водорода в данной реакции, следовательно, $1/2$ Na₃PO₄ — условная частица, химически эквивалентная 1 иону H⁺, следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1/2$, а молярная масса эквивалента Na₃PO₄ равна:

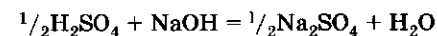
$$M(1/2\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{Na}_3\text{PO}_4)}{2} = \frac{163,941}{2} = 81,971 \text{ г/моль.}$$

ПРИМЕР 2. Чему равна молярная масса эквивалента H₂SO₄ при титровании раствором NaOH?

Решение. При титровании H₂SO₄ раствором NaOH протекает реакция:



Если разделить левую и правую части уравнения на 2:



то становится очевидным, что $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$; $M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ — молярная масса эквивалента H₂SO₄ равна:

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98,07 = 49,035 \text{ г/моль.}$$

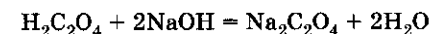
ПРИМЕР 3. Навеску H₂C₂O₄ · 2H₂O массой 0,6000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 18,34 мл NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH, его титр и титр этого раствора по H₂C₂O₄.

Решение. В соответствии с принципом эквивалентности число молей эквивалента титранта равно числу молей эквивалента определяемого компонента, тогда:

$$n(\text{NaOH}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}), \quad (7.1)$$

где $n(\text{NaOH})$ — число молей эквивалента NaOH, затраченное на титрование аликвоты раствора щавелевой кислоты.

Запишем уравнение реакции, протекающей при титровании:



Поскольку 1 моль щавелевой кислоты содержит 2 иона водорода, вступающих в реакцию со щелочью, то $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2$.

Из условия примера следует, что

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{п}}}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}}}, \quad (7.2)$$

где V_k — объем мерной колбы, в которой растворена навеска щавелевой кислоты; V_n — объем аликвоты полученного раствора, отобранного пипеткой на титрование.

Если обозначить молярную концентрацию раствора гидроксида натрия $c(\text{NaOH})$, то количество вещества NaOH можно выразить как

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \quad (7.3)$$

Подставляя выражения (7.2) и (7.3) в уравнение (7.1), после несложных преобразований получаем:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 \cdot V_n}{M(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot V_k}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,6000 \cdot 20,00 \cdot 1000}{63,033 \cdot 100 \cdot 18,34} = 0,1038 \text{ моль/л.}$$

Титр* $T(\text{NaOH})$ и титр по щавелевой кислоте $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ можно рассчитать по формулам

$$T(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000};$$

$$T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot M(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{NaOH})},$$

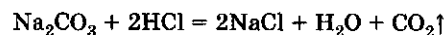
где $M(\text{NaOH})$ и $M(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ — молярные массы эквивалента NaOH и щавелевой кислоты, соответственно

$$T(\text{NaOH}) = \frac{0,1038 \cdot 39,997}{1000} = 0,004152 \text{ г/мл;}$$

$$T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{0,004152 \cdot 45,017}{39,997} = 0,004673 \text{ г/мл.}$$

ПРИМЕР 4. На реакцию смеси, состоящей из карбонатов натрия и калия, массой 0,4000 г израсходовали 22,00 мл 0,3000 М раствора HCl . Вычислить массовую долю (%) карбоната натрия и карбоната калия в смеси.

Решение Согласно уравнению



одному молю водорода соответствует условная частица $^{1/2}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, т. е. $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$.

В точке эквивалентности

$$n(^{1/2}\text{Na}_2\text{CO}_3) + n(^{1/2}\text{K}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}),$$

* Титр выражен в граммах на миллилитр (г/мл).

где $n(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}$ — число молей раствора HCl , затраченное на титрование.

Если через ω_x обозначить массовую долю (%) Na_2CO_3 в смеси, то число молей эквивалентов K_2CO_3 и Na_2CO_3 , содержащегося в навеске, равно:

$$n(^{1/2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{см}} \omega_x}{M(^{1/2}\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100};$$

$$n(^{1/2}\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{см}}(100 - \omega_x)}{M(^{1/2}\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 100}.$$

Сочетание этих соотношений дает:

$$\frac{m_{\text{см}} \omega_x}{M(^{1/2}\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100} + \frac{m_{\text{см}}(100 - \omega_x)}{M(^{1/2}\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 100} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}.$$

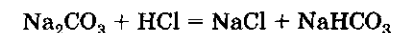
Подставляя числовые значения, получаем:

$$\frac{0,4000 \cdot x}{52,9942 \cdot 100} + \frac{0,4000 \cdot (100 - x)}{69,103 \cdot 100} = \frac{0,3000 \cdot 22,00}{1000};$$

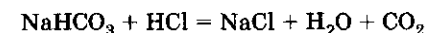
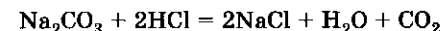
$$\omega_x = 46,12\% \text{ Na}_2\text{CO}_3; \quad 100 - 46,12 = 53,88\% \text{ K}_2\text{CO}_3.$$

ПРИМЕР 5. На титрование с фенолфталеином навески массой 0,4478 г, состоящей из Na_2CO_3 , NaHCO_3 и NaCl , потребовалось 18,80 мл 0,1998 М раствора HCl . При титровании с метиловым оранжевым на ту же массу израсходовали 40,00 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%) Na_2CO_3 и NaHCO_3 в смеси.

Решение При титровании смеси с фенолфталеином протекает реакция



а в присутствии метилового оранжевого



Следовательно, при титровании смеси в присутствии фенолфталеина с раствором хлороводородной кислоты взаимодействует только один компонент смеси Na_2CO_3 и количество его [массовую долю (%)] легко определить по формуле:

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot \Phi}{1000} \cdot \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{см}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{см}}}.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,1998 \cdot 18,80}{1000} \cdot 105,989 \cdot \frac{100}{0,4478} = 88,91\%.$$

Как следует из приведенных реакций, объем раствора HCl, затраченный на титрование гидрокарбоната натрия, можно представить так:

$$V(\text{HCl})^{\text{м.о.}} - 2V(\text{HCl})^{\text{ф.ф.}}$$

Отсюда

$$\omega_{\text{NaHCO}_3} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V(\text{HCl})^{\text{м.о.}} - 2V(\text{HCl})^{\text{ф.ф.}}) \cdot M(\text{NaHCO}_3) \cdot \frac{100}{m_{\text{см}}}}{1000}$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\omega_{\text{NaHCO}_3} = \frac{0,1998 \cdot (40,00 - 2 \cdot 18,80) \cdot 84,007 \cdot \frac{100}{0,4478}}{1000} = 9,00\%$$

ПРИМЕР 6. Для определения содержания формальдегида в пестициде навеску препарата массой 3,017 г обработали 50,00 мл 1,0 М раствора NaOH ($K = 0,9022$) в присутствии пероксида водорода. При нагревании произошла реакция



По охлаждении избыток щелочи оттитровали 20,12 мл раствора HCl с $T(\text{HCl}) = 0,03798$. Вычислить массовую долю (%) формальдегида в препарате пестицида.

Решение Сущность обратного титрования отражает формула

$$n(\text{HCHO}) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl}).$$

С учетом условий задачи выражаем число молей реагирующих веществ:

$$n(\text{HCHO}) = \frac{m\omega_x}{100 \cdot M(\text{HCHO})};$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot K \cdot V(\text{NaOH})}{1000}; \quad n(\text{HCl}) = \frac{T(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{M(\text{HCl})}.$$

Составляем расчетное уравнение:

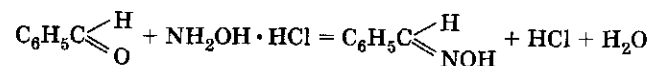
$$\frac{m\omega_x}{100 \cdot M(\text{HCHO})} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot K \cdot V(\text{NaOH})}{1000} - \frac{T(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{M(\text{HCl})}.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\frac{3,017 \cdot \omega_x}{100 \cdot 30,026} = \frac{1,0 \cdot 0,9022 \cdot 50,00}{1000} - \frac{0,03798 \cdot 20,12}{36,461};$$

$$\omega_x = 20,86\%.$$

ПРИМЕР 7. Для определения бензальдегида навеску массой 0,4728 г обработали раствором солянокислого гидроксиламина:



и выделившуюся хлороводородную кислоту оттитровали 19,45 мл 0,25 М NaOH ($K = 0,9845$). На титрование солянокислого гидроксиламина в холостом опыте израсходовали 1,75 мл того же раствора NaOH. Вычислить массовую долю (%) бензальдегида в исходном продукте.

Решение При титровании по методу замещения:

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}) = n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}),$$

следовательно, расчетная формула принимает вид:

$$\frac{m\omega_x}{100 \cdot M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COH})} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot K \cdot [V(\text{NaOH}) - V_{\text{хол}}]}{1000},$$

где ω_x — массовая доля бензальдегида в исходном продукте, %.

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\frac{0,4728 \cdot \omega_x}{100 \cdot 106,126} = \frac{0,25 \cdot 0,9845 \cdot (19,45 - 1,75)}{1000};$$

$$\omega_x = 97,79\%.$$

ПРИМЕР 8. Чему равна индикаторная ошибка титрования 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH с метиловым красным (pT5)?

Решение При титровании 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH величина pH в точке эквивалентности равна 7. Поскольку титрование с метиловым красным заканчивается при pH 5, наличие в растворе сильной кислоты вызовет H^+ -ошибку со знаком «-», так как раствор недотитрован:

$$\text{H}^+\text{-ошибка} = \frac{10^{\text{pT}} \cdot V_2}{cV_1} \cdot 100\% = \frac{10^{\text{pT}} \cdot 2V_1}{cV_1} \cdot 100\%,$$

где V_1 — объем титруемой кислоты; V_2 — общий объем раствора в конце титрования.

Так как при титровании использовались растворы одинаковой концентрации, то $V_2 = 2V_1$.

$$\text{H}^+\text{-ошибка} = \frac{10^{-5} \cdot 2V_1}{0,1 \cdot V_1} \cdot 100\% = -0,02\%.$$

Ошибка невелика, поэтому индикатор метиловый красный для титрования пригоден.

ПРИМЕР 9. Можно ли с точностью $\pm 0,1\%$ оттитровать 0,02 М NaOH 0,02 М раствором HCl с: а) фенолфталеином (pT 9); б) метиловым оранжевым (pT 4)?

Решение а) Точка эквивалентности достигается при pH 7. По окончании титрования с фенолфталеином (pH 9) в растворе еще имеется неоттитрованная сильная щелочь, что вызывает OH^- -ошибку:

$$\text{ОН}^- \text{-ошибка} = \frac{10^{-14+pT} \cdot V_2}{cV_1} \cdot 100\% = \frac{10^{-14+pT} \cdot 2V_1}{cV_1} \cdot 100\%.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\text{ОН}^- \text{-ошибка} = \frac{10^{-14+9} \cdot 2V_1}{0,02 \cdot V_1} \cdot 100\% = \frac{10^{-5}}{10^{-2}} \cdot 100\% = -0,1\%.$$

Следовательно, фенолфталеин вполне пригоден для этого титрования.

б) Титрование с метиловым оранжевым заканчивается при наличии в растворе некоторого избытка сильной кислоты (рН 4), т. е. будет наблюдаться Н⁺-ошибка (со знаком «+», так как раствор перетитрован):

$$\text{Н}^+ \text{-ошибка} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1}{0,02 \cdot V_1} \cdot 100\% = 1\%.$$

Большая ошибка не позволяет использовать метиловый оранжевый в данном титровании.

ПРИМЕР 10. Вычислить ошибку титрования 0,1 М этаноламина 0,1 М раствором НСl с: а) метиловым красным (рТ 5); б) фенолфталеином (рТ 9).

Решение. а) При использовании метилового красного титрование заканчивается при рН 5,0, т. е. в растворе имеется небольшой избыток сильной кислоты, которая вызовет Н⁺-ошибку:

$$\text{Н}^+ \text{-ошибка} = \frac{10^{-5} \cdot 2V_1}{0,1 \cdot V_1} \cdot 100\% = +0,02\%.$$

Следовательно, метиловый красный для данного титрования пригоден.

б) В точке эквивалентности рН равен:

$$\text{рН} = 7,0 - \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2} = 5,14.$$

При использовании фенолфталеина по окончании титрования (рТ 9) в растворе еще имеется неоттитрованное слабое основание, которое вызовет щелочную ошибку титрования:

$$\text{РОН-ошибка} = \frac{[\text{МОН}]}{[\text{М}]} = 10^{pK + pT - 14} = 10^{4,75 + 9 - 14} = 10^{-0,25},$$

отсюда

$$\lg (\text{РОН-ошибка}) = -0,25;$$

$$\text{РОН-ошибка} = 0,56.$$

Это значит, что неоттитрованная часть этаноламина относится к оттитрованной его части как 0,56 к 1, т. е. из 1,56 части перво-

начально взятого амина остаются неоттитрованными 0,56 части по массе, т. е.

$$\frac{1,56 - 100\%}{0,56 - x\%} \quad \left| \quad \text{РОН-ошибка} = -\frac{0,56 \cdot 100}{1,56} = -36\%.$$

Следовательно, индикатор фенолфталеин для данного титрования непригоден.

ПРИМЕР 11. С каким индикатором можно титровать раствор СН₃СООН, чтобы НА-ошибка не превышала ±0,1%?

Решение. Кислотная или НА-ошибка обусловлена наличием в растворе неоттитрованной слабой кислоты:

$$\text{НА-ошибка} = \frac{[\text{НА}]}{[\text{А}^-]},$$

где [НА] — концентрация неоттитрованной кислоты; [А⁻] — концентрация оттитрованной кислоты.

Из выражения константы диссоциации слабой кислоты НА следует, что

$$\frac{[\text{НА}]}{[\text{А}^-]} = \frac{[\text{Н}^+]}{K_{\text{НА}}}.$$

Поскольку [Н⁺] = 10^{-рТ} и K = 10^{-рК}, то

$$\text{НА-ошибка} = \frac{[\text{НА}]}{[\text{А}^-]} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}} = 10^{pK - pT}.$$

В условиях задачи НА-ошибка ограничена значением 0,1%. Следовательно, доля неоттитрованной кислоты составит 0,001 от общего количества кислоты (т. е. от количества оттитрованной кислоты):

$$\frac{[\text{НА}]}{[\text{А}^-]} \leq 10^{-3}.$$

Тогда уравнение для НА-ошибки принимает вид: 10^{рК - рТ} ≤ 10⁻³ или после логарифмирования рТ ≥ рК + 3.

Таким образом, для титрования уксусной кислоты могут быть использованы индикаторы с рТ ≥ 4,76 + 3 = 7,76. Например, фенолфталеин, м-крезоловый пурпурный, тропеолин 000 и др.

ЗАДАЧИ

1. Вычислить концентрации в соответствии с данными таблицы.

Вариант	Дано	Вычислить
1	T(H ₂ SO ₄) = 0,02446	c(1/2 H ₂ SO ₄)
2	T(NaOH) = 0,004020	c(NaOH)
3	T(HCl/КОН) = 0,01353	c(HCl)

Окончание табл.

Вариант	Дано	Вычислить
4	$T(\text{NaOH}/\text{CaO}) = 0,002914$	$c(\text{NaOH})$
5	$T(\text{NaOH}/\text{SO}_3) = 0,02174$	$c(\text{NaOH})$
6	$c(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1008$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
7	$c(\text{NaOH}) = 0,09981$	$T(\text{NaOH})$
8	$c(\text{HCl}) = 0,09798$	$T(\text{HCl}/\text{K}_2\text{O})$
9	$c(\text{NaOH}) = 0,1021$	$T(\text{NaOH}/\text{SO}_3)$
10	$c(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,09812$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$
11	$T(\text{HCl}) = 0,03798$	$T(\text{HCl}/\text{K}_2\text{O})$
12	$T(\text{KOH}) = 0,005727$	$T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4)$
13	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}) = 0,005643$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
14	$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,003645$	$T(\text{NaOH})$
15	$c(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01; K = 0,9123$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
16	$c(\text{KOH}) = 0,05; K = 0,8549$	$T(\text{KOH})$
17	$c(\text{HCl}) = 0,1046$	$T(\text{HCl}); T(\text{HCl}/\text{CaO})$
18	$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004852$	$c(\text{H}_2\text{SO}_4); c(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4);$ $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$
19	$c(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1; K = 0,9808$	$c(\text{H}_2\text{SO}_4); T(\text{H}_2\text{SO}_4);$ $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH})$

2. В 500 мл раствора содержится 2,6578 г Na_2CO_3 . Вычислить $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl})$ и молярную концентрацию эквивалента Na_2CO_3 при нейтрализации этого раствора: 1) до CO_2 ; 2) до NaHCO_3 .

3. В воде растворили 28,00 г «х. ч.» KOH и 40,20 г «х. ч.» NaOH и разбавили водой до 1500 мл. Вычислить молярную концентрацию полученного раствора.

4. К 550 мл 0,1925 М HCl прибавили 50,00 мл раствора HCl с титром 0,02370. Вычислить молярную концентрацию и титр полученного раствора.

5. Какой объем воды надо добавить к 1 л 0,5300 М HCl , чтобы получить 0,5000 М раствор?

6. Какой объем 4 М HCl надо прибавить к 500 мл раствора HCl с титром по CaO , равным 0,08400, чтобы получить раствор с титром по CaO , равным 0,09000?

7. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 9,3% ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 40 мл 0,35 М раствора H_2SO_4 ?

8. Какой объем раствора карбоната натрия с массовой долей 15% ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 120 мл 0,45 М раствора Na_2CO_3 ?

9. Какой объем хлороводородной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) необходим для приготовления 1 л 0,1000 М раствора?

10. Какой объем серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 2,5 л 0,2 н. раствора H_2SO_4 ($f_{\text{эква}} = 1/2$)?

11. Для приготовления 500 мл раствора было взято 20,00 мл хлороводородной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). Вычислить молярную концентрацию полученного раствора.

12. Какая масса щелочи, содержащей 98% NaOH и 2% индифферентных примесей, необходима для приготовления 200 мл 0,1 М раствора?

13. Из навески гидроксида натрия массой 8,5 г, содержащего, кроме NaOH , 4,00% Na_2CO_3 и 8,00% H_2O , приготовили 1 л раствора. Определить молярную концентрацию эквивалента полученного раствора, если Na_2CO_3 нейтрализуется до NaHCO_3 .

14. Вычислить молярную концентрацию и титр раствора HCl , если на титрование 0,4217 г буры израсходовано 17,50 мл этой кислоты.

15. Навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,6000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл NaOH . Определить молярную концентрацию раствора NaOH и его титр по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

16. Вычислить молярную концентрацию раствора NaOH , $T(\text{NaOH})$ и $T(\text{NaOH}/\text{HCl})$, если на титрование 20,00 мл его израсходовали 19,20 мл 0,1000 М HCl , приготовленной из фиксала.

17. Навеску щелочи массой 0,5341 г, содержащей 92% NaOH и 8% индифферентных примесей, растворили и довели до метки в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Определить молярную концентрацию кислоты, $T(\text{HCl})$ и $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$, если на титрование 15,00 мл раствора NaOH израсходовали 19,50 мл кислоты.

18. Определить молярную концентрацию раствора KOH , если на титрование 15,00 мл его израсходовали 18,70 мл раствора HCl с $T(\text{HCl}) = 0,002864$.

19. До какого объема нужно довести раствор, в котором содержится 1,532 г NaOH , чтобы на титрование его аликвоты в 20,00 мл израсходовать 14,70 мл HCl [$T(\text{HCl}) = 0,003800$]?

20. Какая масса Na_2CO_3 содержится в растворе, если на нейтрализацию до NaHCO_3 израсходовали 21,40 мл HCl [$T(\text{HCl}) = 0,002789$]?

21. Какую массу безводной Na_2CO_3 нужно взять, чтобы на ее титрование с метиловым оранжевым израсходовать 20,00 мл 0,1 М H_2SO_4 ?

22. Какую массу щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы на ее титрование израсходовать 20,00 мл 0,1 М NaOH ?

23. Какую массу вещества, содержащего 90% Na_2CO_3 и индифферентные примеси, нужно взять, чтобы на ее титрование с метиловым оранжевым израсходовать 20,00 мл 0,1 М HCl ?

24. Какую массу NaOH нужно взять, чтобы на титрование ее израсходовать 22,00 мл раствора HCl [$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{O}) = 0,003514$]?

25. Какую массу раствора фосфорной кислоты ($\rho = 1,68 \text{ г/см}^3$) необходимо перенести в колбу вместимостью 250,0 мл, чтобы на титрование 20,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовать 18,00 мл 0,1 М NaOH ?

26. Какую массу KH_2PO_4 нужно взять на анализ, чтобы на титрование ее с фенолфталеином израсходовать 20,00 мл 0,1 М KOH ?

27. Навеску фосфорной кислоты массой 0,1182 г растворили в воде и на ее титрование по фенолфталеину израсходовали 22,18 мл 0,1 М NaOH ($K = 0,9519$). Определить массовую долю (%) H_3PO_4 в пробе, результат пересчитать на содержание P_2O_5 .

28. На титрование раствора, содержащего 3,158 г технического KOH , израсходовали 27,45 мл раствора HCl [$T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,07862$]. Вычислить массовую долю (%) KOH в образце.

29. После сжигания навески колчедана массой 0,1400 г выделившийся сернистый газ поглотили раствором H_2O_2 на титрование образовавшейся серной кислоты с феноловым красным израсходовали 24,86 мл 0,1500 М NaOH . Вычислить массовую долю (%) серы в колчедане.

30. На нейтрализацию 0,1000 г смеси, состоящей из карбонатов калия и натрия, израсходовали 22,00 мл раствора HCl . Вычислить молярную концентрацию кислоты, если содержание Na_2CO_3 в смеси 37,00%.

31. На нейтрализацию 0,2140 г смеси, состоящей из карбонатов кальция и бария, израсходовали 15,00 мл 0,2000 М раствора хлороводородной кислоты. Определить массовую долю (%) CaCO_3 и BaCO_3 в смеси.

32. Навеску неизвестного вещества массой 2,000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование

25,00 мл раствора израсходовали 20,00 мл 0,4455 М HCl . Определить, что входило в состав анализируемого вещества: KOH или NaOH .

33. Навеску технического гидроксида натрия массой 0,3251 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 18,40 мл 0,1000 М HCl , а с метиловым оранжевым — 18,80 мл той же кислоты. Вычислить массовую долю (%) NaOH в образце.

34. На титрование с фенолфталеином смеси, состоящей из Na_2CO_3 , NaHCO_3 и NaCl , массой 0,4478 г потребовалось 18,80 мл 0,1998 М раствора HCl . При титровании с метиловым оранжевым на ту же навеску израсходовали 40,00 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%) Na_2CO_3 и NaHCO_3 в образце.

35. Навеску технического гидроксида натрия массой 0,4000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовали 19,20 мл раствора HCl [$T(\text{HCl}) = 0,003600$]. Такую же пробу раствора обработали BaCl_2 до полноты осаждения карбонатов и при титровании с фенолфталеином израсходовали 18,80 мл раствора HCl . Определить массовую долю (%) Na_2CO_3 в препарате.

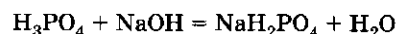
36. Пробу смеси хлороводородной и фосфорной кислот объемом 5,00 мл разбавили до 200,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовали 18,20 мл 0,1012 М NaOH ; при титровании такой же пробы раствора с фенолфталеином израсходовали 34,70 мл раствора NaOH . Какая масса HCl и H_3PO_4 содержалась в 100 мл смеси?

37. В мерную колбу вместимостью 500,0 мл ввели 10,00 мл смеси технических серной и фосфорной кислот и до метки наполнили водой. 25,00 мл этого раствора оттитровали 26,40 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,003600$] по метиловому оранжевому. При титровании такой же пробы по фенолфталеину израсходовали 40,00 мл раствора NaOH . Какая масса H_2SO_4 и H_3PO_4 содержалась в 1 л исходной смеси?

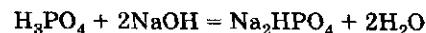
38. Пробу суперфосфатной пульпы объемом 5,00 мл разбавили до 250,0 мл, 25,00 мл фильтрата оттитровали 13,00 мл 0,1020 М KOH в присутствии метилового оранжевого. Затем продолжили титрование с фенолфталеином до розовой окраски, затратив 14,80 мл раствора KOH . Вычислить концентрацию H_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в пульпе.

39. При получении экстракционной фосфорной кислоты пробу реакционной массы объемом 10,00 мл разбавили до 500,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали 20,12 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004901$], а на титрование такого же объема с фенолфталеином — 32,01 мл NaOH. Вычислить концентрацию H_2SO_4 и H_3PO_4 (г/л).

40. Пробу экстракционной фосфорной кислоты объемом 5,00 мл разбавили до 250,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали 11,20 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}) = 0,004014$]:

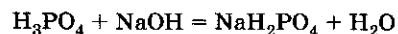
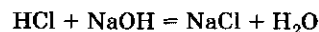


а на титрование такой же пробы с фенолфталеином

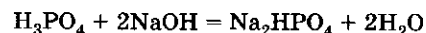
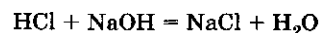


23,60 мл NaOH. Вычислить концентрации H_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в реакционной массе (г/л).

41. Навеску фосфорного удобрения массой 2,500 г после соответствующей обработки разбавили водой до 250,0 мл. Порцию раствора объемом 100,0 мл пропустили через катионит в H^+ -форме. Фильтрат и промывные воды собрали в мерную колбу вместимостью 500,0 мл. На титрование 100,0 мл этого раствора с бромкрезоловым зеленым израсходовали 12,87 мл 0,1 М NaOH ($K = 1,017$):



Такую же пробу оттитровали со смешанным индикатором, затратив 24,85 мл NaOH:



Вычислить массовую долю (%) P_2O_5 в удобрении.

42. Из навески фторапатита массой 1,000 г выделили фтор дистилляцией. Дистиллят нейтрализовали раствором NaOH до pH 3,5. Затем горячий раствор K_2SiF_6 оттитровали 9,85 мл 0,1 М NaOH ($K = 1,023$) с фенолфталеином:



Вычислить массовую долю (%) фтора в образце.

43. При анализе рассола 5,00 мл его пропустили через колонку с катионитом в H^+ -форме, вытекающий раствор и промывные воды собрали в мерную колбу вместимостью 250,0 мл и раствор довели до метки водой. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,46 мл 0,1 М NaOH ($K = 0,9612$). Вычислить концентрацию NaCl в рассоле.

44. Какую массу NH_4Cl , содержащую около 30% NH_3 , взяли для анализа, если после добавления к ней 50,00 мл 0,1000 М NaOH и нагревания до полного удаления аммиака избыток NaOH оттитровали 25,00 мл 0,1000 М HCl?

45. Какую массу NaNO_3 следует взять для анализа, чтобы после восстановления NO_3^- выделившийся аммиак мог быть поглощен 40,0 мл 0,1 М HCl и избыток кислоты оттитрован 20,0 мл 0,1 М NaOH?

46. Навеску соли аммония массой 1,000 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 50,00 мл 1,0720 М HCl и избыток кислоты оттитровали 25,40 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}) = 0,004120$]. Вычислить массовую долю (%) NH_3 в образце.

47. Навеску $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. К 20,00 мл раствора прибавили 50,00 мл 0,1122 М NaOH и нагрели до полного удаления NH_3 . Остаток щелочи оттитровали 18,00 мл раствора HCl (20,00 мл раствора NaOH эквивалентны 21,00 мл раствора HCl). Какая масса $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ содержалась в исходном растворе?

48. Для определения аммонийного азота навеску удобрения обработали формалином. На нейтрализацию выделившейся кислоты израсходовали 21,00 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}) = 0,003991$]. Какую навеску следует взять для анализа, если содержание азота в удобрении составляло примерно 20%?

49. Для определения аммонийного азота навеску удобрения массой 2,6351 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили формальдегид и выделившуюся кислоту оттитровали 18,72 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}) = 0,003987$]. На титрование формальдегида в холодном опыте израсходовали 0,50 мл NaOH. Вычислить массовую долю (%) азота в удобрении.

50. Навеску $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ массой 1,2899 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили формальдегид и на титрование выделившейся кис-

лоты израсходовали 24,22 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,003612$]. Вычислить массовую долю (%) азота в образце.

51. Навеску Na_2CO_3 массой 0,1032 г обработали 50,00 мл 0,09496 М HCl, избыток кислоты оттитровали 24,80 мл 0,1 М NaOH ($K = 1,298$) по метиловому оранжевому. Вычислить массовую долю (%) индифферентных примесей в образце.

52. К раствору, содержащему 0,3655 г Na_2CO_3 марки «х. ч.», добавили 40,00 мл раствора HClO_4 . Раствор прокипятили для удаления CO_2 и на титрование избытка HClO_4 израсходовали 11,25 мл NaOH (25,00 мл раствора NaOH эквивалентны 27,40 мл HClO_4). Определить молярную концентрацию растворов HClO_4 и NaOH.

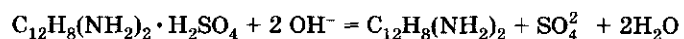
53. Определить постоянную жесткость воды, если к 100,0 мл исследуемой воды прибавили 20,00 мл раствора Na_2CO_3 [$T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}) = 0,003000$], смесь прокипятили и после отделения осадка карбонатов кальция и магния избыток Na_2CO_3 оттитровали 17,30 мл раствора HCl (20,00 мл раствора Na_2CO_3 эквивалентны 21,00 мл раствора HCl).

54. К смеси солей SrCO_3 и Li_2CO_3 массой 0,4789 г добавили 40,00 мл 0,5100 М HCl. Избыток кислоты оттитровали 20,00 мл NaOH [$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,01825$] по метиловому оранжевому. Вычислить массовую долю (%) SrCO_3 и Li_2CO_3 .

55. В каком объеме хлороводородной кислоты [$T(\text{HCl}) = 0,003638$] нужно растворить навеску CaCO_3 массой 0,1234 г, чтобы на титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовать 19,50 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}/\text{CaO}) = 0,002910$]?

56. Навеску сплава массой 0,1938 г растворили в хлороводородной кислоте и магний осадил гидрофосфатом натрия в среде аммонийного буфера. Осадок растворили в 50,00 мл 0,1 М HCl ($K = 0,9981$); на обратное титрование с метиловым оранжевым израсходовали 18,00 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}) = 0,004000$]. Определить массовую долю (%) Mg в сплаве.

57. Из раствора объемом 20,00 мл получили в кислой среде осадок бензидинсульфата. Осадок растворили в горячей воде и оттитровали 18,45 мл 0,1022 М NaOH:



Определить концентрацию (г/л) сульфата натрия в исходном растворе.

58. К раствору соли лантана объемом 20,00 мл прилили избыток раствора аммиака. Осадок гидроксида лантана растворили в 40,00 мл 0,1000 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 19,55 мл 0,1108 М NaOH. Определить концентрацию (г/л) лантана в исходном растворе.

59. Калий из навески карналлита массой 0,8372 г осадил в виде калиевой соли дипикриламином. Осадок растворили в ацетоне, прибавили 50,00 мл 0,1046 М HCl и после удаления ацетона избыток HCl оттитровали 22,34 мл 0,1124 М раствора NaOH. Вычислить массовую долю (%) KCl в карналлите, пересчитать это содержание на K_2O .

60. К навеске Na_3PO_4 массой 0,1000 г прибавили 25,00 мл 0,2000 М H_2SO_4 . На обратное титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовали 15,00 мл раствора NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH.

61. Какой объем 0,1012 М HCl прибавили к навеске Na_3PO_4 массой 0,2000 г, если на титрование полученного раствора с фенолфталеином затратили 25,00 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}) = 0,003400$]?

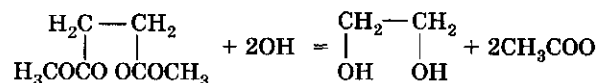
62. Навеску смеси чистых солей $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и Na_2HPO_4 массой 2,506 г обработали 21,60 мл 0,2500 М раствора HCl; избыток кислоты оттитровали 18,50 мл 0,1500 М раствора NaOH с фенолфталеином. Вычислить массовую долю (%) компонентов смеси.

63. Навеску апатитовой муки массой 5,000 г после кипячения с «царской водкой» перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл и раствор в колбе довели водой до метки. Из мерной колбы взяли 5,00 мл фильтрата и осадил PO_4^{3-} в виде молибдофосфата аммония. Полученный осадок растворили в 50,00 мл 0,2000 М KOH, избыток которого оттитровали 30,00 мл 0,1971 н. H_2SO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$) до обесцвечивания фенолфталеина. Вычислить массовую долю (%) P_2O_5 в образце.

64. Навеску чугуна массой 3,458 г после соответствующей обработки перенесли в мерную колбу вместимостью 200,0 мл. Из 25,00 мл полученного раствора фосфор осадил в виде молибдофосфата аммония. Осадок растворили в 50,00 мл 0,1075 М раствора NaOH. На титрование избытка щелочи в присутствии фенолфталеина израсходовали 20,45 мл 0,1 М HNO_3 ($K = 0,9817$). Вычислить массовую долю (%) фосфора в чугуне.

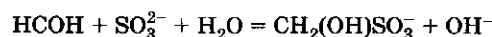
65. К раствору смеси аминокислот, содержащему 0,1046 г глицина и 0,0848 г аланина, прибавили избыток формалина, предварительно нейтрализованного по фенолфталеину. Полученные соединения оттитровали 0,1016 М раствором NaOH. Вычислить объем титранта.

66. К навеске раствора массой 1,000 г, содержащего этиленгликоль, добавили уксусный ангидрид и нейтрализовали раствором NaOH по фенолфталеину. Для омыления образовавшегося эфира ввели 25,00 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}) = 0,04020$]:



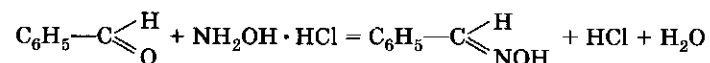
Смесь прокипятили и после охлаждения избыток щелочи оттитровали 10,20 мл раствора HCl с [$T(\text{HCl}) = 0,03798$]. Вычислить массовую долю (%) этиленгликоля ($M = 62,07$ г/моль) в растворе.

67. Пробу раствора формальдегида объемом 5,00 мл разбавили до 100,0 мл. К аликвоте раствора объемом 5,00 мл добавили сульфит натрия:



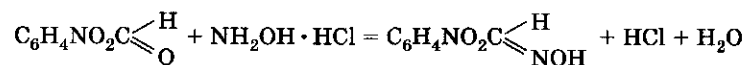
Ионы гидроксидов, образовавшиеся в результате реакции, оттитровали 22,45 мл 0,1000 н. ($f_{\text{экв}} = 1/2$) раствора серной кислоты. Вычислить концентрацию (г/л) CH_2O в исходном растворе.

68. Для определения бензальдегида навеску массой 0,4728 г обработали раствором солянокислого гидросиламина:

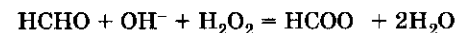


и выделившуюся HCl оттитровали 19,45 мл 0,25 М NaOH ($K = 0,9845$). На титрование солянокислого гидросиламина в холостом опыте израсходовали 1,75 мл того же раствора NaOH. Вычислить массовую долю (%) бензальдегида ($M = 106,13$ г/моль) в исходном продукте.

69. Какую массу продукта, содержащего 98% *m*-нитробензальдегида ($M = 151,13$ г/моль), нужно взять на анализ, чтобы после добавления к ней солянокислого гидросиламина выделившуюся хлороводородную кислоту можно было оттитровать 20,00 мл 0,1 М NaOH ($K = 1,048$):



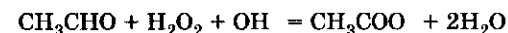
70. Навеску пестицида, содержащего 20,86% формальдегида, массой 3,017 г обработали 50,00 мл 1,0 М NaOH ($K = 0,9022$) в присутствии пероксида водорода:



Избыток щелочи оттитровали раствором HCl [$T(\text{HCl}) = 0,03798$]. Какой объем HCl затратили на титрование?

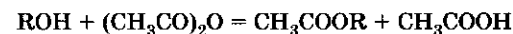
71. При определении содержания этилового спирта в смеси с толуолом и водой к 1,000 г смеси добавили уксусный ангидрид и пиридин. Дистиллят, содержащий этилацетат, обработали 23,75 мл 1,000 М NaOH, провели омыление эфира и оттитровали избыток щелочи 15,25 мл 1,000 М раствора HCl в присутствии фенолфталеина. Вычислить массовую долю (%) этилового спирта в смеси.

72. Навеску раствора массой 50,00 г, содержащего уксусный альдегид, этилацетат и индифферентные примеси, разбавили водой до 250,0 мл и 50,0 мл полученного раствора смешали с 50,00 мл 0,04431 М раствора NaOH. При кипячении в колбе с обратным холодильником в присутствии пероксида водорода эфир количественно омылялся, а уксусный альдегид окислялся до ацетата:

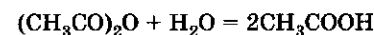


На титрование избытка непрореагировавшей щелочи израсходовали 9,78 мл раствора HCl [$T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,001014$]. 25,00 мл раствора пробы обработали раствором солянокислого гидросиламина для превращения уксусного альдегида в соответствующий оксим. На титрование выделившейся хлороводородной кислоты израсходовали 10,50 мл стандартного раствора NaOH. Вычислить массовую долю (%) ацетальдегида и этилацетата в пробе.

73. К навеске одноатомного спирта массой 0,0520 г добавили раствор уксусного ангидрида в пиридине:



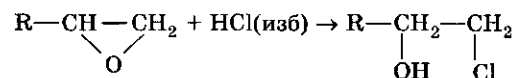
Для перевода оставшегося уксусного ангидрида в уксусную кислоту добавили воду:



Суммарное количество уксусной кислоты, образовавшееся в результате этих реакций, оттитровали 8,48 мл 0,1000 М NaOH. В холостом опыте при добавлении воды к такому же количеству ангидрида на титрование CH_3COOH израсходовали 12,58 мл рас-

творы NaOH. Вычислить молекулярную массу одноатомного спирта.

74. Навеску эпоксидной смолы массой 0,5248 г растворили в ацетоне и добавили 50,00 мл 0,1 М раствора HCl ($K = 0,9816$):



На титрование избытка кислоты израсходовали 18,45 мл NaOH [$T(\text{NaOH}) = 0,004060$]. Вычислить массовую долю (%) эпоксидных групп в смоле.

75. При анализе 0,4691 г технического *p*-нитрофенола по Кьельдалю для поглощения аммиака в приемник поместили 50,00 мл 0,1053 н. H_2SO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$). На титрование избытка кислоты израсходовали 21,20 мл NaOH [$T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005002$]. Вычислить массовую долю (%) *p*-нитрофенола в образце.

76. Какую массу 2,5-динитрофенола $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$ следует взять для определения азота по Кьельдалю, чтобы выделившийся аммиак мог быть поглощен 50,00 мл 0,2000 н. H_2SO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$) и избыток кислоты оттитрован 20,00 мл 0,2000 М NaOH?

77. Для определения азота по Кьельдалю из навески бензанилида массой 0,8842 г аммиак отогнали в колбу, содержащую 50,00 мл 0,1 н. H_2SO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$) ($K = 1,071$). На титрование избытка кислоты израсходовали 18,05 мл NaOH [$T(\text{NaOH}) = 0,004020$]. Вычислить массовую долю (%) азота и основного компонента $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ ($M = 197,24$ г/моль) в образце.

78. Пробу водного раствора, содержащего никотин, объемом 50,00 мл после подкисления обработали 20,00 мл 0,05 М ($K = 0,8917$) раствора пикриновой кислоты. Осадок пикрата $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ промыли. Фильтрат и промывные воды довели до объема 200,0 мл. Аликвоту 25,00 мл этого раствора оттитровали методом двухфазного титрования в присутствии хлороформа, затратив 23,16 мл 0,0010 М ($K = 0,9514$) раствора метиленового голубого. Вычислить концентрацию никотина (г/л) в исходном растворе.

79. Навеска технической пикриновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ массой 1,8219 г была растворена в мерной колбе вместимостью 500,0 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора по ме-

тоду двухфазного титрования в присутствии хлороформа затратили 15,26 мл 0,01 М ($K = 0,9787$) раствора метиленового голубого. Вычислить молярную концентрацию раствора и массовую долю (%) пикриновой кислоты в исходном препарате.

80. Какую массу фенола, содержащего около 3% индифферентных примесей, нужно взять для анализа, чтобы на титрование ее в среде метилэтилкетона с азофиолетовым израсходовать 5,00 мл 0,1000 М бензольно-метанольного раствора гидроксида тетраэтиламмония?

81. На титрование навески α -нафтола массой 0,0200 г в среде метилэтилкетона израсходовали 1,40 мл бензольно-метанольного раствора гидроксида тетраэтиламмония. Определить молярную концентрацию эквивалента титранта.

82. Какую массу биохимического лигнина, содержащего 5% фенольных OH-групп, нужно взять для анализа, чтобы на титрование ее в среде диметилформамида израсходовать 4,50 мл 0,0300 М бензольного раствора метилата калия?

83. К навеске гвоздичного масла массой 0,0997 г добавили этилендиамин и оттитровали ее 9,50 мл 0,1000 М бензольно-метанольного раствора метилата натрия. Вычислить массовую долю (%) фенола в образце.

84. Какую массу гидрофталата калия нужно растворить в мерной колбе вместимостью 100,0 мл, чтобы на титрование 10,00 мл полученного раствора израсходовать 10,00 мл 0,1 М ($K = 1,082$) раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте?

85. Навеску безводного карбоната натрия массой 0,2546 г растворили в ледяной уксусной кислоте в мерной колбе вместимостью 50,00 мл. На титрование 5,00 мл этого раствора израсходовали 4,61 мл раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Вычислить молярную концентрацию титранта.

86. Какую массу дифенилгуанидина нужно растворить в мерной колбе вместимостью 50,00 мл, чтобы на титрование 5,00 мл полученного раствора израсходовать 2,00 мл 0,1 М раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте?

87. На титрование 0,1758 г гидросалицилата натрия, содержащего индифферентные примеси, в среде ледяной уксусной кислоты израсходовали 9,87 мл 0,1 М ($K = 1,1008$) раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Вычислить массовую долю (%) основного вещества в препарате.

88. Вычислить индикаторную ошибку титрования:

Вариант	Определяемое вещество	Титрант	Индикатор	pT
1	0,01 М HCl	0,01 М NaOH	Фенолфталеин	9
2	0,1 М NaOH	0,1 М HCl	Метиловый красный	5
3	0,1 М NaOH	0,1 М HCl	Тимолфталеин	10
4	0,2 М HCl	0,2 М NaOH	Метиловый красный	5
5	0,1 М HCl	0,2 М NaOH	Метиловый красный	5
6	0,01 М NH ₃	0,01 М HCl	Метиловый оранжевый	4
7	0,01 М NH ₃	0,01 М HCl	Тимолфталеин	10
8	0,1 М HCOOH	0,1 М NaOH	Метиловый оранжевый	4
9	0,1 М HF	0,1 М NaOH	Фенолфталеин	9

89. Можно ли с точностью $\pm 0,1\%$ оттитровать 0,01 М HCl 0,01 М NaOH с бромфеноловым синим ($pT = 3,8$)?

90. Можно ли с точностью $\pm 0,1\%$ оттитровать 0,2 М HCl 0,2 М NaOH с о-крезолфталеином ($pT = 9$)?

91. Можно ли с точностью $\pm 0,1\%$ оттитровать 0,01 М NH₃ 0,01 М HCl с фенолфталеином ($pT = 9$)?

92. С каким индикатором можно титровать раствор NH₃, чтобы ROH-ошибка не превышала $\pm 0,1\%$?

93. С каким индикатором можно титровать раствор CH₃COOH, чтобы HA-ошибка не превышала $\pm 0,1\%$?

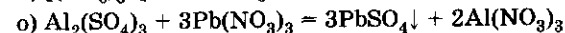
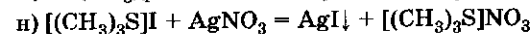
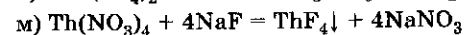
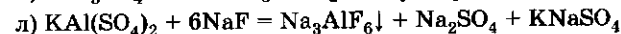
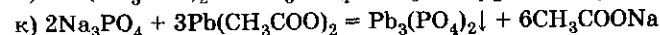
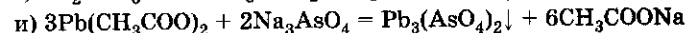
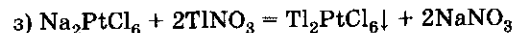
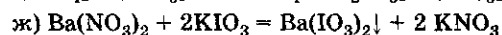
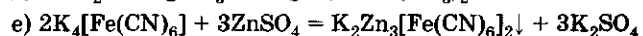
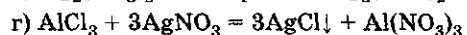
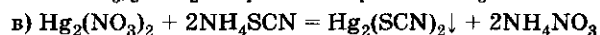
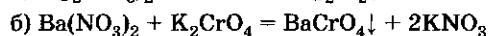
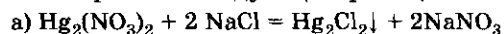
94. Можно ли с точностью $\pm 0,1\%$ оттитровать 0,01 М CH₃COOH 0,01 М NaOH с нейтральным красным ($pT = 7$)?

ГЛАВА 8

Осадительное титрование

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Вычислить молярную массу эквивалента вещества, указанного первым в следующих реакциях:



2. В каком случае скачок титрования будет наибольший, а в каком — наименьший, если раствором AgNO₃ титруют: а) 0,1 М растворы KI, KBr, KCl; б) 0,01 М KI, 0,1 М KI, 1 М KI?

3. В каком порядке будут выпадать осадки при argentометрическом определении смеси, содержащей хлорид-, бромид- и иодид-ионы одинаковой концентрации? Какой вид будет иметь кривая титрования такой смеси?

4. Вывести формулы для вычисления pCl при титровании 0,1 М NaCl 0,1 н. раствором: а) AgNO₃; б) Hg₂(NO₃)₂ ($f_{экв} = 1/2$), если определяемое вещество оттитровано на 99,9, 100 и 100,1%.

5. В таблице приведены примеры титрований. Определить, какой метод (прямое титрование, обратное или титрование по замещению) использован в каждом конкретном случае. Привести формулу для расчета результата анализа.

Вариант	Анализируемое вещество	Уравнение реакции	Титрование
1	KCl	$2 KCl + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2Cl_2 \downarrow + 2 KNO_3$	Титруют раствором Hg ₂ (NO ₃) ₂
2	KBr	$KBr + AgNO_3(изб) = AgBr \downarrow + KNO_3$	Избыток AgNO ₃ титруют NH ₄ SCN
3	NaCl	$NaCl + AgNO_3 = AgCl \downarrow + NaNO_3$	Титруют раствором AgNO ₃
4	ZnSO ₄	$3 ZnSO_4 + 2 K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + 3 K_2SO_4$	Титруют раствором K ₄ [Fe(CN) ₆]
5	Na ₂ SO ₄	$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 \downarrow + 2 NaCl$	Титруют раствором BaCl ₂
6	NaCl	$NaCl + AgNO_3(изб) = AgCl \downarrow + NaNO_3$	Избыток AgNO ₃ титруют раствором KSCN
7	K ₃ PO ₄	$2 K_3PO_4 + 3 Pb(CH_3COO)_2 = Pb_3(PO_4)_2 \downarrow + 6 CH_3COOK$	Титруют раствором Pb(CH ₃ COO) ₂

* Диметилглиоксим.

Окончание табл.

Вариант	Анализируемое вещество	Уравнение реакции	Титрование
8	CHBr ₃ (бромформ)	CHBr ₃ + 4KOH = HCOOK + 3KBr + 2H ₂ O	КВг титруют раствором Hg ₂ (NO ₃) ₂
9	CHCl ₃ (хлороформ)	Cl ⁻ + AgNO ₃ (изб) = AgCl↓ + NO ₃ ⁻	Избыток AgNO ₃ титруют раствором NH ₄ SCN
10	NaF	6NaF + KAl(SO ₄) ₂ + NaCl = Na ₃ AlF ₆ ↓ + KCl + 2Na ₂ SO ₄	Титруют раствором KAl(SO ₄) ₂ в среде этанола

6. В каких условиях применяют метод Мора? Какие ионы мешают определению хлорида этим методом?

7. Какие из ионов — Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, Ag⁺ — можно определить титрованием по методу Мора? Выбор обосновать.

8. Как определить концентрацию ионов Ag⁺ и ионов Cl⁻ тиоцианатометрическим методом? Записать соответствующие уравнения реакций и расчетные формулы.

9. Дать сравнительную оценку методов Мора и Фольгарда при определении галогенидов.

10. При титровании раствора какого галогенида (NaCl или NaBr) точность тиоцианатометрического определения будет выше при условии их одинаковой концентрации?

11. Назвать наиболее распространенные адсорбционные индикаторы. Каков механизм их действия?

12. Какие процессы происходят на поверхности осадка вблизи точки эквивалентности при переходе от недотитрованного раствора к точке эквивалентности и далее к перетитрованному раствору?

13. Как приготовить рабочий раствор нитрата ртути(I) и установить его концентрацию? Каковы условия хранения этого раствора?

14. Назвать установочные вещества для определения концентрации раствора нитрата ртути(I). Записать соответствующие уравнения реакций и расчетные формулы.

15. При титровании какого раствора скачок титрования будет наибольшим, если титруют раствором Hg₂(NO₃)₂: а) 0,01 М NaCl, 0,1 М NaCl или 1 М NaCl; б) 0,1 М растворы NaCl, NaBr, NaI?

16. Каков механизм действия железотиоцианатного индикатора при меркурометрическом определении галогенидов? Какова роль «холостого» опыта в меркурометрии?

17. Какие вещества можно определить методом меркурометрии?

18. Дать сравнительную характеристику методам меркурометрии и аргентометрии.

19. Как фиксируется точка эквивалентности с помощью внешних индикаторов? Привести примеры титрования по методу осаждения с внешними индикаторами.

20. Как провести анализ галогенсодержащих органических соединений с помощью осадительного титрования?

21. Построить кривые титрования по методу осаждения следующих веществ:

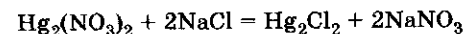
Вариант	Определяемое вещество	Титрант
1	0,1 М AgNO ₃	0,1 М NH ₄ SCN
2	0,05 М KI	0,1 М AgNO ₃
3	0,05 М NaBr	0,05 М AgNO ₃
4	0,2 н. K ₂ CrO ₄ (f _{экв} = 1/2)	0,2 М AgNO ₃
5	0,1 М KCl	0,1 М AgNO ₃
6	0,1 М NaCl	0,1 н. Hg ₂ (NO ₃) ₂ (f _{экв} = 1/2)
7	0,02 М KI	0,02 н. Hg ₂ (NO ₃) ₂ (f _{экв} = 1/2)
8	0,05 М KBr	0,05 н. Hg ₂ (NO ₃) ₂ (f _{экв} = 1/2)
9	0,1 н. BaCl ₂ (f _{экв} = 1/2)	0,1 н. Na ₂ SO ₄ (f _{экв} = 1/2)
10	0,2 н. Ba(NO ₃) ₂ (f _{экв} = 1/2)	0,2 н. K ₂ CrO ₄ (f _{экв} = 1/2)
11	0,1 н. Pb(NO ₃) ₂ (f _{экв} = 1/2)	0,1 н. K ₂ CrO ₄ (f _{экв} = 1/2)
12	0,1 н. Pb(NO ₃) ₂ (f _{экв} = 1/2)	0,1 М KIO ₃
13	0,2 н. Ba(NO ₃) ₂ (f _{экв} = 1/2)	0,2 М KIO ₃
14	0,05 М NH ₄ SCN	0,05 н. Hg ₂ (NO ₃) ₂ (f _{экв} = 1/2)
15	0,1 н. Na ₃ PO ₄ (f _{экв} = 1/3)	0,1 н. Pb(NO ₃) ₂ (f _{экв} = 1/2)

Решение типовых задач

Эквивалент в реакциях осаждения — это реальная или условная частица, взаимодействующая с 1 моль однозарядного иона или 1/2 моль двухзарядного иона и т. д.

ПРИМЕР 1. Чему равна молярная масса эквивалента Hg₂(NO₃)₂ при титровании NaCl?

Решение. Запишем уравнение реакции титрования NaCl раствором Hg₂(NO₃)₂:



Если разделить левую и правую части уравнения на 2

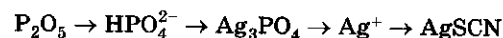


то становится очевидным, что 1 моль (1 эквивалент) NaCl взаимодействует с $1/2$ моль $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 1/2$.

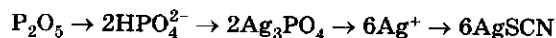
Молярная масса эквивалента $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ равна:

$$M(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{M(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{2} = \frac{525,19}{2} = 262,60 \text{ г/моль}.$$

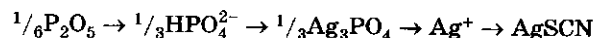
ПРИМЕР 2. Чему равна молярная масса эквивалента P_2O_5 , если определение проводилось по схеме



Решение. Учтем коэффициенты, устанавливающие химическую эквивалентность (стехиометрию) рассматриваемых соединений



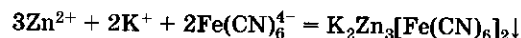
Чтобы соотносить эти соединения к 1 моль (1 эквиваленту) AgSCN, разделим эти соотношения на 6:



где $1/6 \text{P}_2\text{O}_5$ — условная частица, химически эквивалентная 1 моль AgSCN. Следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{P}_2\text{O}_5) = 1/6$ и молярная масса эквивалента P_2O_5 равна:

$$M(1/6 \text{P}_2\text{O}_5) = \frac{M(\text{P}_2\text{O}_5)}{6} = \frac{141,945}{6} = 23,66 \text{ г/моль}.$$

ПРИМЕР 3. Чему равна молярная масса эквивалента $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ при титровании Zn^{2+} по реакции



Решение. Эквивалент Zn^{2+} — это условная частица $1/2 \text{Zn}^{2+}$. Если разделить левую и правую части уравнения на 6:



то очевидно, что с эквивалентом ($1/2 \text{Zn}^{2+}$) цинка взаимодействует $1/3$ моль $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 1/3$ и молярная масса эквивалента $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ равна:

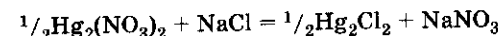
$$M(1/3 \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = \frac{M(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])}{3} = \frac{368,35}{3} = 122,78 \text{ г/моль}.$$

ПРИМЕР 4. На титрование 20,00 мл раствора NaCl [$T(\text{NaCl}/\text{Ag}) = 0,005750$] израсходовали 25,00 мл раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Определить молярную концентрацию эквивалента $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, титр раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и условный титр $T(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2/\text{Cl})$.

Решение. В соответствии с принципом эквивалентности число молей эквивалента титранта равно числу молей эквивалента определяемого вещества в точке эквивалентности:

$$n(\text{NaCl}) = n(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2). \quad (8.1)$$

Эквивалент нитрата ртути(I) — это условная частица, соответствующая 1 моль NaCl, т. е.



Из условия задачи следует, что

$$n(\text{NaCl}) = \frac{T(\text{NaCl}/\text{Ag}) \cdot V(\text{NaCl})}{M(\text{Ag})}. \quad (8.2)$$

Если обозначить молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ как $c(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$, то

$$n(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{c(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{1000}. \quad (8.3)$$

Подставляя выражения (8.2) и (8.3) в уравнение (8.1), после несложных преобразований получаем:

$$c(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{T(\text{NaCl}/\text{Ag}) \cdot V(\text{NaCl}) \cdot 1000}{M(\text{Ag}) \cdot V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)};$$

$$c(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,005750 \cdot 20,00 \cdot 1000}{107,868 \cdot 25,00} = 0,04264 \text{ моль/л}.$$

Титр раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и условный титр раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ по хлору рассчитываем по формулам

$$T(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{c(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot M(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{1000};$$

$$T(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2/\text{Cl}) = \frac{T(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot M(\text{Cl})}{M(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)},$$

где $M(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$ и $M(\text{Cl})$ — молярные массы эквивалентов $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и хлора соответственно.

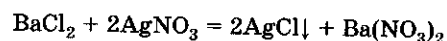
Подставляя числовые значения, получаем:

$$T(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,04264 \cdot 525,19}{1000 \cdot 2} = 0,01120 \text{ г/мл};$$

$$T(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2/\text{Cl}) = \frac{0,01120 \cdot 35,453}{262,595} = 0,001512 \text{ г/мл}.$$

ПРИМЕР 5. Навеску технического BaCl_2 массой 6,700 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовали 23,25 мл раствора AgNO_3 [$T(\text{AgNO}_3) = 0,008048$]. Вычислить массовую долю (%) BaCl_2 в образце.

Решение Согласно уравнению



одному молю Ag^+ соответствует частица $1/2\text{BaCl}_2$, т. е. $f_{\text{экв}}(\text{BaCl}_2) = 1/2$.

В точке эквивалентности

$$n(1/2\text{BaCl}_2) = n(\text{AgNO}_3),$$

где $n(\text{AgNO}_3)$ — число моль раствора AgNO_3 , затраченное на титрование.

Если через ω_x обозначить массовую долю (%) BaCl_2 в образце, то число моль эквивалента BaCl_2 , содержащееся в аликвоте раствора, взятого на титрование, равно:

$$n(1/2\text{BaCl}_2) = \frac{m\omega_x}{M(1/2\text{BaCl}_2) \cdot 100} \cdot \frac{V_n}{V_k},$$

где m — масса навески технического BaCl_2 .

Сочетание этих соотношений дает:

$$\frac{m\omega_x}{M(1/2\text{BaCl}_2) \cdot 100} \cdot \frac{V_n}{V_k} = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{M(\text{AgNO}_3)}.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

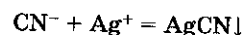
$$\frac{6,700 \cdot \omega_x}{104,12 \cdot 100} \cdot \frac{25,00}{100,0} = \frac{0,008048 \cdot 23,95}{169,873};$$

$$\omega_x = 70,53\%.$$

ПРИМЕР 6. Из образца протравы для семян массой 5,000 г отогнали формальдегид в колбу вместимостью 500,0 мл и довели до метки водой. К 25,00 мл полученного раствора добавили 25,00 мл 0,1000 М KCN для превращения формальдегида в циангидрин калия:



Для осаждения избытка KCN добавили 50,00 мл 0,1000 М AgNO_3 :



Избыток AgNO_3 оттитровали 18,25 мл 0,1500 М NH_4SCN . Рассчитать массовую долю (%) CH_2O в пробе.

Решение При обратном титровании

$$n(\text{CH}_2\text{O}) = n(\text{KCN}) - [n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN})] = n(\text{KCN}) - n(\text{AgNO}_3) + n(\text{NH}_4\text{SCN}).$$

Отсюда

$$n(\text{CH}_2\text{O}) = \left(\frac{c(\text{KCN}) \cdot V(\text{KCN})}{1000} - \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} + \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \right) \cdot \frac{V_k}{V_n}.$$

Тогда расчетная формула для определения массовой доли (%) формальдегида в пробе будет иметь вид:

$$\omega(\text{CH}_2\text{O}) = \left(\frac{c(\text{KCN}) \cdot V(\text{KCN})}{1000} - \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} + \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \right) \cdot \frac{V_k}{V_n} \cdot M(\text{CH}_2\text{O}) \cdot \frac{100}{m_{\text{обр}}},$$

где $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30,026$ г/моль — молярная масса эквивалента формальдегида, так как 1 моль CH_2O взаимодействует с 1 моль CN^- .

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\omega(\text{CH}_2\text{O}) = \frac{0,1000 \cdot 25,00 - 0,1000 \cdot 50,00 + 0,1500 \cdot 18,25}{1000} \cdot 30,026 \times$$

$$\times \frac{500,00}{25,00} \cdot \frac{100}{5,000} = 2,85\%.$$

ПРИМЕР 7. К навеске технического бромформа CHBr_3 массой 1,013 г добавили спиртовой раствор KOH и провели омыление бромформа до KBr. Раствор нейтрализовали и разбавили до 250,0 мл. Аликвоту объемом 20,00 мл полученного раствора оттитровали 19,48 мл 0,05 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$), ($K = 0,9816$) в присутствии FeSCN^{2+} в качестве индикатора. На титрование индикатора в «холостой» пробе израсходовали 0,56 мл того же раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Вычислить массовую долю (%) бромформа в образце.

Решение. Из уравнения реакции



видно, что при омылении бромформа спиртовым раствором KOH из 1 моль CHBr_3 образуется 3 моль KBr, поэтому

$$n(1/2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = n(1/3\text{CHBr}_3).$$

Объем $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, израсходованный на титрование KBr, образовавшегося при омылении бромформа, определяется разностью общего объ-

ема $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и объема $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в холостом опыте, когда титруется только индикатор:

$$V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 19,48 - 0,56 = 18,92 \text{ мл.}$$

Массовая доля (%) бромформа в образце равна:

$$\omega(\text{CHBr}_3) = \frac{c(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot K \cdot V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{1000} \cdot M(1/3 \text{CHBr}_3) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_{\text{н}}} \cdot \frac{100}{m};$$

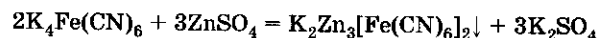
$$\omega(\text{CHBr}_3) = \frac{0,05 \cdot 0,98165 \cdot 18,92}{1000} \cdot 84,26 \cdot \frac{250,0}{20,00} \cdot \frac{100}{1,018} = 96,55\%.$$

ЗАДАЧИ

1. Какая масса соли, формула которой указана в таблице, требуется для приготовления V (мл) раствора с заданной в таблице молярной концентрацией эквивалента:

Вариант	Формула соли	V , мл	Концентрация
1	KCl	250	0,05 М
2	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	500	0,05 н. ($f_{\text{эkv}} = 1/2$)
3	NaCl	250	0,05 М
4	AgNO_3	250	0,1 М
5*	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	500	0,1 н. ($f_{\text{эkv}} = 1/3$)

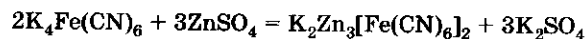
* Расчет произвести в соответствии с уравнением реакции



2. Определить молярную концентрацию эквивалента, титр (T_A) и титр по определяемому веществу В ($T_{A/B}$) рабочего раствора А по результатам титрования навески установочного вещества, указанного в таблице:

Вариант	Установочное вещество		Рабочий раствор А		Вещество В
	формула	навеска, г	формула	V , мл	
1	NaCl	0,1394	AgNO_3	21,74	NaI
2	NaCl	0,1050	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	20,00	KBr
3	NaCl	0,0585	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	20,00	KCl
4*	Zn	0,1333	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	18,42	ZnSO_4

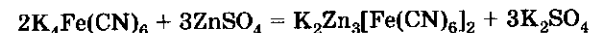
* Расчет концентрации произвести в соответствии с уравнением реакции



3. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента, титр (T_A) и титр по определяемому веществу В ($T_{A/B}$) рабочего раствора А по следующим данным титрования раствора установочного вещества С:

Вариант	Раствор установочного вещества С				Рабочий раствор А		Вещество В
	Состав	c	K	V , мл	Состав	V , мл	
1	NaCl	0,05 М	0,9640	20,00	AgNO_3	19,64	KSCN
2	NaCl	0,05 М	1,106	25,00	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	20,16	NaBr
3*	ZnSO_4	0,1 н.	0,9712	20,00	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	24,05	Zn

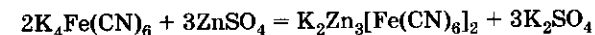
* Расчет концентрации произвести в соответствии с уравнением реакции



4. На титрование 20,00 мл раствора NaCl [$T(\text{NaCl}/\text{Ag}) = 0,005750$] израсходовали 25,00 мл раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Определить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

5. Для анализа сплава, содержащего 85,00% Ag, взяли навеску массой 0,5000 г. Вычислить молярную концентрацию раствора KSCN, если на титрование потребовалось 25,00 мл.

6. Какую массу пигмента, содержащего около 70% ZnO, следует взять для приготовления 500,0 мл раствора, чтобы при титровании 25,00 мл его расходовалось 20,00 мл 0,1000 н. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($f_{\text{эkv}} = 1/3$)? Реакция взаимодействия:



7. Какую массу минерала, содержащего около 75% KCl, следует взять для приготовления 200,0 мл раствора, чтобы на титрование 25,00 мл его расходовалось 20,00 мл 0,1000 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{эkv}} = 1/2$)?

8. Какой объем рассола, содержащего около 60 г/л NaCl, следует взять для приготовления 200,0 мл раствора, чтобы на титрование 25,00 мл его расходовалось 20,00 мл 0,0500 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{эkv}} = 1/2$)?

9. Какое вещество (NaBr или KBr) было взято для анализа, если на титрование 0,2332 г его по методу Мора было израсходовано 18,77 мл 0,1044 М раствора AgNO_3 ?

10. Какую массу сплава, содержащего около 60% серебра, следует взять на анализ, чтобы после ее растворения и добавления 20,00 мл 0,2000 М NH_4SCN на титрование избытка NH_4SCN потребовалось 20,00 мл 0,1000 М AgNO_3 ?

11. Какую массу вещества, содержащего 63% NaCl и 37% KCl , следует взять для анализа, чтобы после добавления 40,00 мл 0,1000 М AgNO_3 избыток серебра мог быть оттитрован 15,00 мл NH_4SCN в присутствии $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (1,00 мл раствора NH_4SCN эквивалентен 1,10 мл раствора AgNO_3)?

12. Навеску смеси хлористых солей массой 0,1630 г растворили и обработали 50,00 мл раствора AgNO_3 ($T = 0,01721$). На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 23,40 мл 0,1 М KSCN ($K = 0,8932$). Вычислить массовую долю (%) хлорида в смеси.

13. Какой объем 0,1000 М AgNO_3 потребуется на титрование 12,00 мл раствора, содержащего 6,5 г/л KCl ?

14. Какой объем раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ [$T(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,01403$] потребуется на титрование 25,00 мл раствора, полученного растворением 0,5910 г NaCl в мерной колбе вместимостью 250,0 мл?

15. Какой объем 0,05925 М $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ потребуется на титрование 20,00 мл 0,1045 М ZnSO_4 ?

16. Навеску соли массой 0,3183 г, содержащей 49,00% кадмия, растворили в кислоте и добавили 50,00 мл раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ [$T(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0,001230$]. Избыток раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ оттитровали 0,1 М раствором ZnSO_4 ($K = 0,9924$). Какой объем сульфата цинка был затрачен на титрование?

17. Какая масса KCl содержится в 250,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его израсходовали 24,00 мл 0,1050 М AgNO_3 ?

18. Какая масса NaCl содержится в 250,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его израсходовали 16,45 мл 0,05000 М AgNO_3 ?

19. Какая масса NaCl содержится в 1 л рассола, если после разбавления 10,00 мл его в мерной колбе до 500,0 мл на титрование 25,00 мл полученного раствора потребовалось 24,42 мл 0,1 М AgNO_3 ($K = 0,9245$)?

20. Какая масса HCl содержится в 1 л раствора, если после разбавления 25,00 мл его до 250,0 мл на титрование пробы объемом 20,00 мл израсходовали 24,37 мл 0,09850 М AgNO_3 ?

21. Какая масса KCl содержится в 250,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его израсходовали 17,00 мл 0,05252 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)?

22. К 25,00 мл раствора NaCl прибавили 50,00 мл 0,1100 М AgNO_3 , разбавили водой до 100,0 мл, отобрали на анализ 50,00 мл и оттитровали их 5,23 мл 0,09800 М KSCN . Какая масса NaCl содержалась в 400,0 мл первоначального раствора?

23. Какая масса BaCl_2 содержится в 250,0 мл раствора, если после прибавления к 25,00 мл его 40,00 мл 0,1020 М AgNO_3 на обратное титрование избытка AgNO_3 израсходовано 15,00 мл 0,09800 М KSCN ?

24. Пробу рассола объемом 10,00 мл разбавили водой до 250,0 мл и 20,00 мл оттитровали меркурометрически с индикатором FeSCN^{2+} . Вычислить концентрацию (г/л) NaCl в рассоле, если на титрование затрачено 18,98 мл 0,04805 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$), а на титрование индикатора в «холостой» пробе — 0,52 мл того же раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

25. Навеску технического NaCl массой 2,408 г растворили в мерной колбе вместимостью 500,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 20,35 мл 0,1 М AgNO_3 ($K = 0,9860$). Вычислить массовую долю (%) NaCl в исходном продукте.

26. Навеску технического BaCl_2 массой 6,700 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 23,95 мл раствора AgNO_3 [$T(\text{AgNO}_3) = 0,008048$]. Вычислить массовую долю (%) BaCl_2 в образце.

27. Навеску серебряного сплава массой 1,745 г растворили в HNO_3 и раствор разбавили водой до объема 200,0 мл. На титрование 10,00 мл раствора потребовалось 11,75 мл 0,05 М KSCN ($K = 0,9344$). Вычислить массовую долю (%) Ag в сплаве.

28. Навеску технического KBr массой 0,3838 г оттитровали 23,80 мл раствора AgNO_3 [$T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}) = 0,003546$]. Вычислить массовую долю (%) KBr в образце.

29. Определить массовую долю (%) Ag в сплаве, если после растворения навески массой 0,2000 г на титрование ее израсходовали 19,60 мл раствора KSCN [$T(\text{KSCN}) = 0,009103$].

30. Навеску $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 10,050 г растворили и объем довели до 250,0 мл. На титрование 10,00 мл израсходовали 15,00 мл раствора KSCN [$T(\text{KSCN}) = 0,007092$]. Вычислить массовую долю (%) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце.

31. Навеску карналлита массой 2,204 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 17,80 мл 0,1 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$), ($K = 0,8975$). Вычислить массовую долю (%) KCl в образце.

32. К раствору, содержащему 0,2266 г технического хлорида магния, прилили 25,00 мл 0,1121 М AgNO_3 , избыток которого оттитровали 11,10 мл 0,0579 М NH_4SCN . Вычислить массовую долю (%) MgCl_2 в образце; сравнить с теоретическим расчетом для $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

33. В мерной колбе вместимостью 250,0 мл растворили 3,036 г технического KCl . К 25,00 мл раствора прибавили 50,00 мл 0,1045 М AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 20,68 мл раствора NH_4SCN [$T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}) = 0,01166$]. Вычислить массовую долю (%) KCl в образце.

34. Навеску поваренной соли массой 0,1160 г перевели в раствор и обработали 50,00 мл 0,06540 М AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 24,85 мл 0,05 М KSCN ($K \approx 1,050$). Вычислить массовую долю (%) NaCl в пробе.

35. Навеску технического NaBr массой 0,2058 г растворили в воде, к раствору прибавили 40,00 мл 0,09980 М AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 21,20 мл раствора KSCN . Вычислить массовую долю (%) примесей в образце, если 1,00 мл раствора AgNO_3 эквивалентен 1,06 мл раствора KSCN .

36. Навеску смеси NaCl и NaNO_3 марки «х. ч.» массой 0,8180 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 18,35 мл раствора AgNO_3 [$T(\text{AgNO}_3/\text{KCl}) = 0,003442$]. Вычислить массовую долю (%) NaCl и NaNO_3 в образце.

37. В мерной колбе вместимостью 250,0 мл растворили 2,002 г технического KBr . К 25,00 мл раствора прибавили 50,00 мл 0,05560 М AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 21,02 мл раствора NH_4SCN ($T = 0,003522$). Вычислить массовую долю (%) KBr в образце.

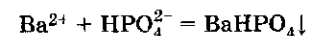
38. Для определения хлоридов навеску кальцинированной соды массой 3,256 г растворили в воде, нейтрализовали раствор азотной кислотой и довели объем до 200,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора прибавили 50,00 мл 0,01 М AgNO_3 ($K = 0,9854$). На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 21,48 мл раствора

NH_4SCN [$T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{AgNO}_3) = 0,001952$]. Вычислить массовую долю (%) хлоридов в пересчете на NaCl в исследуемом образце.

39. Навеску смеси NaCl и KCl массой 1,479 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора прилили 50,00 мл 0,1 М AgNO_3 ($K = 0,9580$). На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 23,50 мл 0,1 М KSCN ($K = 1,156$). Вычислить массовую долю (%) KCl в смеси.

40. Смесь хлоридов натрия и калия массой 0,2648 г растворили в колбе вместимостью 100,0 мл и аликвоту объемом 20,00 мл оттитровали меркурометрически в присутствии FeSCN^{2+} как индикатора. Рассчитать массовые доли (%) KCl и NaCl в смеси, если на титрование аликвоты израсходовано 16,68 мл 0,05022 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$), а на титрование индикатора в «холостой» пробе пошло 0,43 мл $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

41. Раствор соли бария объемом 25,00 мл нейтрализовали по метиловому красному и после добавления этилового спирта оттитровали ионы бария 22,50 мл 0,05080 М раствора Na_2HPO_4 :



Определить концентрацию (г/л) бария в растворе.

42. Образец цинковой руды массой 3,154 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. На титрование 20,00 мл израсходовали 14,90 мл раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ [$T(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{Zn}) = 0,01285$]. Вычислить массовую долю (%) цинка в руде.

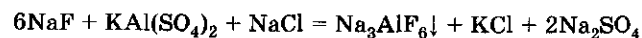
43. Навеску препарата цинка массой 0,2775 г после соответствующей обработки оттитровали 16,48 мл раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ [$T = 0,03752$]. Вычислить массовую долю (%) ZnO в анализируемом образце.

44. К раствору, полученному растворением 0,1224 г цинковых белил, прибавили 50,00 мл раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, на титрование избытка которого израсходовали 12,82 мл раствора ZnSO_4 . Вычислить массовую долю (%) ZnO в белилах, если $T(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0,008517$, а 1,00 мл его эквивалентен 1,18 мл раствора ZnSO_4 (при титровании образуется $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$).

45. Навеску минерала массой 5,000 г сплавляли с карбонатом натрия. После выпечивания сплава, фильтрования и нейтрализации раствор разбавили до 500,0 мл. В аликвотной части 50,00 мл осадили PbClF . Осадок отфильтровали, промыли и растворили в азотной кислоте. На титрование хлорида израсходова-

ли 12,25 мл 0,1 М AgNO₃ ($K = 0,9941$). Вычислить массовую долю (%) фтора в пробе.

46. Из кормового концентрата массой 2,500 г отогнали фтор, из отгона приготовили 100,0 мл раствора. К пробе 25,00 мл его добавили этанол, индикатор морин и оттитровывали фторид 12,25 мл 0,001667 М KAl(SO₄)₂ по реакции



Вычислить массовую долю (%) фтора в образце.

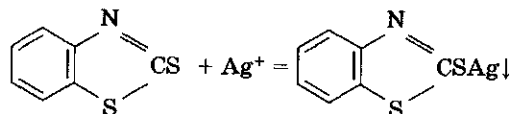
47. Какую массу органического вещества, содержащего около 7% хлора, следует взять для анализа, чтобы после разложения образца на титрование хлорида расходовалось 18,00 мл 0,1000 М AgNO₃?

48. Какую массу хлортетрациклина C₂₂H₂₃O₈N₂Cl ($M = 478,88$ г/моль) следует взять для анализа, чтобы после разложения образца на титрование хлорида расходовалось 20,00 мл 0,05 М AgNO₃ ($K = 0,8592$)?

49. Какую массу монохлоруксусной кислоты ($M = 94,497$ г/моль) следует растворить в 500,0 мл воды, чтобы после обработки 20,00 мл полученного раствора спиртовым раствором КОН образовавшийся хлорид-ион осадить в виде AgCl добавлением 50,00 мл 0,1000 М AgNO₃ и на титрование избытка серебра затратить 18,50 мл 0,1000 М NH₄SCN?

50. Какую массу хлористого цианура C₃N₃Cl₃ ($M = 184,5$ г/моль) следует растворить в 250,0 мл воды, чтобы после щелочного гидролиза 20,00 мл раствора образовавшиеся хлорид-ионы оттитровать 20,00 мл раствора AgNO₃ ($T = 0,009568$)?

51. Какую массу меркаптобензтиазола ($M = 167,25$ г/моль) следует растворить в 100,0 мл спиртового раствора NH₃, чтобы после добавления к 20,00 мл полученного раствора 25,00 мл 0,1000 М раствора AgNO₃ на титрование избытка ионов серебра расходовалось 18,00 мл 0,1000 М KSCN? Взаимодействие меркаптобензтиазола с AgNO₃ протекает по уравнению



52. Какую массу хлортиазида C₇H₆O₄N₃Cl ($M = 295,74$ г/моль) следует взять на анализ, чтобы после нагревания ее со щелочью, которое приводит к отщеплению хлорид-иона, нейтрализации, до-

бавления 30,00 мл 0,05000 М AgNO₃ избыток серебра оттитровывался 20,00 мл 0,02500 М KSCN?

53. Какую массу хлортрианизена (хлорена) C₂₃H₂₁O₃Cl ($M = 380,22$ г/моль) необходимо разрушить сжиганием, чтобы после растворения неорганического осадка на титрование хлорид-ионов было затрачено 18,00 мл 0,1 н. Hg₂(NO₃)₂ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) в присутствии FeSCN²⁺ в качестве индикатора (поправка на индикатор составляет 0,50 мл того же раствора Hg₂(NO₃)₂)?

54. Для определения содержания метилхлорида CH₃Cl ($M = 50,488$ г/моль) в воздухе через поглотительную склянку с этиловым спиртом пропустили пробу объемом 2,000 л, затем в полученном растворе провели щелочной гидролиз и выделившиеся хлорид-ионы осадил в виде AgCl добавлением 20,00 мл 0,05 М AgNO₃ ($K = 1,085$). На титрование избытка серебра было затрачено 15,50 мл 0,05 М NH₄SCN ($K = 0,09815$). Вычислить концентрацию (г/л) CH₃Cl в воздухе.

55. Из навески протравы для семян массой 2,500 г отогнали формальдегид с водяным паром, собрали в мерную колбу вместимостью 250,0 мл и разбавили водой до метки. Аликвотную часть раствора объемом 20,00 мл обработали 25,00 мл 0,1145 М KCN, при этом образовался циангидрин калия:

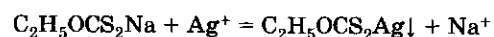


Избыток KCN удалили добавлением 40,00 мл 0,0900 М раствора AgNO₃. (При этом образовался осадок AgCN.) На титрование избытка AgNO₃ в фильтрате и промывных водах израсходовали 21,50 мл 0,1076 М NH₄SCN. Вычислить массовую долю (%) CH₂O в пробе, если $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30,03$ г/моль.

56. Какая масса анилина C₆H₅NH₂ содержалась во взятой пробе, если после осаждения Cu(C₆H₅NH₂)₂(SCN)₂ путем добавления избытка CuSO₄ и 50,00 мл 0,1 М NH₄SCN ($K = 1,042$) смесь разбавили до 100,0 мл, отобрали 50,00 мл фильтрата и оттитровывали непрореагировавший тиоцианат аммония 15,45 мл 0,1 М AgNO₃ ($K = 0,9815$) по методу Фольгарда?

57. К 25,00 мл раствора, содержащего хлороформ CHCl₃, добавили этилат натрия, смесь выпарили досуха, растворили в азотной кислоте и добавили 50,00 мл 0,01 М AgNO₃ ($K = 0,9512$). Осадок отфильтровали. В 25,00 мл фильтрата оттитровывали избыток AgNO₃ 10,35 мл 0,01 М KSCN ($K = 1,065$). Вычислить концентрацию (г/л) хлороформа в исходном растворе.

58. В 100,0 мл воды растворили навеску массой 0,9842 г ксантогената натрия. К 50,0 мл раствора добавили 50,00 мл 0,1 М AgNO_3 ($K = 1,087$) для осаждения нерастворимого $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{Ag}$:



Затем к смеси добавили 40,00 мл 0,1 М KSCN ($K = 0,9816$). На титрование избытка KSCN в присутствии $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ затратили 16,98 мл того же раствора AgNO_3 . Определить массовую долю (%) ксантогената натрия в образце, если $M = 144,1818$ г/моль.

59. Навеску хлороформа CHCl_3 массой 0,1386 г обработали при нагревании спиртовым раствором KOH , при этом произошло омыление хлороформа до KCl . Охлажденный и нейтрализованный азотной кислотой раствор довели до 200,0 мл. На титрование пробы объемом 20,00 мл после добавления 40,00 мл 0,01 М AgNO_3 ($K = 1,087$) затратили 10,28 мл 0,01 М раствора NH_4SCN ($K = 0,9118$). Вычислить массовую долю (%) хлороформа в анализируемом продукте, если $M(\text{CHCl}_3) = 119,38$ г/моль.

60. Навеску иодоформа CHI_3 массой 0,3501 г, содержащего индифферентные примеси, растворили в этиловом спирте и добавили 40,00 мл 0,1082 М AgNO_3 и концентрированной азотной кислоты. Избыток нитрата серебра оттитровали 18,20 мл тиоцианата калия ($T = 0,009699$). Определить массовую долю (%) иодоформа в пробе, если $M(\text{CHI}_3) = 393,72$ г/моль.

61. К навеске *n*-хлорфенола ($M = 128,56$ г/моль) массой 0,1041 г после разложения до хлорида и других продуктов добавили 20,00 мл AgNO_3 [$T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}) = 0,002810$]. На титрование избытка AgNO_3 затратили 12,18 мл 0,06558 М NH_4SCN . Вычислить массовую долю (%) хлора в анализируемом образце. Сравнить ее с теоретическим для $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl}$.

62. Продукты сгорания органического вещества вместе с содержащимся в нем в качестве примеси мышьяком массой 2,000 г были поглощены щелочным раствором H_2O_2 . Образовавшийся арсенат был оттитрован 15,85 мл 0,01 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($K = 0,9612$) в присутствии пиридилазорезорцина. Вычислить массовую долю (%) As в образце, если в результате титрования образуется $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$.

63. Для определения хлора в хлорацетофеноне $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$ ($M = 154,6$ г/моль) к навеске массой 0,6110 г после сжигания в токе кислорода и полного разложения добавили 50,00 мл 0,1 М AgNO_3 ($K = 0,9892$) и на титрование избытка AgNO_3 затратили

11,08 мл 0,1 М NH_4SCN ($K = 1,043$). Вычислить массовую долю (%) хлора в исследуемом объекте.

64. Навеску перхлордивинила C_4Cl_6 ($M = 260,79$ г/моль) массой 0,1212 г после сжигания с пероксидом водорода растворили в 250,0 мл разбавленной азотной кислоты. К 50,00 мл этого раствора добавили 25,00 мл 0,05 М AgNO_3 ($K = 1,025$), избыток которого оттитровали 13,24 мл 0,05 М KSCN ($K = 1,107$). Определить массовую долю (%) хлора в исследуемом образце и сравнить содержание его с теоретическим.

ГЛАВА 9

Методы комплексообразования

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Назвать наиболее распространенные титриметрические методы анализа, использующие реакции комплексообразования. Привести соответствующие уравнения реакций и указать индикаторы.

2. В чем сущность метода меркуриметрии? Назвать рабочий раствор, индикаторы. Записать уравнения реакций определения Br^- .

3. Как приготовить рабочий раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и установить его концентрацию? Каковы условия хранения этого раствора?

4. При каких условиях выполняется титрование галогенидов по методу меркуриметрии? Как фиксируется точка эквивалентности?

5. Каковы преимущества и недостатки меркуриметрического метода анализа?

6. Вывести формулы для вычисления $p\text{Br}$ при титровании 0,1 М KBr 0,1 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$), если определяемое вещество оттитровано на 99,9, 100,0 и 100,1%.

7. Как зависит скачок титрования от константы устойчивости комплексного соединения, температуры, концентрации дополнительного лиганда и pH среды?

8. Как с помощью условных констант устойчивости учитывают pH при расчете кривой титрования иона металла раствором ЭДТА?

9. Как с помощью условной константы устойчивости учитывают присутствие второго лиганда: а) цианида; б) аммиака при расчете кривой титрования иона металла раствором ЭДТА?

10. По какой формуле рассчитывается коэффициент побочной реакции, если взаимодействие иона металла с ЭДТА происходит в присутствии дополнительного лиганда X:

$$\begin{aligned} \text{а) } \alpha &= \frac{\beta_1[X]}{1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \beta_3[X]^3 + \dots}; \\ \text{б) } \alpha &= 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4}; \\ \text{в) } \alpha &= 1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \beta_3[X]^3 + \dots? \end{aligned}$$

11. По какой формуле рассчитывается коэффициент побочной реакции α_Y , если взаимодействие иона металла с ЭДТА происходит при фиксированном значении pH в присутствии дополнительного лиганда X:

$$\begin{aligned} \text{а) } \alpha_Y &= \frac{[Y^{4-}]}{c_Y}; \\ \text{б) } \alpha &= 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4}; \\ \text{в) } \alpha &= 1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \beta_3[X]^3 + \dots? \end{aligned}$$

12. Какая условная константа устойчивости используется при расчетах, если взаимодействие иона никеля(II) с ЭДТА происходит в среде аммонийного буфера:

$$\text{а) } \beta'_{NiY^2} = \frac{\beta_{NiY^2}}{\alpha_{Ni^{2+}}}; \quad \text{б) } \beta'_{NiY^{2-}} = \frac{\beta_{NiY^2}}{\alpha_{Y^4}}; \quad \text{в) } \beta'_{NiY^2} = \frac{\beta_{NiY^2}}{\alpha_{Ni^{2+}} \alpha_{Y^4}}?$$

13. Протекание какой реакции учитывает коэффициент α_{Y^4-} в выражении условной константы устойчивости $\beta'_{FeY} = \frac{\beta_{FeY}}{\alpha_{Y^4-}}$, если взаимодействие иона железа(III) с ЭДТА происходит при pH 1:

- а) взаимодействие иона металла с ЭДТА;
- б) взаимодействие иона металла с молекулами воды;
- в) взаимодействие аниона лиганда с протоном?

14. Как с помощью условных констант устойчивости $M\text{ЭДТА}^{2-}$ определить оптимальные по pH условия титрования раствором ЭДТА: а) 0,05 М CaCl_2 ; б) 0,02 М MgCl_2 ; в) 0,01 М SrCl_2 ; г) 0,025 М BaCl_2 ?

15. Как с помощью условных констант устойчивости $M\text{ЭДТА}^{2-}$ определить оптимальные по $c(\text{NH}_3)$ при заданном pH условия титрования раствором ЭДТА: а) 0,01 М ZnCl_2 при pH 9; б) 0,02 М CdCl_2 при pH 10; в) 0,05 М NiCl_2 при pH 11; г) 0,01 М CoCl_2 при pH 10; д) 0,025 М CuCl_2 при pH 9?

16. С чем связано появление синей окраски раствора при комплексонометрическом титровании цинка в среде аммонийного буфера с эриохром черным Т:

- а) с образованием комплексоната цинка;
- б) с образованием аммиакатов цинка;
- в) с высвобождением аниона индикатора;
- г) с образованием комплекса цинка с металлохромным индикатором?

17. Какой из указанных катионов — Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} — нельзя титровать стандартным раствором ЭДТА в присутствии эриохром черного Т вследствие «блокирования» индикатора?

18. Что является причиной «блокирования» металлоиндикатора эриохром черного Т ионами Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} : а) образование более прочного комплексоната металла по сравнению с комплексом металла с индикатором; б) образование более прочного комплекса металла с индикатором по сравнению с комплексонатом металла; в) образование комплексов металла с аммиаком как с дополнительным лигандом?

19. Вывести формулы для вычисления pCa при титровании 0,01 М CaCl_2 0,01 М раствором ЭДТА, если определяемое вещество оттитровано при pH 10 на 99,9, 100 и 100,1%.

20. В каком случае скачок титрования будет наибольшим и в каком — наименьшим, если титруют раствором ЭДТА: а) 0,01 М растворы MgSO_4 , CoSO_4 , ZnSO_4 , при pH 10; б) 0,1 М и 0,01 М растворы ZnSO_4 при pH 9?

21. В чем сущность метода комплексонометрии: основное уравнение реакции, рабочие растворы, индикаторы?

22. Как приготовить рабочий раствор ЭДТА из $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и установить его молярную концентрацию?

23. Какие вещества используют для установления концентрации рабочего раствора ЭДТА?

24. Привести примеры и объяснить механизм действия металлохромных индикаторов.

25. Какую роль играют кислотно-основные и комплексообразующие свойства металлохромных индикаторов в комплексонометрическом титровании?

26. Описать свойства и применение металлохромных индикаторов: а) эриохром черный Т (кислотный хром черный специальный); б) кальмагит; в) ПАН (1-(2-пиридилазо)-нафтол-2); г) ПАР (4-(2-пиридилазо)-резорцин); д) мурексид; е) пирокатехи-

новый фиолетовый; ж) ксиленоловый оранжевый; з) сульфосалициловая кислота; и) флуорексон.

27. Какие вещества определяются комплексонометрическими методами прямого, обратного титрования и по замещению?

28. В таблице приведены примеры титрований. Определить, какой метод (прямое титрование; обратное титрование; титрование по замещению) использован в каждом конкретном случае. Привести формулу для расчета результатов анализа.

Вариант	Анализируемое вещество	Уравнение реакции	Титрование
1	Ca^{2+}	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{EDTA}^{2-} = \text{CaEDTA}^{2-} + 2\text{H}^+$	Титруют раствором $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ *
2	SO_4^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + \text{BaCl}_2(\text{изб}) = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{Cl}^-$	Избыток BaCl_2 титруют раствором ЭДТА
3	Hg^{2+}	$\text{Hg}^{2+} + \text{MgEDTA}^{2-} = \text{Mg}^{2+} + \text{HgEDTA}^{2-}$	Выделившиеся ионы Mg^{2+} титруют раствором ЭДТА
4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{EDTA}^{2-} = \text{FeEDTA}^- + 2\text{H}^+$	Титруют раствором ЭДТА в присутствии сульфосалициловой кислоты
5	KCl	$2\text{KCl} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{HgCl}_2 + 2\text{KNO}_3$	Титруют раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
6	Al^{3+}	$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{EDTA}^{2-}(\text{изб}) = \text{AlEDTA}^- + 2\text{H}^+$	Избыток ЭДТА титруют раствором CuSO_4
7	Ba^{2+}	$\text{Ba}^{2+} + \text{MgEDTA}^{2-} = \text{Mg}^{2+} + \text{BaEDTA}^{2-}$	Выделившиеся ионы Mg^{2+} титруют раствором ЭДТА
8	NaBr	$2\text{NaBr} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{HgBr}_2 + 2\text{KNO}_3$	Титруют раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
9	K^+	$\text{K}^+ + (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^- = \text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\downarrow$ После растворения осадка в ацетоне: $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^- + 4\text{HgEDTA}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+ + 4\text{HEDTA}^{3-} + \text{OH}^-$	Выделившийся комплекс титруют раствором ZnSO_4
10	Mn^{2+}	$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{EDTA}^{2-}(\text{изб}) = \text{MnEDTA}^{2-} + 2\text{H}^+$	Избыток ЭДТА титруют раствором ZnSO_4

* $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ — анион $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (трилона Б или комплексо-на III) принято обозначать ЭДТА.

29. Привести примеры комплексонометрического определения: а) катионов в щелочной среде при pH 10—13; б) катионов в среде аммонийного буфера при pH 9—11; в) катионов в кислой среде при pH 1—3; г) катионов в среде ацетатного буфера при pH 3,5—6,5; д) катионов по методу обратного титрования; е) катионов по методу замещения; ж) смеси катионов методом последовательного титрования при различных pH; з) смеси катионов с использованием маскирующих агентов; к) смеси катионов с использованием хроматографического разделения; л) анионов по методу обратного титрования; м) анионов по методу замещения; н) малорастворимых соединений; о) органических соединений.

30. Почему комплексонометрическое определение ионов Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} проводят в среде аммонийного буфера?

31. Почему определение катионов с зарядом +3 и +4 с помощью ЭДТА проводят в кислой среде?

32. Как определить жесткость воды методом комплексонометрии? Привести уравнения реакций, расчетную формулу, указать индикаторы.

33. Как проводится анализ смеси солей меди и цинка комплексонометрическим методом с применением катионита?

34. Как проводится комплексонометрическое определение соли никеля в смеси с солью меди после разделения этой смеси электролизом?

35. Как комплексонометрическим методом определяется содержание CaO и MgO : а) в удобрениях; б) в силикатных материалах?

36. В чем сущность комплексонометрического определения ортофосфатов в удобрениях с использованием нитрата висмута?

37. На чем основано комплексонометрическое определение сульфат-иона и суммы серосодержащих анионов в природных и сточных водах?

38. Охарактеризовать особенности комплексонометрического определения методом прямого титрования: а) Co^{2+} ; б) Ni^{2+} ; в) Pb^{2+} ; г) Cd^{2+} ; д) Zn^{2+} ; е) Fe^{3+} ; ж) Bi^{3+} ; з) Cu^{2+} ; и) Ca^{2+} ; к) Mg^{2+} ; л) Ba^{2+} ; м) Mn^{2+} ; н) Al^{3+} .

39. Охарактеризовать особенности комплексонометрического определения методом обратного титрования: а) Ba^{2+} ; б) Mn^{2+} ; в) Al^{3+} ; г) SO_4^{2-} ; д) PO_4^{3-} .

40. Охарактеризовать особенности комплексонометрического определения методом замещения: а) Ba^{2+} ; б) Al^{3+} ; в) SO_4^{2-} ; г) Hg^{2+} .

41. Охарактеризовать способы селективного определения катионов в смеси с помощью ЭДТА.

42. Как провести последовательное комплексонометрическое определение компонентов смеси: а) Fe^{3+} , Al^{3+} ; б) Bi^{3+} , Pb^{2+} ; в) Zn^{2+} , Mg^{2+} ; г) Fe^{3+} , Ca^{2+} ; д) Ni^{2+} , Mg^{2+} ; е) Co^{2+} , Ba^{2+} ; ж) Cd^{2+} , Ca^{2+} ; з) Cu^{2+} , Sr^{2+} ?

43. Каковы условия (рН, индикаторы, маскируемые и титруемые ионы) применения в комплексонометрии маскирующих реактивов: а) аскорбиновая кислота; б) 2,3-димеркаптопропанол; в) тиомочевина; г) тиосульфат-ион; д) цианид-ион; е) фторид-ион; ж) иодид-ион?

44. В чем сущность раздельного комплексонометрического титрования компонентов смеси с использованием маскирующих веществ: а) Cu^{2+} , Pb^{2+} в присутствии KCN; б) Zn^{2+} , Pb^{2+} в присутствии KCN; в) Ni^{2+} , Fe^{3+} в присутствии KF; г) Al^{3+} , Cu^{2+} в присутствии NaF; д) Cu^{2+} , Cd^{2+} в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; е) Fe^{3+} , Ni^{2+} в присутствии триэтанолamina; ж) Fe^{3+} , Mn^{2+} в присутствии триэтанолamina; з) Cu^{2+} , Zn^{2+} в присутствии тиомочевины; и) Hg^{2+} , Zn^{2+} в присутствии KI; к) Fe^{3+} , Bi^{3+} в присутствии аскорбиновой кислоты; л) Sb^{3+} , Co^{2+} в присутствии винной кислоты; м) Pb^{2+} , Ba^{2+} в присутствии 2,3-димеркаптопропанола?

45. Построить кривые титрования по методу комплексообразования, используя данные таблицы.

Определяемое вещество	Титрант	Примечание
0,1 М KBr	0,1 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	Продукт реакции HgBr_2
0,1 М NaCl	0,1 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	Продукт реакции HgCl_2
0,05 М NH_4SCN	0,05 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	Продукт реакции $\text{Hg}(\text{SCN})_2$
0,1 М KCN	0,1 М AgNO_3	Продукт реакции $\text{Ag}(\text{CN})_2$
0,02 М CaCl_2	0,02 М ЭДТА	pH 12
0,01 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,01 М ЭДТА	pH 10; $c(\text{NH}_3) = 0,05$ М
0,05 М CoSO_4	0,05 М ЭДТА	pH 8; $c(\text{NH}_3) = 0,5$ М
0,02 М CuCl_2	0,02 М ЭДТА	pH 9; $c(\text{NH}_3) = 0,2$ М
0,05 М FeCl_3	0,05 М ЭДТА	pH 2
0,02 М MgSO_4	0,02 М ЭДТА	pH 10
0,01 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,01 М ЭДТА	pH 5

Окончание табл.

Определяемое вещество	Титрант	Примечание
0,05 М SrCl_2	0,05 М ЭДТА	pH 12
0,01 М ZnSO_4	0,01 М ЭДТА	pH 9; $c(\text{NH}_3) = 0,1$ М
0,02 М NiCl_2	0,02 М ЭДТА	pH 9; $c(\text{NH}_3) = 0,01$ М
0,05 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	0,05 М ЭДТА	pH 3

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. Определить молярную концентрацию, титр $T(\text{ЭДТА})$ и титр по определяемому веществу $T(\text{ЭДТА}/\text{CaO})$ рабочего раствора ЭДТА (комплексона III), если на титрование навески металлического цинка массой 0,0131 г затратили 18,46 мл этого раствора.

Решение В соответствии с основным принципом титриметрии:

$$n(\text{ЭДТА}) = n(\text{Zn});$$

$$n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})}.$$

Если обозначить молярную концентрацию раствора комплексона III (трилона Б) как $c(\text{ЭДТА})$, то количество вещества (моль) титранта выразится как

$$n(\text{ЭДТА}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000}.$$

Приравнявая эти выражения после несложных преобразований, получаем, что молярная концентрация раствора ЭДТА равна:

$$c(\text{ЭДТА}) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot 1000}{M(\text{Zn}) \cdot V(\text{ЭДТА})}.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$c(\text{ЭДТА}) = \frac{0,0131 \cdot 1000}{65,38 \cdot 18,46} = 0,01085 \text{ моль/л.}$$

Титр раствора ЭДТА равен:

$$T(\text{ЭДТА}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000},$$

где $M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 373,24$ г/моль — молярная масса комплексона III.

Подставляя числовые значения, получаем:

$$T(\text{ЭДТА}) = \frac{0,01085 \cdot 373,24}{1000} = 0,004038 \text{ г/мл.}$$

Рассчитаем титр раствора комплексона III по CaO:

$$T(\text{ЭДТА}/\text{CaO}) = \frac{T(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{CaO})}{M(\text{ЭДТА})};$$

$$T(\text{ЭДТА}/\text{CaO}) = \frac{0,004038 \cdot 56,08}{372,24} = 0,0006085 \text{ г/мл.}$$

ПРИМЕР 2 Вычислить массовую долю (%) CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения 1,000 г его получили 100,0 мл раствора, на титрование 20,00 мл которого для определения суммы Ca и Mg израсходовали 19,25 мл 0,05140 М ЭДТА, а на титрование Ca с мурексидом в отдельной пробе затратили 6,25 мл того же раствора ЭДТА.

Решение Если через ω_{CaCO_3} обозначить массовую долю (%) CaCO_3 , то по результатам титрования пробы на содержание Ca с мурексидом можно записать:

$$\omega_{\text{CaCO}_3} = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V_2}{1000} \cdot M(\text{CaCO}_3) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{изв}}}.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\omega_{\text{CaCO}_3} = \frac{0,05140 \cdot 6,25}{1000} \cdot 100,09 \cdot \frac{100,0}{20,00} \cdot \frac{100}{1,000} = 16,08\%.$$

Объем стандартного раствора ЭДТА, затраченный на титрование Mg, найдем как $V_1 - V_2 = 19,25 - 6,25 = 13,00$ мл, тогда:

$$\omega_{\text{MgCO}_3} = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot (V_1 - V_2)}{1000} \cdot M(\text{MgCO}_3) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{изв}}};$$

$$\omega_{\text{MgCO}_3} = \frac{0,05140 \cdot 13,00}{1000} \cdot 84,314 \cdot \frac{100,0}{20,00} \cdot \frac{100}{1,000} = 28,17\%.$$

ПРИМЕР 3. К 20,00 мл раствора, содержащего алюминий, добавили 50,00 мл 0,01018 М ЭДТА при pH 5 и раствор прокипятили для образования комплекса AlЭДТА . Избыток ЭДТА оттитровали 16,75 мл 0,020 М CuSO_4 ($K = 1,004$) с индикатором ПАН. Вычислить концентрацию ионов алюминия в растворе (г/л).

Решение При обратном титровании имеем

$$n(\text{Al}^{3+}) = n(\text{ЭДТА}) - n(\text{CuSO}_4).$$

Выразим количество вещества (моль) Al^{3+} , ЭДТА и CuSO_4 с учетом данных, приведенных в условии задачи, а концентрацию ионов Al^{3+} обозначим через x (г/л):

$$\frac{x V_{\text{пр}}}{1000 \cdot M(\text{Al}^{3+})} = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} - \frac{c(\text{CuSO}_4) \cdot K \cdot V(\text{CuSO}_4)}{1000}.$$

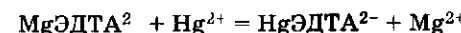
Отсюда:

$$x = \left(\frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} - \frac{c(\text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4)}{1000} \right) \cdot M(\text{Al}) \cdot \frac{1000}{V(\text{Al})}.$$

После подстановки числовых значений получаем:

$$x = \frac{0,01018 \cdot 50,00 - 0,02 \cdot 1,004 \cdot 16,75}{1000} \cdot 26,982 \cdot \frac{1000}{20,00} = 0,2329 \text{ г/л.}$$

ПРИМЕР 4 На титрование 20,00 мл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ после добавления избытка $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$ и протекания реакции замещения:



затрачено 19,85 мл 0,05 М ЭДТА ($K = 1,055$). Вычислить концентрацию (г/л) раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Решение При титровании по методу замещения

$$n(\text{Hg}^{2+}) = n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{ЭДТА}).$$

Выразим количество вещества ЭДТА (моль) с учетом условия задачи:

$$n(\text{ЭДТА}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot K \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000},$$

тогда массу определяемого вещества можно представить формулой

$$m(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot K \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} \cdot M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2).$$

Концентрацию исходного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ находим как

$$x = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot K \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} \cdot M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot \frac{1000}{V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)}.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$x = \frac{0,05 \cdot 1,055 \cdot 19,85}{1000} \cdot 324,60 \cdot \frac{1000}{20,00} = 16,99 \text{ г/л.}$$

ЗАДАЧИ

1. Какая масса $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 250 мл 0,0540 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экр}} = 1/2$)?

2. Какая масса ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) потребуется для приготовления 500 мл 0,01 М раствора?

3. Какую массу металлического цинка необходимо растворить в серной кислоте для приготовления 250 мл 0,01 М раствора ZnSO_4 ?

4. Определить молярную концентрацию, титр и титр по определяемому веществу В $[T(A/B)]$ рабочего раствора А по результатам титрования навески установочного вещества С:

Вариант	Рабочий раствор А		Установочное вещество С		Определяемое вещество В
	формула	V, мл	формула	навеска, г	формула
1	Hg(NO ₃) ₂	19,31	NaCl	0,0610	KBr
2	ЭДТА	18,46	Zn	0,0131	Co
3	ЭДТА	20,15	CaCO ₃	0,1035	CaO
4	ЭДТА	21,71	ZnO	0,0881	Bi

5. Рассчитать молярную концентрацию, титр и титр по определяемому веществу В $[T(A/B)]$ раствора А, используя следующие данные:

Вариант	Рабочий раствор А		Стандартный раствор установочного вещества			Определяемое вещество В
	формула	V, мл	формула	c, моль/л	V, мл	формула
1	ЭДТА	25,00	ZnSO ₄	0,1100	24,45	MgSO ₄
2	Hg(NO ₃) ₂	20,00	NaCl	0,1000	18,62	KI

6. Определить молярную концентрацию и титр раствора Pb(NO₃)₂, если после прибавления к 20,00 мл его 0,09940 М ЭДТА на обратное титрование последнего израсходовано 15,24 мл 0,1036 М ZnCl₂.

7. Какую массу NaBr, содержащего около 10% индифферентных примесей, следует взять для анализа, чтобы на титрование ее потребовалось 15,00 мл 0,1 н. Hg(NO₃)₂ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)?

8. Какую массу цинковой руды, содержащей около 15% Zn, следует взять для анализа, чтобы после растворения и отделения мешающих примесей цинк был оттитрован 20,00 мл 0,1000 М ЭДТА?

9. Какую массу Co(NO₃)₂ · 6H₂O, содержащего около 7% индифферентных примесей, следует взять для анализа, чтобы на титрование ее потребовалось около 10 мл 0,1 М ЭДТА?

10. Какую массу металлического цинка (99,99%) следует взять для приготовления 100,0 мл раствора, чтобы на титрование 20,00 мл его потребовалось 20,00 мл 0,2000 М ЭДТА?

11. Какую массу силиката, содержащего около 20% оксида алюминия, следует взять для анализа, чтобы после сплавления,

соответствующей обработки пробы и добавления избытка Na₂MgЭДТА алюминий был оттитрован 10,00 мл 0,1000 М ЭДТА?

12. Какую массу силиката, содержащего около 3% Fe₂O₃, следует взять для анализа, чтобы после сплавления и отделения ион Fe³⁺ был оттитрован с сульфосалициловой кислотой 15,00 мл 0,0100 М ЭДТА?

13. Вычислить массу смеси, содержащей 45,00% KBr, 48,00% NaBr и 7% индифферентных примесей, если при меркуриметрическом титровании ее было израсходовано 21,25 мл 0,04966 н. Hg(NO₃)₂ ($f_{\text{экв}} = 1/2$).

14. Вычислить объем 0,05000 М Hg(NO₃)₂, который потребуется на титрование образца массой 0,2734 г, содержащего 28,0% хлора.

15. Какая масса бериллия содержится в 1 л раствора BeCl₂, 20,00 мл которого оттитровывается 18,16 мл 0,1032 н. Hg(NO₃)₂ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)?

16. Какая масса сульфата содержится в пробе, если после прибавления 20,00 мл 0,06315 М хлорида бария избыток его был оттитрован 15,64 мл 0,04640 М ЭДТА?

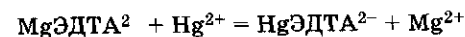
17. Какая масса ртути содержалась в 250,0 мл раствора, если после прибавления к 50,00 мл его 25,00 мл 0,01000 М ЭДТА избыток последнего оттитровали 10,50 мл 0,01000 М MgSO₄?

18. Раствор солей кальция и магния разбавили водой до 100,0 мл. На титрование аликвоты объемом 20,00 мл с эриохром черным Т израсходовали 18,45 мл 0,01020 М ЭДТА, а на титрование такой же пробы с мурексидом затратили 8,22 мл ЭДТА. Какая масса Ca и Mg содержалась в исходном растворе?

19. На титрование 20,00 мл раствора NiCl₂ израсходовано 21,22 мл 0,02065 М ЭДТА. Определить концентрацию (г/л) раствора соли никеля.

20. Определить концентрацию (г/л) раствора Bi(NO₃)₃, если на титрование 20,00 мл его израсходовано 17,26 мл 0,06905 М ЭДТА.

21. На титрование 20,00 мл раствора Hg(NO₃)₂ после добавления избытка Na₂MgЭДТА и протекания реакции замещения



затрачено 19,85 мл 0,05 М ЭДТА ($K = 1,055$). Вычислить концентрацию (г/л) раствора Hg(NO₃)₂.

22. На титрование 25,00 мл раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$ затратили 18,05 мл 0,1 М ЭДТА ($K = 0,9878$). Вычислить концентрацию (г/л) исследуемого раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

23. Какая масса натрия содержалась во взятой пробе раствора, если после осаждения его в виде $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ полученный осадок отделили, растворили и оттитровали цинк 20,85 мл 0,01 М ЭДТА ($K = 0,9194$)?

24. При определении железа в сточной воде объемом 200,0 мл его окислили до трехвалентного, осадили аммиаком, отделили от раствора и после растворения в HCl оттитровали 5,14 мл 0,005 М ЭДТА ($K = 1,101$). Определить общую концентрацию (мг/л) железа в воде.

25. Стандартный раствор хлорида магния приготовили растворением 0,1065 г чистого оксида магния в хлороводородной кислоте, раствор разбавили и довели водой до 250,0 мл в мерной колбе. Пробу приготовленного раствора объемом 20,00 мл использовали для стандартизации раствора ЭДТА и титровали при $\text{pH } 10,0$. На титрование израсходовали 19,75 мл раствора ЭДТА. Вычислить концентрацию (моль/л) раствора ЭДТА.

26. К 10,00 мл раствора NiCl_2 добавили дистиллированную воду, аммиачный буферный раствор и 20,00 мл 0,01085 М раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровали 0,01292 М MgCl_2 , на титрование израсходовали 5,47 мл. Рассчитать исходную концентрацию (г/л) раствора NiCl_2 .

27. При анализе пробы производственных сточных вод объемом 100,00 мл сульфат-ионы осадили раствором хлорида бария, осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл 0,025 М ЭДТА ($K = 1,001$). Избыток ЭДТА оттитровали 15,00 мл 0,025 М хлорида магния ($K = 0,9987$). Определить концентрацию (мг/л) SO_4^{2-} -ионов.

28. Для определения содержания сульфат-ионов в воде минерального источника к 150,0 мл ее прибавили 25,00 мл 0,1115 М BaCl_2 . Не фильтруя осадок BaSO_4 , добавили к смеси аммонийный буфер, содержащий комплексонат магния, и оттитровали 14,00 мл 0,01242 М ЭДТА. Вычислить концентрацию (мг/л) SO_4^{2-} -ионов.

29. Вычислить массовую долю (%) брома в техническом бромиде натрия, если на титрование раствора, полученного из навески массой 0,5569 г его, израсходовано 21,20 мл 0,2500 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$). Сравнить с теоретическим.

30. Для определения хлоридов навеску кальцинированной соды массой 1,652 г растворили в воде и объем довели до 100,0 мл. На титрование пробы 20,00 мл полученного раствора после нейтрализации азотной кислотой затратили 18,38 мл 0,01 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) ($K = 1,075$). Вычислить массовую долю (%) хлоридов в пересчете на NaCl в исследуемом образце.

31. Из навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 1,099 г приготовили 100,0 мл раствора, к 20,00 мл которого добавили $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$. На титрование образовавшейся смеси затрачено 17,65 мл 0,05085 М ЭДТА. Вычислить массовую долю (%) BaCl_2 в образце, полагая, что при титровании бария в присутствии магния $n(\text{Ba}) = n(\text{ЭДТА})$. Сравнить рассчитанное значение с теоретическим для $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

32. Для определения суммы лантаноидов в фосфорсодержащем материале взяли навеску массой 0,2043 г. После растворения ее и отделения мешающих ионов раствор оттитровали из микробюретки 1,82 мл 0,01078 М ЭДТА с ксиленоловым оранжевым. Рассчитать массовую долю (%) суммы лантаноидов в пробе в пересчете на лантан.

33. Какая массовая доля (%) свинца в тройном сплаве Pb—Na—K , если навеску его массой 2,885 г растворили и раствор разбавили до 250,0 мл, а затем 25,00 мл этого раствора оттитровали 12,28 мл 0,1 М ЭДТА ($K = 1,086$) с ксиленоловым оранжевым?

34. К 20,00 мл раствора соли марганца прибавили 25,00 мл 0,01012 М ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА израсходовали 14,36 мл 0,01008 М ZnSO_4 . Вычислить концентрацию (г/л) марганца в исходном растворе.

35. Для определения сульфат-ионов в рассоле 10,00 мл пробы обработали 40,00 мл 0,2023 М BaCl_2 и раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл (осадок отфильтровали). На титрование 25,00 мл фильтрата израсходовано 9,14 мл 0,1 М ЭДТА ($K = 1,032$). Вычислить концентрацию (г/л) сульфат-ионов в исследуемом рассоле.

36. Для определения цианида пробу объемом 25,00 мл анализируемого раствора добавили к 50,00 мл 0,01000 М NiSO_4 , содержащего аммонийный буфер. Избыток никеля оттитровали 24,25 мл 0,1000 М ЭДТА с мурексидом. Вычислить концентрацию (г/л) KCN в исследуемом растворе, если при взаимодействии с никелем образуется $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$.

37. При определении карбонатной жесткости на титрование 200,0 мл воды израсходовали 10,25 мл 0,1 М НСl ($K = 0,9845$). При определении общей жесткости на 100,0 мл той же воды израсходовали 15,12 мл 0,05 М ЭДТА ($K = 0,8918$). Вычислить карбонатную, общую и постоянную жесткость воды (ммоль/л), принимая молярную массу эквивалента M^{2+} ($1/2 M^{2+}$).

38. При определении общей жесткости на титрование 100,0 мл воды израсходовали 15,40 мл раствора ЭДТА [$T(\text{ЭДТА}) = 0,005420$]. Для определения постоянной жесткости 200,0 мл той же воды прокипятили, выпавший осадок отфильтровали, фильтрат довели до 250,0 мл. На титрование 100,0 мл фильтрата израсходовали 10,50 мл того же раствора ЭДТА. Вычислить карбонатную, общую и постоянную жесткость воды (ммоль/л), принимая молярную массу эквивалента M^{2+} ($1/2 M^{2+}$).

39. Навеску цветного сплава массой 0,6034 г растворили и после отделения мешающих ионов раствор, содержащий висмут, оттитровали 19,50 мл 0,01078 М ЭДТА с пирокатехиновым фиолетовым в качестве индикатора. Вычислить массовую долю (%) висмута в сплаве.

40. Определить массовую долю (%) индифферентных примесей в ацетате свинца, если на титрование раствора, полученного из 0,1000 г его, израсходовали 11,68 мл 0,02500 М ЭДТА.

41. Определить массовую долю (%) Mg в сплаве, если после растворения 0,5000 г его и удаления мешающих элементов объем раствора довели до 100,0 мл, а 20,00 мл его оттитровали 12,06 мл 0,01000 М ЭДТА.

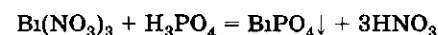
42. Определить массовую долю (%) индифферентных примесей в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, если после растворения навески массой 0,2000 г магний оттитровали 14,64 мл 0,05500 М ЭДТА.

43. Определить массовую долю (%) алюминия в сплаве, если после растворения навески массой 0,6500 г его и удаления мешающих элементов объем раствора довели до 250,0 мл, к 20,00 мл этого раствора добавили $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$ и оттитровали 15,18 мл 0,05023 М ЭДТА.

44. Навеску титаносодержащего сплава массой 0,1846 г растворили в кислоте с добавлением пероксида водорода и к полученному раствору прибавили 25,00 мл 0,01014 М ЭДТА, избыток которого оттитровали 12,46 мл 0,01052 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в присутствии сульфосалициловой кислоты. Вычислить массовую долю (%) титана в сплаве.

45. После растворения сплава массой 0,1101 г алюминий осадили в виде бензоата, осадок отделили и растворили в хлороводородной кислоте. К полученному раствору добавили 20,00 мл 0,1 М ЭДТА ($K = 1,001$), нейтрализовали до pH 6,5 и оттитровали 11,40 мл 0,09899 М хлорида железа(III) по сульфосалициловой кислоте. Вычислить массовую долю (%) алюминия в сплаве.

46. Навеску удобрения массой 2,5030 г разложили действием минеральной кислоты, объем полученного раствора довели до 250,0 мл и профильтровали. В мерную колбу вместимостью 100,0 мл поместили 50,00 мл фильтрата, туда же добавили 25,00 мл 0,1 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ($K = 0,9789$) и довели раствор до метки. В результате взаимодействия ортофосфата в кислой среде с $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ образуется осадок



который вновь отделили фильтрованием. В фильтрате объемом 50,00 мл оттитровали избыток ионов Bi^{3+} 15,00 мл 0,05 М ЭДТА ($K = 1,001$) в присутствии пирокатехинового фиолетового. Определить массовую долю (%) P_2O_5 в удобрении.

47. В процессе отмывки теплоэнергетического оборудования с помощью комплексонов получили растворы, содержащие комплексоны железа и меди.

Пробу 50,00 мл такого раствора обработали концентрированной HNO_3 при нагревании для разрушения комплексонов металлов и комплексона, остаток разбавили в мерной колбе до объема 100,0 мл. В 25,00 мл разбавленного раствора железо осадили аммиаком, осадок гидроксида отделили, растворили в хлороводородной кислоте и оттитровали ЭДТА с сульфосалициловой кислотой. Аммиачный фильтрат после отделения гидроксида железа собрали и оттитровали раствором ЭДТА с индикатором ПАР для определения содержания меди.

Результаты титрования железа и меди приведены в таблице.

Вариант	Титрование железа		Титрование меди	
	$V(\text{ЭДТА})$, мл	$c(\text{ЭДТА})$, моль/л	$V(\text{ЭДТА})$, мл	$c(\text{ЭДТА})$, моль/л
1	12,18	0,01021	16,11	0,01021
2	10,92	0,01095	14,15	0,01095
3	11,62	0,02516	15,81	0,02516
4	15,41	0,02498	19,14	0,02498
5	12,62	0,01203	16,17	0,05013
6	10,35	0,01142	15,26	0,05212

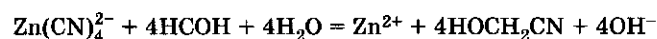
Вычислить концентрацию (г/л) железа и меди в исследуемом растворе.

48. Вычислить массовую долю (%) CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения 1,000 г его получили 100,0 мл раствора, на титрование 20,00 мл которого для определения суммы Са и Mg затратили 19,25 мл 0,05140 М ЭДТА, а на титрование Са в отдельной пробе (20,00 мл) израсходовали 6,25 мл того же раствора ЭДТА.

49. Навеску удобрения массой 4,026 г разложили действием минеральной кислоты и объем раствора довели до 250,0 мл. Пробу 50,00 мл фильтрата после удаления нерастворимого остатка нейтрализовали NaOH до появления мути, добавили ацетатный буферный раствор до pH 4,6 и довели до объема 250,0 мл. Для определения кальция пробу 25,00 мл полученного раствора оттитровали 10,02 мл 0,05121 М ЭДТА с флуорексоном. На титрование такой же пробы раствора с хром темно-синим для определения суммарного содержания кальция и магния израсходовали 18,14 мл того же раствора ЭДТА. Вычислить массовые доли (%) СаО и MgO в удобрении.

50. В процессе анализа каолина навеску его массой 0,5108 г сплавили с Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, плав растворили в разбавленной HCl и объем раствора довели до 250,0 мл. Пробу 100,0 мл раствора нейтрализовали, добавили уротропин, отфильтровали выпавшую в осадок кремниевую кислоту, промыли теплым раствором уротропина; фильтрат и промывные воды оттитровали 10,16 мл 0,005040 М ЭДТА с индигокармином в присутствии 20%-го КОН. Вычислить массовую долю (%) СаО в каолине.

51. Из навески образца массой 3,924 г, содержащей свинец, магний, цинк и индифферентные примеси, приготовили 250,0 мл раствора. К пробе раствора объемом 25,00 мл добавили цианид для связывания цинка в комплекс $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$; оставшиеся в растворе магний и свинец оттитровали 20,42 мл 0,05037 М ЭДТА. Затем в этом же растворе замаскировали свинец с помощью 2,3-димеркаптопропанола и выделившийся при этом ЭДТА^{4-} оттитровали 18,47 мл 0,01012 М MgCl_2 . Для демаскирования цинка к той же пробе прибавили формальдегид:



и выделившийся цинк оттитровали 15,07 мл 0,05037 М ЭДТА. Вычислить массовые доли (%) свинца, магния и цинка в образце.

52. После растворения в азотной кислоте навески латуни массой 4,012 г осадок метаоловянной кислоты отделили, а из фильтрата и промывных вод приготовили 500,0 мл раствора. На титрование суммы свинца, цинка и меди в пробе объемом 10,00 мл израсходовали 49,29 мл 0,025 М ЭДТА ($K = 0,9613$). В другой порции объемом 25,00 мл раствора замаскировали медь тиосульфатом натрия и на титрование свинца и цинка затратили 21,33 мл того же раствора ЭДТА. В третьей порции раствора объемом 100,0 мл замаскировали медь и цинк цианидом и на титрование свинца израсходовали 10,26 мл ЭДТА той же концентрации. Определить массовую долю (%) компонентов латуни.

53. Навеску феррита, состоящего из Fe_2O_3 , NiO и Al_2O_3 , массой 0,5192 г растворили, отделили железо экстракцией эфиром в виде купфероната и приготовили 100,0 мл раствора. Для определения суммы никеля и алюминия в пробе объемом 20,00 мл к ней добавили 50,00 мл 0,05 М ЭДТА ($K = 0,9815$), избыток которого оттитровали 18,12 мл 0,05 М ZnSO_4 ($K = 1,071$). Затем в той же пробе замаскировали алюминий с помощью KF и на титрование выделившегося ЭДТА затратили 16,48 мл того же раствора ZnSO_4 . Определить массовую долю (%) оксидов в феррите.

54. Раствор, полученный из навески феррита состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—BaO}$ массой 0,3822 г, пропустили для отделения железа через колонку с анионитом. Полученный раствор нейтрализовали до pH 10,0, ввели 25,00 мл 0,025 М ЭДТА ($K = 0,9816$), избыток которого оттитровали 0,02 М MgCl_2 ($K = 1,096$) с индикатором эриохром черным Т, затратив 20,92 мл. Вычислить массовые доли (%) оксидов в феррите.

55. Раствор, приготовленный из навески феррита состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO}$ массой 0,6018 г, пропустили через анионит и применили для разделения элементов следующие элюенты: в 9 М HCl на анионите удерживаются соединения железа и кобальта, в 4 М HCl происходит вымывание кобальта, а в 1 М HCl — вымывание железа. В результате разделения получены растворы ионов, которые были оттитрованы комплексометрически. При этом на титрование никеля было затрачено 19,53 мл 0,05 М ЭДТА ($K = 1,102$), на титрование кобальта — 4,81 мл 0,01 М ЭДТА ($K = 0,9906$). Определить массовые доли (%) оксидов в феррите.

56. Вычислить объем пробы, который надо взять на анализ из раствора, содержащего 0,67 г/л свободного комплексона III и

некоторое количество его комплекса с железом, если на титрование этой пробы в присутствии ксиленолового оранжевого при pH 1,0 будет затрачено 20,00 мл 0,01000 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

57. Какую массу препарата, содержащего 25% люминала $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ ($M = 232,24$ г/моль), надо взять для проведения анализа по следующей схеме: после растворения навески в щелочном растворе люминал следует осадить в виде $\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3)_2$, добавив уксусную кислоту для нейтрализации и 50,00 мл 0,01000 М $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$; полученную смесь довести до объема 100,0 мл, отфильтровать от осадка, из фильтрата взять пробу 20,00 мл, добавить к ней Na_2Mg ЭДТА в избытке и оттитровать 10,00 мл 0,005 М ЭДТА с эриохром черным Т в аммонийном буферном растворе?

58. Для определения свободного комплексона III в присутствии его комплексов с железом и медью в растворах, полученных в ходе отмывки поверхности нагрева котла от солевых отложений, применили титрование пробы объемом 50,00 мл раствором сульфата меди при pH 4—4,5 в присутствии индикатора ПАР. Результаты титрования нескольких проб приведены в таблице.

Проба	$V(\text{CuSO}_4)$, мл	$c(\text{CuSO}_4)$, моль/л
1	10,15	0,05081
2	16,41	0,02542
3	20,18	0,01019
4	11,47	0,2112

Вычислить концентрацию (г/л) свободного $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ в исследуемых пробах.

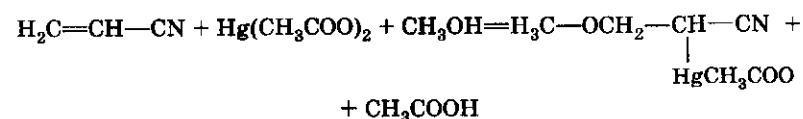
59. Навеску фармацевтического препарата массой 2,5000 г, содержащего антипирин $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ($M = 188,23$ г/моль), растворили и довели объем до 100,0 мл. В пробе объемом 20,00 мл осадили $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2$ добавлением 50,00 мл 0,01000 М $\text{Cd}(\text{SCN})_2$. Избыток кадмия в фильтрате оттитровали 18,15 мл 0,01000 М ЭДТА в аммонийном буфере с эриохром черным Т. Вычислить массовую долю (%) антипирина в препарате.

60. Навеску медицинского препарата массой 0,3102 г, содержащего люминал $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ ($M = 232,24$ г/моль), растворили в щелочном растворе, нейтрализовали уксусной кислотой, добавили 25,00 мл 0,02500 М $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ и разбавили до 250,0 мл. Обра-

зовавшийся осадок $\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3)_2$ отфильтровали, к 50,00 мл фильтрата добавили в избытке Na_2Mg ЭДТА и выделившийся магний(II) оттитровали в аммонийном буфере 10,18 мл 0,01000 М ЭДТА с эриохром черным Т. Вычислить массовую долю (%) люминала в препарате.

61. Навеску пробы массой m_1 , состоящей из акрилонитрила и его полимера, растворили в метаноле, содержащем $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{N}_5)_2$ в качестве катализатора. К раствору добавили $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ массой m_2 (г).

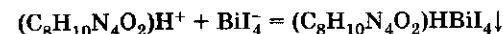
По окончании реакции



к раствору добавили аммонийный буфер и комплексонат цинка Na_2Zn ЭДТА. Образующиеся в результате реакции между избытком ионов ртути(II) и комплексонатом цинка ионы цинка(II) оттитровали V (мл) раствора ЭДТА с концентрацией c . По данным таблицы рассчитать массовую долю (%) мономерного акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ($M = 53,03$ г/моль).

Вариант	m_1 , г	m_2 , г	$V(\text{ЭДТА})$, мл	$c(\text{ЭДТА})$, моль/л
1	0,5036	0,1593	5,25	0,05017
2	0,8219	0,2361	8,19	0,04895
3	0,9816	0,2519	16,21	0,02512
4	0,4812	0,4014	18,15	0,02016
5	1,244	0,8195	19,48	0,05121
6	1,162	0,9218	20,82	0,04962

62. Для определения содержания кофеина $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ ($M = 194,19$ г/моль) в медицинском препарате навеску массой 0,4882 г растворили и довели объем до 50,00 мл. После отделения сопутствующих компонентов отобрали пробу 20,00 мл и добавили 25,00 мл 0,02000 М KBiI_4 и таким путем осадили кофеин по реакции



Осадок отфильтровали, фильтрат разбавили до 40,00 мл и в 20,00 мл его оттитровали избыток висмута 19,85 мл 0,01000 М ЭДТА до исчезновения желтой окраски KBiI_4 . Рассчитать массовую долю (%) кофеина в препарате.

ГЛАВА 10

Окислительно-восстановительное титрование

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Перечислить наиболее распространенные окислительно-восстановительные методы титриметрического анализа. Какие титранты (рабочие растворы) и индикаторы применяются в каждом из этих методов?

2. Определить молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в реакциях:

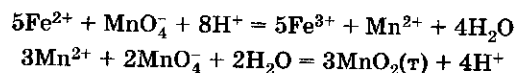
- а) $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$
- б) $5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$
- в) $H_2S + I_2 = S(т) + 2I^- + 2H^+$
- г) $H_2SO_3 + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2I^- + 4H^+$
- д) $5HAsO_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ + 2H_2O = 5H_3AsO_4 + 2Mn^{2+}$
- е) $3N_2H_4 + 2BrO_3^- = 3N_2 + 2Br^- + 6H_2O$
- ж) $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$
- з) $HAsO_2 + I_2 + 2H_2O = H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$
- и) $H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$
- к) $MnO_2(т) + 2I^- + 4H^+ = Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O$
- л) $5Fe(CN)_6^{4-} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe(CN)_6^{3-} + Mn^{2+} + 4H_2O$
- м) $N_2H_4 + 2I_2 = N_2 + 4I^- + 4H^+$
- н) $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$
- о) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$
- п) $CH_3COCH_3 + 3I_2 + 4OH^- = CHI_3 + CH_3COO^- + 3H_2O + 3I^-$
- р) $C_6H_5OH + 3Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3H^+ + 3Br^-$

3. Раствор бромата калия с концентрацией 0,01 моль/л использовали для титрования в различных средах:

- а) $BrO_3^- + 5H^+ + 4e^- = HBrO + 2H_2O$
- б) $2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Br_2 + 6H_2O$
- в) $BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Br^- + 6OH^-$

В каком случае молярная концентрация эквивалента $KBrO_3$ будет наибольшей?

4. Приготовили 0,02 М раствор $KMnO_4$. Какую молярную концентрацию эквивалента будет иметь этот раствор в приведенных реакциях:



5. Написать формулы для расчета окислительно-восстановительного потенциала E при титровании 0,1 М $FeSO_4$ 0,1 н. раствором: а) $KMnO_4$ ($f_{экр} = 1/5$); б) $K_2Cr_2O_7$ ($f_{экр} = 1/6$), если определяемое вещество оттитровано на 99,9; 100,0 и 100,1% при pH 1.

6. Как изменится скачок титрования с уменьшением pH раствора при взаимодействии: а) $Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-}$; б) $Fe^{2+} + Ce^{4+}$; в) $HAsO_2 + MnO_4^-$?

7. В каком случае скачок титрования будет наибольшим:

- а) 0,1 н. $FeSO_4$ титруется 0,1 н. раствором $KMnO_4$ ($f_{экр} = 1/5$) (pH 0);
- б) 0,1 н. $FeSO_4$ титруется 0,1 н. раствором $KMnO_4$ ($f_{экр} = 1/5$) (pH 3);
- в) 0,1 н. $FeSO_4$ титруется 0,1 н. раствором $KMnO_4$ ($f_{экр} = 1/5$) (pH 5).

8. Как изменится скачок титрования при перманганатометрическом определении ионов Fe^{2+} при введении в раствор фосфорной кислоты (как компонента «защитной смеси»): а) увеличится; б) уменьшится; в) не изменится?

9. В каком случае скачок титрования будет больше:

- а) 0,1 н. $FeSO_4$ титруется 0,1 н. $KMnO_4$ ($f_{экр} = 1/5$) (pH 0) или 0,1 н. $FeSO_4$ титруется 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$ ($f_{экр} = 1/6$) (pH 0);
- б) 0,1 н. $FeSO_4$ титруется 0,1 н. $Ce(SO_4)_2$ (pH 0) или 0,1 н. $U(SO_4)_2$ титруется 0,1 н. $Ce(SO_4)_2$ (pH 0);
- в) 0,1 н. $H_2C_2O_4$ ($f_{экр} = 1/2$) титруется 0,1 н. $KMnO_4$ ($f_{экр} = 1/5$) (pH 0) или 0,1 н. $H_2C_2O_4$ ($f_{экр} = 1/2$) титруется 0,1 н. $KBrO_3$ ($f_{экр} = 1/6$) (pH 0);
- г) 0,1 н. H_2SO_3 ($f_{экр} = 1/2$) титруется 0,1 н. $KMnO_4$ ($f_{экр} = 1/5$) (pH 0) или 0,1 н. H_2SO_3 ($f_{экр} = 1/2$) титруется 0,1 н. I_2 ($f_{экр} = 1/2$) (pH 0);
- д) 0,1 н. HNO_2 ($f_{экр} = 1/2$) титруется 0,1 н. $KClO_3$ ($f_{экр} = 1/6$) (pH 0) или 0,1 н. HNO_2 ($f_{экр} = 1/2$) титруется 0,1 н. $KMnO_4$ ($f_{экр} = 1/5$) (pH 0)? Ответ обосновать.

10. Пояснить, почему реакция $2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI(т) + I_2$ идет слева направо, а не наоборот, как это следует из значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар Cu^{2+}/Cu^+ и $I_2/2I^-$.

11. Назвать основные характеристики редокс-индикаторов, указать их практическое назначение.

12. Что называется интервалом перехода редокс-индикаторов? Как он определяется и для чего используется?

13. Как подбираются редокс-индикаторы окислительно-восстановительного титрования? Привести конкретные примеры.

14. Область скачка титрования при дихроматометрическом определении железа(II) составляет $\Delta E = 0,95 \div 1,31$ В. Какой из редокс-индикаторов пригоден для титрования:

- а) дифениламиносульфонат натрия ($E^\circ = 0,84$ В);
- б) тиазиновый синий ($E^\circ = 0,54$ В);
- в) дифениламин ($E^\circ = 0,76$ В);
- г) нитро-о-фенантролин ($E^\circ = 1,25$ В)?

15. Какой из индикаторов может быть использован в качестве необратимого редокс-индикатора при броматометрическом титровании железа(II): а) фенолфталеин; б) метиловый оранжевый; в) хинолиновый желтый?

16. Область скачка титрования при дихроматометрическом определении железа(II) в присутствии фторид-ионов составляет $\Delta E = 0,71 \div 1,47$ В. Какой из редокс-индикаторов пригоден для титрования: а) тиазиновый синий ($E_i^\circ = 0,54$ В); б) дифениламин ($E_i^\circ = 0,76$ В); в) 2,6-диброминдофенол ($E_i^\circ = 0,67$ В); г) метиленовый синий ($E_i^\circ = 0,53$ В)?

17. С каким индикатором 0,1 н. FeSO_4 титруется 0,1 н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$) (рН 0)? Выбор обосновать.

18. Можно ли использовать фенилантранилиновую кислоту как индикатор при титровании 0,1 н. HNO_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$) 0,1 н. раствором KClO_3 ($f_{\text{экв}} = 1/6$) (рН 0)? Ответ обосновать.

19. Можно ли при титровании 0,1 н. FeSO_4 0,1 н. раствором дихромата калия ($f_{\text{экв}} = 1/6$) использовать в качестве индикатора фенилантранилиновую кислоту? Ответ обосновать.

20. В таблице приведены примеры титрований. Определить, какой метод использован в каждом конкретном случае: а) прямое титрование; б) обратное титрование; в) титрование по замещению. Привести формулу для расчета результатов анализа.

Вариант	Анализируемое вещество	Уравнение реакции	Титрование
1	Fe^{2+}	$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Титруют раствором KMnO_4

Вариант	Анализируемое вещество	Уравнение реакции	Титрование
2	MnO_2	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{изб}) + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{изб}) + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	Избыток $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ титруют раствором KMnO_4
3	Ca^{2+}	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	Образовавшуюся щавелевую кислоту титруют раствором KMnO_4
4	Na^+	$\text{Na}^+ + \text{Zn}^{2+} + 3\text{UO}_2^{2+} + 9\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9(\text{т})$ $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9(\text{т}) + 9\text{H}^+ = \text{Na}^+ + \text{Zn}^{2+} + 3\text{UO}_2^{2+} + 9\text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{Zn}(\text{т}) + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{U}^{4+} + \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $5\text{U}^{4+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{UO}_2^{2+} + 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+$	После восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} с помощью цинкового редутора (Джонса) ионы U^{4+} титруют раствором KMnO_4
5	Co^{3+} или $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$	$3\text{K}^+ + \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} = \text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{т})$ $5\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{т}) + 11\text{MnO}_4^- + 28\text{H}^+ = 15\text{K}^+ + 5\text{Co}^{2+} + 11\text{Mn}^{2+} + 30\text{NO}_3^- + 14\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^-(\text{изб}) + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Избыток KMnO_4 титруют раствором соли Мора
6	K^+	$2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} = \text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6(\text{т})$ $5\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6(\text{т}) + 11\text{MnO}_4^- + 28\text{H}^+ = 10\text{K}^+ + 5\text{Na}^+ + 5\text{Co}^{2+} + 30\text{NO}_3^- + 11\text{Mn}^{2+} + 14\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^-(\text{изб}) + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Избыток KMnO_4 титруют раствором соли Мора
7	H_2O_2	$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Титруют раствором KMnO_4

Продолжение табл.

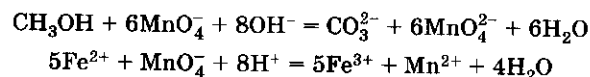
Вариант	Анализируемое вещество	Уравнение реакции	Титрование
8	NO_2^-	$5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	Титруют раствором KMnO_4
9	Fe^{3+}	Восстановление Fe(III) в солянокислой среде: $2\text{FeCl}_2^{2+} + \text{SnCl}_4^{2-} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{SnCl}_4 + 2\text{Cl}^-$ Избыток Sn(II) удаляется раствором HgCl_2 : $\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{HgCl}_2 = \text{SnCl}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{Cl}^-$ $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	После восстановления Fe(III) до Fe(II) ионы Fe^{2+} титруют раствором KMnO_4
10	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+}(\text{изб}) + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $5\text{Fe}^{2+}(\text{изб}) + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Избыток раствора соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ титруют раствором KMnO_4
11	Pb^{2+}	$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4(\text{т})$ $2\text{PbCrO}_4(\text{т}) + 2\text{H}^+ = 2\text{Pb}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Выделившийся иод I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
12	Ba^{2+}	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^- = \text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{т})$ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{т}) + 10\text{I}^- + 12\text{H}^+ = \text{Ba}^{2+} + 6\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Выделившийся иод I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
13	Be^{2+}	$\text{Be}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{AsO}_4^{3-} = \text{BeNH}_4\text{AsO}_4(\text{т})$ $\text{BeNH}_4\text{AsO}_4(\text{т}) + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = \text{Be}^{2+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Выделившийся иод I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
14	CH_2O	$\text{HCOH} + 3\text{NaOH} + \text{I}_2(\text{изб}) = \text{HC}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{ONa} \end{smallmatrix} + 2\text{NaI} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Избыток иода I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислой среде

Окончание табл.

Вариант	Анализируемое вещество	Уравнение реакции	Титрование
15	H_2S	$\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2(\text{изб}) = 2\text{I}^- + \text{S} + 2\text{H}^+$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Избыток иода I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
16	Cu^{2+}	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}(\text{т}) + \text{I}_2$ $\text{CuI}(\text{т}) + \text{SCN}^- = \text{CuSCN}(\text{т}) + \text{I}^-$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Выделившийся иод I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
17	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Выделившийся иод I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
18	SO_3^{2-}	$\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2(\text{изб}) + \text{H}_2\text{O} = 2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Избыток иода I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
19	H^+	$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Выделившийся иод I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
20	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{I}_2(\text{изб}) + 4\text{OH}^- = \text{CHI}_3 + \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Избыток иода I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
21	Sb^{3+}	$3\text{SbCl}_4^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- = 3\text{SbCl}_6^- + \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	Титруют раствором KBrO_3
22	HAsO_2	$3\text{HAsO}_2 + \text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{Br}^- + 3\text{H}^+$	Титруют раствором KBrO_3
23	Al^{3+}	$\text{Al}^{3+} + 3\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH} + 3\text{NH}_3 = \text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3(\text{т}) + 3\text{NH}_4^+$ $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3(\text{т}) + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH} + 2\text{Br}_2 = \text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{NOH} + 2\text{Br}^- + 2\text{H}^+$	Эквивалентное количество оксихинолина титруют раствором KBrO_3 в присутствии KBr
24	Fe^{2+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	Титруют раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
25	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ Гидрохинон	$3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ = 3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	Титруют раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

21. Написать уравнения реакций возможного разложения перманганата калия в водном растворе. Что способствует протеканию этих реакций?

22. Какая методика (прямое титрование, обратное титрование, титрование по замещению) используется для определения метанола перманганатометрическим методом:



23. Дать общую характеристику (основное уравнение реакции, рабочие растворы, индикаторы, области применения) следующих методов окисления—восстановления: а) перманганатометрии; б) хроматометрии; в) иодометрии; г) броматометрии; д) ванадатометрии; е) цериметрии.

24. Как приготовить рабочий раствор KMnO_4 и установить его молярную концентрацию эквивалента? Почему молярная концентрация эквивалента KMnO_4 может измениться с течением времени?

25. Какие из перечисленных реактивов наиболее часто используются как установочные вещества при определении молярной концентрации эквивалента раствора KMnO_4 : As_2O_3 ; KIO_3 ; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?

26. Какие условия (температура, pH, скорость добавления титранта) необходимо соблюдать при титровании оксалата натрия раствором KMnO_4 и почему?

27. Почему при титровании оксалата натрия или щавелевой кислоты перманганатом калия первые капли титранта обесцвечиваются медленно?

28. Чему равен фактор эквивалентности KMnO_4 при проведении титрования в кислой, нейтральной и щелочной средах? Записать уравнения полуреакций.

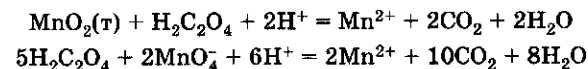
29. Как перманганатометрически определяют содержание: а) железа в соли Мора; б) пероксида водорода; в) железа в рудах; г) нитритов; д) кальция в извести; е) MnO_2 в пиролюзите; ж) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; з) As_2O_3 в рудах; и) KClO_3 ; к) молибдена? Записать расчетные формулы для приведенных определений и указать факторы эквивалентности определяемых веществ.

30. Каков механизм сопряженного окисления хлорид-ионов Cl^- при титровании Fe^{2+} раствором KMnO_4 в солянокислой среде?

31. Какой способ восстановления Fe(III) в Fe(II) при перманганатометрическом определении железа не является токсично опасным: а) с помощью SnCl_2 с последующим удалением избытка Sn(II) раствором HgCl_2 ; б) с помощью редуктора Джонса,

заполненного амальгамой цинка; в) с помощью висмутового редуктора?

32. Какое уравнение следует использовать для расчета массы MnO_2 при перманганатометрическом определении по схеме



$$\text{а) } m(\text{MnO}_2) = \frac{c(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} M(1/2 \text{MnO}_2);$$

$$\text{б) } m(\text{MnO}_2) = \frac{c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000} M(1/2 \text{MnO}_2);$$

$$\text{в) } m(\text{MnO}_2) = \frac{c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} \times \\ \times M(1/2 \text{MnO}_2)?$$

33. Как проводят определение Fe(II) методом хроматометрии с внешним и внутренним индикаторами?

34. Написать формулы для расчета содержания Fe(II) и Fe(III) при их совместном присутствии, если определение проводилось методом хроматометрии.

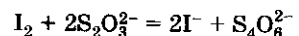
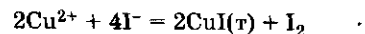
35. Как приготовить рабочие растворы иода и тиосульфата натрия и установить их молярные концентрации эквивалента?

36. За счет каких процессов может происходить изменение титра растворов тиосульфата натрия и иода при их хранении?

37. Какие из перечисленных реактивов наиболее часто используются как установочные вещества при определении молярной концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; KIO_3 ; KI ; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$? Записать уравнения реакций, на которых основано определение молярной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (для каждого случая).

38. Как иодометрически определяют содержание: а) окислителей; б) восстановителей; в) кислот; г) «активного хлора» в хлорной извести; д) Na_2SO_4 ; е) As_2O_3 и As_2O_5 ; ж) меди; з) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и Fe(III) при их совместном присутствии; и) кадмия (а также цинка, ртути и свинца); к) сурьмы в стибните; л) MnO_2 в пиролюзите; м) KIO_3 в растворе; н) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; о) KBrO_3 ; п) сульфаниловой кислоты $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$? Записать уравнения реакций титрования, расчетные формулы для приведенных определений и указать значения эквивалентов определяемых веществ.

39. Как влияет на точность иодометрического определения меди по схеме



адсорбция ионов I_3^- осадком CuI : а) завышает результат; б) занижает результат; в) не влияет на результат?

40. Как приготовить рабочий раствор в методе броматометрии и установить молярную концентрацию эквивалента KBrO_3 ?

41. Как броматометрически определяют содержание: а) железа(II); б) мышьяка(III); в) сурьмы(III)?

42. Для титрования каких веществ используются бромат-бромидная смесь? Как устанавливается молярная концентрация эквивалента этого раствора и что является фактическим титрантом при его использовании? Записать уравнения реакций.

43. На чем основано броматометрическое определение тех ионов металлов, которые в водном растворе не проявляют окислительно-восстановительных свойств (Al^{3+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} и др.)?

44. Назвать окислительно-восстановительный метод, с помощью которого определяют содержание сильных кислот в водном растворе. Записать уравнения реакций.

45. Привести примеры аналитического определения органических соединений методом: а) перманганатометрии; б) иодометрии; в) броматометрии; г) цериметрии.

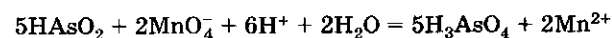
46. Рассчитать область скачка титрования, окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности и подобрать индикатор при титровании:

- а) 0,05 М FeSO_4 0,01 М раствором KClO_3 при $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л;
- б) 0,1 М FeSO_4 0,02 М раствором KBrO_3 при $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л;
- в) 0,05 М H_2SO_3 0,02 М раствором KMnO_4 при $[\text{H}^+] = 1,0$ и 10^{-3} моль/л;
- г) 0,05 М FeSO_4 0,01 М раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л;
- д) 0,05 М HNO_2 0,02 М раствором KMnO_4 при $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л;
- е) 0,05 М HNO_2 0,02 М раствором KClO_3 при $[\text{H}^+] = 0,1$ и 1,0 моль/л;
- ж) 0,06 М SnCl_2 0,02 М раствором KBrO_3 при pH 0 и 2;
- з) 0,01 М H_2SO_3 0,01 М раствором I_2 при pH 0 и 2;
- и) 0,05 М HAsO_2 0,05 М раствором I_2 при $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л;
- к) 0,1 М $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,02 М раствором KMnO_4 при $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л;
- л) 0,05 М $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ 0,02 М раствором KMnO_4 при pH 1;
- м) 0,03 М HAsO_2 0,01 М раствором NaClO_3 при pH 0;
- н) 0,03 М SbCl_3 0,01 М раствором NaBrO при pH 10.

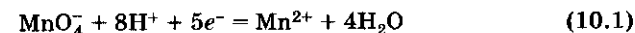
Решение типовых задач

Эквивалент вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, — это условная или реальная частица вещества, которая соответствует одному электрону в данной полуреакции.

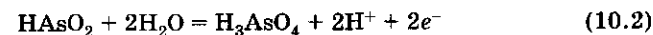
ПРИМЕР 1. Определить молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в реакции



Решение Запишем уравнения полуреакций, соответствующих превращениям окислителя



и восстановителя:



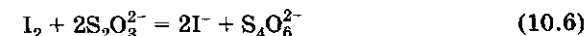
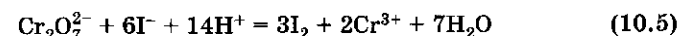
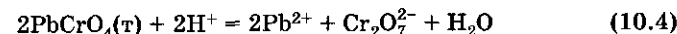
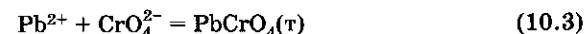
Как можно видеть из уравнения (10.1), перманганат-ион восстанавливается до Mn^{2+} , принимая пять электронов. Следовательно, одному электрону соответствует частица $\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-$, т. е. $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{5}$. Молярная масса эквивалента окислителя равна

$$M(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-) = \frac{M(\text{MnO}_4^-)}{5} = \frac{118,936}{5} = 23,787.$$

Аналогично из уравнения (10.2) следует, что одному электрону соответствует частица $\frac{1}{2}\text{HAsO}_2$, т. е. $f_{\text{экв}}(\text{HAsO}_2) = \frac{1}{2}$. Молярная масса эквивалента восстановителя равна

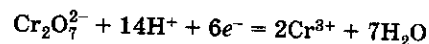
$$M(\frac{1}{2}\text{HAsO}_2) = \frac{M(\text{HAsO}_2)}{2} = \frac{107,928}{2} = 53,964.$$

ПРИМЕР 2. Вычислить молярную массу эквивалента свинца при иодометрическом определении его по схеме:



Решение. Реакции (10.3) и (10.4) не могут быть использованы для определения молярной массы эквивалента свинца, поскольку ни свинец, ни хром не изменяют степени окисления, т. е. эти процессы взаимодействия частиц не сопровождаются передачей электронов. Достаточно

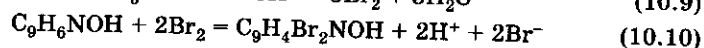
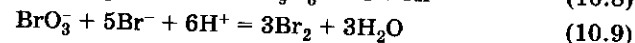
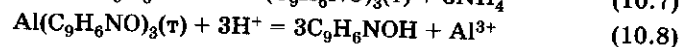
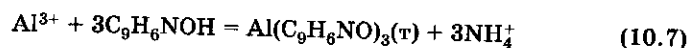
информативна реакция (10.5). Действительно, как видно из следующей полуреакции



дихромат-ион восстанавливается до Cr^{3+} , принимая шесть электронов. Следовательно, одному электрону соответствует частица $1/6$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Учитывая стехиометрические коэффициенты для реакции (10.4), нужно записать, что 1 моль PbCrO_4 химически эквивалентна условная частица $1/3$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Отсюда молярная масса эквивалента свинца равна:

$$M(1/3\text{Pb}) = \frac{M(\text{Pb})}{3} = \frac{207,2}{3} = 69,067.$$

ПРИМЕР 3. Вычислить молярную массу эквивалента алюминия при броматометрическом определении его по схеме:

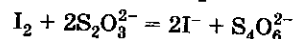
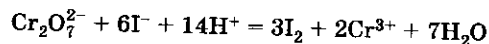


Решение. Как видно из уравнения (10.10), на 1 моль оксихинолина (Ох) расходуется 2 моль Br_2 , т. е. четыре электрона (поскольку $\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$); 1 моль Al^{3+} (см. уравнение 10.7) взаимодействует с 3 моль оксихинолина, следовательно, на 1 моль AlOx_3 приходится $3 \cdot 4 = 12e^-$, т. е. $f_{\text{экв}}(\text{AlOx}_3) = 1/12$. Отсюда молярная масса эквивалента алюминия равна

$$M(1/12\text{Al}) = \frac{M(\text{Al})}{12} = \frac{26,9815}{12} = 2,248 \text{ г/моль}.$$

ПРИМЕР 4. Навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой 0,2940 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование иода, выделенного 25,00 мл полученного раствора из KI , израсходовали 20,00 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cr})$.

Решение. Запишем уравнения химических реакций, отражающих сущность метода:



В точке эквивалентности:

$$n(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/2 \text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3). \quad (10.11)$$

Из условия задачи следует, что число молей эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, содержащегося в аликвоте анализируемого раствора, составит:

$$n(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{н}}}{M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{к}}}, \quad (10.12)$$

а количество вещества $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равно:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}, \quad (10.13)$$

где $M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ и $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — молярные массы эквивалента дихромата калия и тиосульфата натрия соответственно.

Подставляя выражения (10.12) и (10.13) в уравнение (10.11), после несложных преобразований получаем:

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{н}} \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{к}} \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)};$$

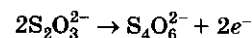
$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0,2940 \cdot 25,00 \cdot 158,10}{49,03 \cdot 200,0 \cdot 20,00} = 0,005925 \text{ г/мл}.$$

Зная титр раствора тиосульфата натрия, можно рассчитать титр раствора тиосульфата натрия по хрому:

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cr}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/3\text{Cr})}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)};$$

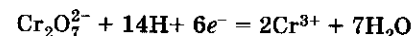
$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cr}) = \frac{0,005925 \cdot 17,332}{158,10} = 0,0006495 \text{ г/мл}.$$

При титровании раствором тиосульфата ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ окисляется до $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



Следовательно, на один ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ расходуется один электрон, поэтому $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$.

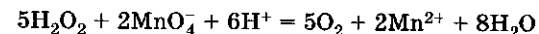
Согласно полуреакции



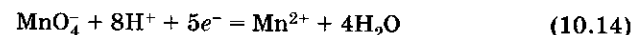
на 1 ион Cr^{3+} приходится три электрона, в связи с этим $f_{\text{экв}}(\text{Cr}^{3+}) = 1/3$.

ПРИМЕР 5. Какая масса (г) пероксида водорода содержится в пробе, если при титровании израсходовано 14,50 мл перманганата калия с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,08376$ г/мл?

Решение. При прямом титровании число молей эквивалентов определяемого вещества (пероксида водорода) равно числу молей эквивалентов титранта (перманганата калия). При перманганатометрическом титровании пероксида водорода протекает реакция



и соответствующие полуреакции:



Из уравнений (10.14) и (10.15) следует, что $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$, а $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2$, поскольку один электрон химически эквивалентен условным частицам $1/5 \text{ KMnO}_4$ и $1/2 \text{ H}_2\text{O}_2$. Следовательно,

$$n(1/5 \text{ KMnO}_4) = \frac{T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{M(\text{Fe})}$$

и

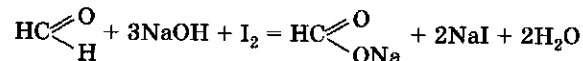
$$n(1/2 \text{ H}_2\text{O}_2) = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{M(1/2 \text{ H}_2\text{O}_2)}.$$

Поскольку $n(1/5 \text{ KMnO}_4) = n(1/2 \text{ H}_2\text{O}_2)$, то после преобразований получаем

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{M(\text{Fe})} \cdot M(1/2 \text{ H}_2\text{O}_2);$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{0,08376 \cdot 14,50}{55,847} \cdot 17,0073 = 0,3699 \text{ г.}$$

ПРИМЕР 6. Для определения содержания формальдегида навеску технического препарата массой 0,2679 г растворили в воде, добавили NaOH и 50,00 мл 0,1004 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$):



После подкисления раствора на титрование избытка иода израсходовано 15,20 мл раствора тиосульфата [$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01600$]. Вычислить массовую долю (%) формальдегида в препарате.

Решение. При обратном титровании:

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

Составляем расчетную формулу

$$\omega_{\text{НСОН}} = \left(\frac{c(1/2 \text{ I}_2) \cdot V(\text{I}_2)}{1000} - \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \right) M(1/2 \text{ НСОН}) \cdot \frac{100}{m_{\text{обр}}}.$$

В соответствии с полуреакцией



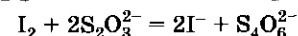
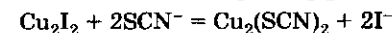
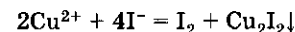
один электрон химически эквивалентен условной частице $1/2$ (НСОН), т. е. $f_{\text{экв}}(\text{НСОН}) = 1/2$. Отсюда молярная масса эквивалента формальдегида равна: $M(1/2 \text{ НСОН}) = 1/2 M(\text{НСОН}) = 30,0266/2 = 15,0133$.

Подставляя числовые значения в расчетную формулу, получаем:

$$\omega_{\text{НСОН}} = \left(\frac{0,1004 \cdot 50,00}{1000} - \frac{0,01600 \cdot 15,20}{158,10} \right) \cdot 15,0133 \cdot \frac{100}{0,2879} = 18,16\%.$$

ПРИМЕР 7. Вычислить массовую долю (%) меди в руде, если из навески руды массой 0,6215 г медь перевели в раствор в виде Cu^{2+} и при добавлении к этому раствору KI выделившийся иод оттитровали 18,23 мл раствора тиосульфата натрия с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01545$.

Решение. Сущность иодометрического определения меди описывается следующими реакциями:



При титровании по методу замещения

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

Расчетная формула имеет вид:

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot M(\text{Cu}) \cdot \frac{100}{m_{\text{обр}}},$$

где $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и $M(\text{Cu})$ — молярные массы эквивалента тиосульфата натрия и меди соответственно.

Подставляя числовые значения, получаем:

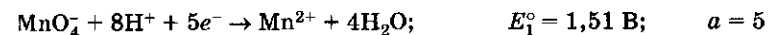
$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{0,01545 \cdot 18,23}{158,10} \cdot 63,546 \cdot \frac{100}{0,6215} = 18,22\%.$$

ПРИМЕР 8. Вычислить индикаторную ошибку титрования: а) 0,1 н. раствора FeSO_4 0,1 н. раствором KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) при pH 0; б) 0,1 н. раствора сульфата ванадила 0,1 н. раствором KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) при pH 0 с *N*-фенилантраниловой кислотой в качестве индикатора (интервал перехода индикатора равен $\Delta E = E_{\text{инд}}^\circ \pm 0,03 = 1,8 \pm 0,03 \text{ В}$).

Решение. а) Поскольку pH раствора равен 0, равновесная концентрация ионов водорода составляет 1 моль/л, тогда значение окислительно-восстановительного потенциала системы в точке эквивалентности можно вычислить по упрощенной формуле

$$E = \frac{aE_1^\circ + bE_2^\circ}{a + b}.$$

В этом уравнении E_1° и E_2° — значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л; a и b — число принятых и отданных электронов в соответствующих полуреакциях:



Подставляя числовые значения, получаем величину E :

$$E = \frac{5 \cdot 1,51 + 1 \cdot 0,77}{6} = 1,39 \text{ В.}$$

Интервал перехода индикатора N -фенилантраниловой кислоты составляет:

$$\Delta E = E_{\text{инд}}^{\circ} \pm \frac{0,059}{2} = 1,08 \pm 0,03 \text{ В.}$$

Поскольку титрование с данным индикатором заканчивают при $E_{\text{инд}}^{\circ} = 1,08 \text{ В}$, то раствор, содержащий ионы Fe^{2+} , оказывается недотитрованным. Подставляя это значение окислительно-восстановительного потенциала в уравнение Нернста для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, получаем:

$$1,08 = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Отсюда

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1,08 - 0,77}{0,059} = 5,17$$

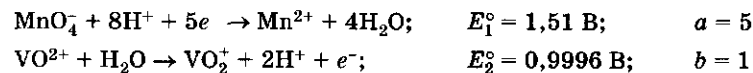
и $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 2,30 \cdot 10^5$, т. е. $[\text{Fe}^{3+}] = 2,30 \cdot 10^5 [\text{Fe}^{2+}]$.

$$\text{Ошибка} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot 100}{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot 100}{[\text{Fe}^{2+}] + 2,30 \cdot 10^5 [\text{Fe}^{2+}]} = -4,3 \cdot 10^{-4} \%.$$

Ошибка со знаком «-», так как раствор недотитрован.

Следовательно, N -фенилантраниловую кислоту можно использовать для перманганатометрического определения железа(II) в кислой среде.

б) В расчетах используем значения E° следующих полуреакций:



Находим значение окислительно-восстановительного потенциала раствора в точке эквивалентности:

$$E = \frac{aE_1^{\circ} + bE_2^{\circ}}{a+b} = \frac{5 \cdot 1,51 + 1 \cdot 0,9996}{6} = 1,4249 \text{ В.}$$

Интервал перехода используемого индикатора составляет $1,05 \div 1,11 \text{ В}$.

В связи с тем что значение E в точке эквивалентности (1,4249 В) существенно выше верхнего предела интервала перехода индикатора, при использовании N -фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора раствор VOSO_4 будет недотитрован, при этом в конце титрования значение потенциала составит 1,11В (в данном случае берем верхнее значение интервала перехода индикатора). Подставляем это значение в уравнение Нернста для ванадиевой пары и находим ошибку:

$$1,11 = 0,9996 + 0,059 \lg \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]};$$

$$\lg \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]} = \frac{1,11 - 0,9996}{0,059} = \frac{0,1106}{0,059} = 1,87;$$

$$\frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]} = 10^{1,87} = 74, \text{ т. е. } [\text{VO}_2^+] = 74 \cdot [\text{VO}^{2+}];$$

$$\text{Ошибка} = \frac{[\text{VO}^{2+}] \cdot 100}{[\text{VO}^{2+}] + [\text{VO}_2^+]} = \frac{[\text{VO}^{2+}] \cdot 100}{[\text{VO}^{2+}] + 74 \cdot [\text{VO}^{2+}]} = \frac{100 \cdot [\text{VO}^{2+}]}{75 \cdot [\text{VO}^{2+}]} = 1,33 \%.$$

Поскольку раствор недотитрован, ошибка титрования должна иметь знак минус, т. е. $-1,33\%$.

Ввиду существенной ошибки для точного титрования ионов VO^{2+} раствором KMnO_4 данный индикатор рекомендовать нельзя.

ЗАДАЧИ

1. Какую массу KMnO_4 надо взять для приготовления: а) 500,0 мл 0,05 н. раствора ($f_{\text{экв}} = 1/5$); б) 500 мл раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,005932$; в) 250,0 мл раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{CaO}) = -0,005246$? Во всех случаях предусматривается титрование в кислой среде.

2. Какой объем 0,5000 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) необходимо прибавить к 500,0 мл раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,00280$, чтобы получить растворы: а) с $T(\text{KMnO}_4) = 0,004250$; б) с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = -0,00400$?

3. До какого объема следует разбавить 500,0 мл 0,1000 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$), чтобы получить: а) раствор с $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = -0,003922$; б) раствор с $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = 0,00500$?

4. Какую массу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления: а) 500,0 мл 0,02 н. раствора [$f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1$]; б) 200,0 мл раствора с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2) = 0,006432$; в) 250,0 мл раствора с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,001345$?

5. На титрование 20,00 мл раствора FeSO_4 в сернокислой среде израсходовали 22,50 мл 0,1000 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$). Какой объем воды нужно добавить к 200,0 мл раствора сульфата железа, чтобы сделать раствор точно 0,0500 н. ($f_{\text{экв}} = 1$)?

6. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора I_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$), если на титрование 0,1008 г As_2O_3 израсходовали 20,00 мл этого раствора.

7. Навеску стали массой 0,2548 г с содержанием марганца 1,09% растворили, окислили марганец до MnO_4^- и оттитровали

18,50 мл раствора Na_3AsO_3 . Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора Na_3AsO_3 и его титр по Mn.

8. Вычислить $T(\text{I}_2/\text{As}_2\text{O}_3)$ и молярную концентрацию эквивалента иода, если $T(\text{I}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,003500$.

9. Для определения $T(\text{KMnO}_4)$ использовали стандартный образец, содержащий 2,95% хрома. Рассчитать массу навески образца, чтобы на титрование полученного из нее раствора Cr^{3+} было затрачено 20,00 мл 0,0250 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$).

10. Рассчитать массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую следует взять в мерную колбу вместимостью 500,0 мл, чтобы на титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовать 20,25 мл раствора KMnO_4 с концентрацией 3,2800 г/л.

11. Какую массу руды, содержащей около 60% Fe_2O_3 , следует взять для анализа, чтобы после соответствующей обработки на титрование полученной соли железа(II) израсходовать 20,00 мл 0,1000 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$)?

12. Какая масса H_2O_2 содержится в пробе, если при титровании ее израсходовали 14,50 мл раствора перманганата с $[T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,08376]$?

13. Навеску образца массой 0,1000 г, содержащего 99,98% Fe, растворили в серной кислоте без доступа воздуха и оттитровали 0,1000 н. раствором KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Какой объем KMnO_4 израсходовали на титрование?

14. Рассчитать массу навески вещества, содержащего 0,3% серы, чтобы на титрование полученного из нее H_2S потребовалось 10,00 мл 0,05000 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$).

15. Навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой 0,2940 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. На титрование иода, выделенного 25,00 мл полученного раствора из KI, израсходовали 20,00 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cr})$.

16. К 25,00 мл раствора KMnO_4 [$T(\text{KMnO}_4/\text{O}_2) = 0,0008110$] прибавили избыток KI. Выделившийся иод оттитровали 24,14 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2)$.

17. К кислому раствору KI прибавили 20,00 мл 0,1133 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) и выделившийся иод оттитровали 25,90 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

18. Рассчитать массу навески $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чтобы на титрование I_2 , выделившегося в результате взаимодействия дихромата с избытком KI, израсходовать 20,00 мл раствора тиосульфата [$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2) = 0,01270$].

19. К 40,00 мл раствора перманганата [$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,005000$] добавили KI и выделившийся I_2 оттитровали 35,90 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu})$.

20. Вычислить молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, если 20,00 мл раствора дихромата [$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = 0,005584$] после добавления KI выделяют такое количество I_2 , которое оттитровывается 32,46 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

21. Установлено, что 50,00 мл раствора I_2 по своей окисляющей способности эквивалентны 29,47 мл раствора дихромата [$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = 0,001876$]. Вычислить молярную концентрацию эквивалента обоих растворов.

22. Вычислить массовую долю (%) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в техническом препарате щавелевой кислоты, если 0,2003 г ее оттитровали 10,30 мл раствора KMnO_4 [$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,006023$].

23. Какой объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, имеющего концентрацию 15,00 г/л, эквивалентен 3,400 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в кислой среде?

24. Вычислить массовую долю (%) железа в руде и $T(\text{KMnO}_4)$, если после растворения пробы массой 0,7100 г и восстановления железа до Fe^{2+} на титрование израсходовали 18,06 мл перманганата [$T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,004502$].

25. Навеску металлической меди массой 0,1530 г растворили, к раствору прибавили избыток KI и на титрование выделившегося I_2 израсходовали 24,18 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать молярную концентрацию раствора титранта.

26. В коническую колбу перенесли навеску чистого гексацианоферрата(III) калия массой 1,015 г, добавили иодид калия и пероксодородную кислоту. Для полноты протекания реакции прилили раствор сульфата цинка (в результате образовался осадок гексацианоферрата(II) цинка) и на титрование выделившегося иода затратили 20,14 мл раствора тиосульфата натрия. Определить молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

27. Навеску иодата калия массой 0,3220 г перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и растворили. Аликвоту 10,00 мл полученного раствора после добавления иодида калия и

кислоты оттитровали 17,84 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислить молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

28. После растворения 0,3125 г руды железо восстановили до Fe^{2+} и оттитровали 21,85 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 15,00 мл которого эквивалентны 25,00 мл раствора перманганата [$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,004750$]. Рассчитать массовую долю (%) Fe_2O_3 в руде.

29. Навеску руды массой 1,795 г перевели в раствор, восстановили железо до Fe^{2+} и довели объем до 250,0 мл. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 18,65 мл раствора дихромата, имеющего $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,002857$. Вычислить массовую долю (%) Fe в образце.

30. Образец алюминиевого сплава массой 2,6025 г, содержащего железо и ванадий, перевели в раствор, при этом образовались ионы Fe^{3+} и VO_2^+ . Раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 500,0 мл, аликвотную часть объемом 50,00 мл пропустили через серебряный редуктор ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{VO}^{2+}$) и оттитровали 18,20 мл 0,1000 н. раствора Ce^{4+} . Вторую порцию раствора объемом 50,00 мл пропустили через цинковый редуктор ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{V}^{2+}$) и оттитровали 45,40 мл 0,1000 н. раствора Ce^{4+} . Вычислить массовую долю (%) Fe_2O_3 и V_2O_5 в образце.

31. Навеску руды массой 0,2000 г, содержащей MnO_2 , обработали $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии H_2SO_4 и на титрование не вошедшего в реакцию избытка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовали 20,00 мл 0,0200 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Вычислить массовую долю (%) Mn в руде, если 25,00 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ титруются 45,00 мл раствора KMnO_4 .

32. После растворения навески стали массой 1,243 г хром окислили до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. К раствору прибавили 35,00 мл раствора соли Мора и избыток Fe^{2+} оттитровали 16,12 мл раствора KMnO_4 . Вычислить массовую долю (%) Cr в стали, если $T(\text{KMnO}_4) = 0,001510$, а 25,00 мл раствора соли Мора эквивалентны 24,10 мл раствора KMnO_4 .

33. Навеску руды массой 2,000 г растворили в кислоте и хром окислили до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. После разрушения окислителя раствор разбавили до 100,0 мл и 20,00 мл раствора обработали 25,00 мл раствора FeSO_4 . На титрование избытка FeSO_4 израсходовали 15,00 мл 0,04500 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$) (25,00 мл FeSO_4 эквивалентны 35,00 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Вычислить массовую долю (%) Cr в руде.

34. Навеску нитрозы (H_2SO_4 с оксидами азота) массой 1,025 г внесли в стеклянной ампуле и разбили ее в 25,00 мл 0,1000 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). После окончания реакции добавили 20,00 мл 0,1000 н. FeSO_4 и избыток железа(II) оттитровали 17,50 мл 0,1000 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Вычислить массовую долю (%) N_2O_3 и нитрозе.

35. Навеску технического Na_2SO_3 массой 0,4680 г прибавили к 100,0 мл 0,1000 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$). Избыток иода оттитровали 42,40 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, имеющего $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,006215$. Вычислить массовую долю (%) Na_2SO_3 в образце.

36. К навеске технического сульфита натрия массой 1,300 г прибавили 100,0 мл 0,1000 н. I_2 [$f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$]. На титрование избытка I_2 израсходовали 16,30 мл раствора, в 200,0 мл которого содержится 2,482 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить массовую долю $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в образце.

37. К раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавили избыток KI и выделившийся I_2 оттитровали 48,80 мл 0,1000 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Какая масса $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержалась в растворе?

38. Какой объем хлорной воды, содержащей около 2% хлора, следует взять, чтобы на ее иодометрическое титрование израсходовать около 20 мл раствора тиосульфата [$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,02453$]? .

39. В мерную колбу вместимостью 250,0 мл поместили навеску белильной извести массой 3,359 г и добавили воды до метки. На иодометрическое титрование 25,00 мл полученного раствора потребовалось 18,29 мл раствора тиосульфата [$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,02453$]. Вычислить массовую долю (%) активного хлора в белильной извести.

40. Пробу отбеливающего раствора объемом 20,00 мл разбавили в мерной колбе до 250,0 мл и 50,00 мл этого раствора оттитровали иодометрически, затратив 21,16 мл 0,1241 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{нн}} = 1$). Вычислить концентрацию (г/л) активного хлора в первоначальном растворе.

41. Навеску технического FeCl_3 массой 4,2083 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора добавили KI и кислоты и выделившийся иод оттитровали 22,10 мл 0,09230 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить массовую долю (%) FeCl_3 в образце.

42. На окисление навески $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой 0,2000 г в кислой среде потребовалось 25,00 мл раствора KMnO_4 . Какой объем 0,1000 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ израсходовали при иодометрическом титровании 20,00 мл того же раствора KMnO_4 ?

43. Навеску руды массой 0,1000 г, содержащей MnO_2 , обрабатывали концентрированной хлороводородной кислотой. Образовавшийся хлор отогнали и поглотили раствором KI . Выделившийся иод оттитровали 21,25 мл 0,05200 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить массовую долю (%) MnO_2 в руде.

44. Из 25,00 мл раствора свинец осадил в виде PbCrO_4 , осадок отфильтровали, промыли, растворили в кислоте и добавили избыток KI . На титрование выделившегося иода израсходовали 21,50 мл 0,1010 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать молярную концентрацию свинца в растворе.

45. Из навески сплава массой 3,2057 г осадил свинец в виде PbCrO_4 . Действием на промытый осадок кислоты и KI выделили I_2 , который оттитровали 18,30 мл 0,05140 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить массовую долю (%) Pb в сплаве.

46. При определении Na_2SO_4 в растворе методом иодометрии ионы SO_4^{2-} путем ряда превращений заменили эквивалентным количеством CrO_4^{2-} . Раствор подкислили, прибавили KI и выделившийся I_2 оттитровали 20,40 мл 0,01980 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Какая масса Na_2SO_4 содержалась в исследуемом растворе?

47. На титрование I_2 , выделившегося из 20,00 мл раствора HCl под действием избытка смеси KIO_3 и KI , израсходовали 18,25 мл 0,02 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($K = 0,9825$). Написать уравнение реакции между HCl и иодат-иодидным раствором и вычислить, какая масса HCl содержалась в 200,0 мл анализируемого раствора.

48. Раствор, содержащий смесь FeCl_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, довели до объема 100,0 мл и оттитровали иодометрически в двух отдельных пробах (аликвоты по 20,00 мл). На титрование первой пробы затратили V_1 (мл) 0,02000 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, что соответствует сумме Fe и Cr . Ко второй пробе прибавили пирофосфат натрия для связывания Fe^{3+} в комплекс и на ее титрование израсходовали V_2 (мл) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ той же концентрации. Рассчитать содержание (г) железа и хрома в растворе по вариантам, приведенным ниже:

Вариант	1	2	3	4	5	6
V_1 , мл	19,45	20,50	21,72	18,67	22,05	20,12
V_2 , мл	12,20	11,40	10,35	9,23	15,80	6,60

49. Из технического сульфита натрия массой 0,5600 г приготовили 200,0 мл раствора. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 16,20 мл раствора иода, имеющего $T(\text{I}_2/\text{As}_2\text{O}_3) = 0,002473$. Определить массовую долю (%) Na_2SO_3 в образце.

50. В 20,00 мл раствора FeCl_3 железо восстановили до Fe^{2+} с помощью SnCl_2 (избыток последнего удалили действием HgCl_2) и оттитровали 19,20 мл 0,1045 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Какая масса Fe содержалась в 100,00 мл исходного раствора?

51. Навеску пергидроля массой 2,5000 г перенесли в мерную колбу вместимостью 500,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 18,72 мл 0,1 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) ($K = 1,124$). Вычислить массовую долю (%) H_2O_2 в пергидроле.

52. Навеску пробы, состоящей только из Fe и Fe_2O_3 , массой 0,2250 г растворили, восстановили железо до Fe^{2+} и оттитровали 17,50 мл 0,09910 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Вычислить массовую долю (%) Fe и Fe_2O_3 в пробе.

53. После растворения цемента массой 0,5020 г и отделения кремниевой кислоты железо восстановили до Fe^{2+} и оттитровали 15,41 мл раствора дихромата калия [$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,000500$]. Вычислить массовую долю (%) Fe_2O_3 в цементе.

54. После растворения навески оксида железа массой 0,1000 г и восстановления железа до Fe^{2+} на титрование израсходовали 12,61 мл 0,09931 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$). Определить, какую формулу имел анализируемый оксид: FeO , Fe_2O_3 или Fe_3O_4 ?

55. Навеску технического CuCl массой 0,2600 г растворили в избытке солянокислого раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. На титрование образовавшихся ионов Fe^{2+} израсходовали 20,18 мл 0,1200 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$). Рассчитать массовую долю (%) CuCl в образце.

56. Определить массовую долю (%) Sn в бронзе, если на титрование раствора, полученного из 0,9122 г бронзы, израсходовали 15,73 мл 0,03523 н. I_2 ($f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$).

57. Серу из навески угля массой 0,1906 г перевели в SO_2 , который поглотили разбавленным раствором крахмала и оттитро-

вали 20,45 мл 0,02088 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}}(I_2) = 1/2$). Рассчитать массовую долю (%) серы в угле.

58. Из навески известняка массой 0,1862 г, растворенной в HCl, ионы Ca^{2+} осадил в виде $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Промытый осадок растворили в разбавленной H_2SO_4 и образовавшуюся $H_2C_2O_4$ оттитровали 22,15 мл раствора перманганата калия [$T(KMnO_4/CaCO_3) = 0,005820$]. Рассчитать массовую долю (%) $CaCO_3$ в известняке.

59. Кальций из раствора осадил в виде $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, осадок отфильтровали, промыли и растворили в разбавленной H_2SO_4 . Образовавшуюся кислоту $H_2C_2O_4$ оттитровали 20,15 мл раствора $KMnO_4$, имеющего $T(KMnO_4/CaO) = 0,01752$. Какая масса кальция содержалась в растворе?

60. Уран, содержащийся в 50,00 мл раствора, пропустили через редуктор Джонса для восстановления до U^{3+} . Продуванием воздуха через раствор окислили уран до U^{4+} и на титрование последнего израсходовали 21,30 мл 0,09940 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$). Рассчитать концентрацию (г/л) урана в растворе.

61. Вольфрам, содержащийся в 25,00 мл раствора, восстановили до W(III) с помощью гранулированного свинца. Затем к раствору прибавили избыток железо-аммонийных квасцов ($W(III) + 3Fe^{3+} \rightarrow W(VI) + 3Fe^{2+}$) и образовавшиеся ионы Fe^{2+} оттитровали 21,20 мл 0,05025 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$) в присутствии дифениламинсульфоната в качестве индикатора. Определить концентрацию (мг/мл) вольфрама в растворе.

62. К раствору, содержащему 0,1510 г технического $KClO_3$, прилили 100,0 мл 0,09852 н. раствора $Na_2C_2O_4$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$), избыток которого оттитровали 22,60 мл 0,1146 н. $KMnO_4$ ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Вычислить массовую долю (%) $KClO_3$ в образце.

63. Рассчитать массовую долю (%) MnO_2 в природном пиролюзите, если образец массой 0,4000 г обработали разбавленной H_2SO_4 , содержащей 0,6000 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, и избыток щавелевой кислоты оттитровали 23,26 мл 0,1129 н. $KMnO_4$ ($f_{\text{экв}} = 1/5$).

64. Рассчитать массу образца, содержащего $\approx 65\%$ MnO_2 , чтобы после взаимодействия с 50,00 мл 0,1000 н. $H_2C_2O_4$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) избыток ее оттитровывался 25,00 мл раствора $KMnO_4$ (1,00 мл раствора $KMnO_4$ эквивалентен 1,05 мл раствора $H_2C_2O_4$).

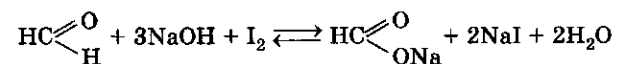
65. К раствору $KClO_3$ прибавили 50,00 мл 0,1048 М раствора HNO_3 , избыток которого оттитровали 20,00 мл 0,09450 н. $KMnO_4$ ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Какая масса $KClO_3$ содержалась в растворе?

66. Какая масса кальция содержалась в 250,0 мл раствора $CaCl_2$, если после прибавления к 25,00 мл его 40,00 мл 0,1000 н. $(NH_4)_2C_2O_4$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) и отделения образовавшегося осадка $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ на титрование избытка $(NH_4)_2C_2O_4$ израсходовали 15,00 мл 0,02000 н. $KMnO_4$ ($f_{\text{экв}} = 1/5$)?

67. Раствор H_2O_2 приготовили разбавлением 25,00 мл 3%-го пероксида водорода до 250,0 мл. Какой объем полученного раствора следует взять, чтобы на его титрование после обработки $NaOH$ и KI израсходовать 25,00 мл 0,1500 М $Na_2S_2O_3$?

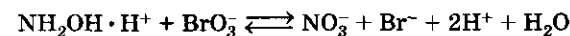
68. К 25,00 мл раствора H_2S прибавили 50,00 мл 0,01960 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$) и избыток иода оттитровали 11,00 мл 0,02040 н. $Na_2S_2O_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Вычислить концентрацию (г/л) H_2S в растворе.

69. Для определения содержания формальдегида $HCHO$ навеску технического препарата массой 0,2879 г растворили в воде, добавили $NaOH$ и 50,00 мл 0,1004 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$):



После подкисления раствора на титрование избытка иода израсходовали 15,20 мл раствора тиосульфата с $T(Na_2S_2O_3) = 0,01600$. Вычислить массовую долю (%) формальдегида в препарате.

70. К 25,00 мл раствора солянокислого гидроксилamina прибавили 25,00 мл 0,1 н. раствора $KBrO_3$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$) ($K = 0,9876$):



Избыток бромата оттитровали иодометрически, затратив 15,00 мл раствора тиосульфата с $T(Na_2S_2O_3) = 0,01634$. Определить концентрацию (г/л) раствора гидроксилamina NH_2OH .

71. Для определения хрома(III) в присутствии ионов CrO_4^{2-} к 50,00 мл раствора прибавили 50,00 мл 0,1032 н. раствора $NaBrO_3$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) и некоторое количество концентрированного раствора NH_4OH , а избыток гипобромита оттитровали 21,45 мл 0,1014 н. раствора H_2O_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$). Какая была концентрация (г/л) Cr^{3+} в анализируемом растворе?

72. Рассчитать массовую долю (%) меди в руде, если из навески руды массой 0,6215 г медь перевели в раствор в виде Cu^{2+} , добавили к раствору KI и на титрование выделившегося I_2 израсходовали 18,23 мл раствора тиосульфата натрия с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,006208$.

73. К подкисленному раствору H_2O_2 прибавили избыточное количество KI и несколько капель раствора соли молибдена в качестве катализатора. Выделившийся I_2 оттитровали 22,40 мл 0,1010 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Какая масса H_2O_2 содержалась в растворе?

74. Металл из раствора соли (см. в таблице по вариантам) осадили в виде оксихинолината, осадок отфильтровали, промыли и растворили в HCl; выделившийся 8-оксихинолин после прибавления KBr оттитровали раствором KBrO_3 с индикатором метиловым красным (фактическим титрантом является Br_2 как продукт взаимодействия KBrO_3 и KBr). Вычислить концентрацию (моль/л и мг/мл) раствора соли металла, если на титрование 25,00 мл анализируемого раствора затратили V (мл) 0,1085 н. раствора KBrO_3 ($f_{\text{экв}} = 1/6$).

Вариант	Формула соли	$n(\text{Br}_2)$ на атом металла в соли по реакции, моль	V (титранта), мл
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	6	23,00
2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	6	20,75
3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	6	18,41
4	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	4	21,20
5	CuSO_4	4	21,84
6	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	4	20,90
7	Mg_2SiO_4	4	19,95
8	MnCl_2	4	19,06
9	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4	21,91
10	SbCl_3	6	23,14
11	ZnCl_2	4	20,82
12	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	4	22,65

75. Навеску одного из органических соединений (см. в таблице по вариантам) массой 1,000 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл и объем довели до метки. К 20,00 мл полученного раствора добавили 50,00 мл 0,09815 н. раствора бромат-бромиды калия ($f_{\text{экв}}(\text{KBrO}_3) = 1/6$), избыток которого оттитрова-

ли иодометрически, затратив V (мл) 0,1049 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Вычислить массовую долю (%) основного вещества в анализируемом образце.

Вариант	Вещество	M , г/моль	$n(\text{Br}_2)$ на моль вещества по реакции, моль	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл
1	<i>n</i> Толуидин $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	107,16	3	10,15
2	Резорцин $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110,12	3	9,41
3	Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94,12	3	8,95
4	<i>o</i> Крезол $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	108,14	3	11,36
5	Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93,13	3	8,15
6	Ацетанилид $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$	135,16	3	15,62
7	<i>o</i> Нитрофенол $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	139,12	2	28,06
8	Тимол $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	150,21	2	27,15
9	Сульфаниламид (сульфадимезин) $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$	278,34	2	36,05
10	8-Оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$	145,17	2	27,62
11	β -Нафтол $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	144,17	1	36,41
12	2,4-Динитрофенол $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{NO}_2)_2$	184,11	1	39,17

76. Навеску органического соединения массой 0,1000 г (см. таблицу по вариантам) растворили и добавили 50,00 мл 0,5000 М NH_4VO_3 , при этом $V(\text{V})$ переходит в $V(\text{IV})$. Остаток NH_4VO_3 оттитровали V (мл) 0,02500 М раствора FeSO_4 в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора. Вычислить массовую долю (%) вещества в образце.

Вариант	Вещество	M , г/моль	$n(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ на моль вещества по реакции, моль	$V(\text{FeSO}_4)$, мл
1	Диметилглиоксим $(\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH})_2$	116,12	4	3,45
2	β -Фурфуральдоксим $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	111,10	6	2,25
3	Купферон $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$	155,16	2	48,45

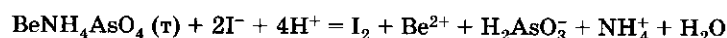
77. Смесь галогенидов калия массой 2,500 г растворили в воде и объем раствора довели до 200,0 мл. К 20,00 мл раствора прибавили бромной воды, при этом ионы I^- окислились до IO_3^- (ионы Cl^-

и Br^- с Br_2 не взаимодействуют). Избыток брома удалили кипячением, а иодат-ионы оттитровали иодометрически ($\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2 \rightarrow \text{I}^-$), затратив 22,60 мл 0,1019 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Написать уравнения протекающих реакций и рассчитать массовую долю (%) KI в пробе.

78. К 50,00 мл нейтрального раствора, содержащего иодат и бромат калия, прибавили избыток KI и раствор AlCl_3 (для создания слабокислой среды). Выделенный иодатом иод оттитровали 20,00 мл 0,1004 М раствора тиосульфата натрия. Затем к раствору прибавили концентрированную HCl и на титрование иода, выделенного броматом, затратили 18,24 мл того же раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить концентрацию (г/л) KIO_3 и KBrO_3 в растворе.

79. Ионы бария, полученные в результате растворения образца массой 0,5000 г, осадили 25,00 мл 0,5000 н. раствора KIO_3 ($f_{\text{экв}} = 1/6$). Осадок $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ отфильтровали и промыли, фильтрат вместе с промывными водами обработали избытком KI и выделившийся иод оттитровали 10,75 мл 0,02960 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Рассчитать массовую долю (%) BaO в образце.

80. Навеску бериллиевого концентрата массой 0,4024 г после обработки перевели в раствор и ионы Be^{2+} осадили в виде $\text{BeNH}_4\text{AsO}_4$. Осадок растворили в хлороводородной кислоте и добавили избыток KI :

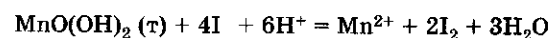


Выделившийся иод оттитровали 19,45 мл 0,1036 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Рассчитать массовую долю (%) BeO в концентрате.

81. Для определения растворенного в воде кислорода пробу воды объемом 200,0 мл обработали в закрытом сосуде 1,0 мл смеси концентрированных растворов NaI и NaOH и 1,0 мл раствора марганца(II). При этом кислород окисляет Mn(II) :



Осадок MnO(OH)_2 растворили добавлением 2,0 мл концентрированной H_2SO_4 , при этом прошла реакция:



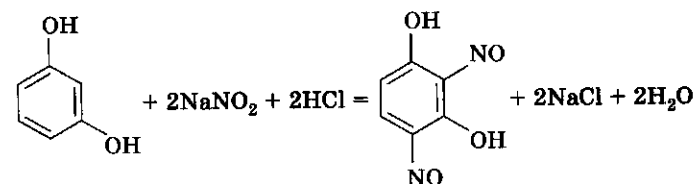
Из всего объема отобрали пробу 20,00 мл и оттитровали выделившийся I_2 10,45 мл 0,01017 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Вычис-

лить концентрацию (мг/мл) O_2 в воде, полагая, что растворы использованных реактивов не содержат кислорода.

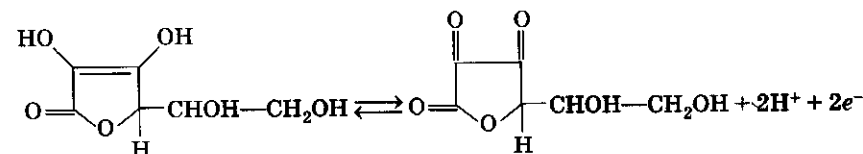
82. Исследуемый раствор, в котором требуется определить кобальт в присутствии никеля, обработали уксусной кислотой и KNO_2 . Выпавший осадок $\text{K}_3\text{Co(NO}_2)_6$ отфильтровали, промыли и растворили в 50,00 мл 0,09950 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Затем прибавили 20,00 мл 0,1040 н. раствора FeSO_4 , остаток которого оттитровали 11,65 мл 0,09950 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Написать уравнение реакции растворения осадка и вычислить массу кобальта в первоначальном растворе.

83. Калий из анализируемого раствора действием $\text{Co(NO}_3)_2$ и NaNO_2 в уксуснокислой среде осадили в виде $\text{K}_2\text{NaCo(NO}_2)_6$. Осадок отфильтровали, промыли и растворили в 50,00 мл 0,12240 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Затем прибавили 20,00 мл 0,09950 н. раствора FeSO_4 , избыток которого оттитровали 12,45 мл 0,1224 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Написать уравнение реакции растворения осадка и вычислить массу калия в исследуемом растворе.

84. При определении резорцина ($M = 106,08$ г/моль) в фармацевтическом препарате навеску массой 0,0500 г растворили в HCl и оттитровали 18,85 мл 0,05000 М раствора NaNO_2 в присутствии KBr для ускорения реакции с внешним индикатором (иодкрахмальная бумага). Рассчитать массовую долю (%) резорцина в препарате, если при титровании идет реакция нитрозирования:

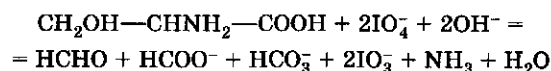


85. Пробу фруктового напитка объемом 100,0 мл подкислили 20 мл 6 н. серной кислотой, добавили 20,00 мл 0,002095 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$) и выдержали в течение 1—2 мин для полного окисления аскорбиновой кислоты по реакции



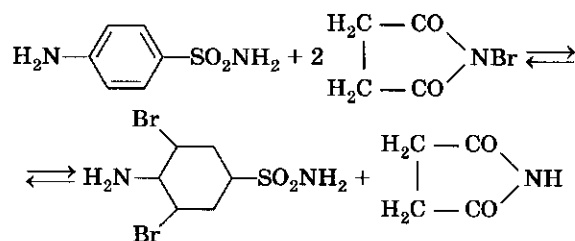
Избыток непрореагировавшего иода восстановили 15,00 мл 0,002015 н. раствора тиосульфата натрия, а на титрование избытка $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ затратили 6,18 мл 0,002095 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$). Определить концентрацию (мг/л) аскорбиновой кислоты ($M = 176,13$ г/моль) в напитке.

86. К 20,00 мл раствора аминокислоты (серин, $M = 105,09$ г/моль) прибавили 25,00 мл 0,02000 н. раствора NaIO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$). В щелочной среде идет реакция



Раствор подкислили CH_3COOH и добавили NaHCO_3 и KI . Иод, выделившийся в результате окисления иодида избытком периодата, оттитровали в присутствии крахмала 9,25 мл 0,02120 н. NaAsO_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$). Вычислить концентрацию (г/мл) серина в исходном растворе.

87. Определение сульфаниламида ($M = 172,21$ г/моль) основано на реакции бромирования его *N*-бромсукцинимидом в водном (HCl , CH_3COOH) растворе до обесцвечивания индикатора метилового красного:

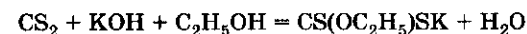


На титрование навески препарата массой 0,0400 г израсходовали 23,15 мл 0,02000 М раствора *N*-бромсукцинимидом. Вычислить массовую долю (%) сульфаниламида в препарате.

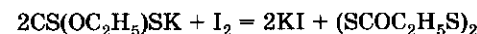
88. Этанольный раствор диэтилдиксантогена ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2$)₂ ($M = 242,28$ г/моль) смешали с 25,00 мл 0,1000 н. раствора хлорамина Т ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NClNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), подкислили и выдержали в течение часа. К оставшемуся в избытке хлорамину Т добавили KI и выделившийся I_2 оттитровали 10,75 мл 0,02000 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Какая масса диэтилдиксантогена содержалась в исходном растворе, если на окисление 1 моль определяемого вещества расходовалось 26 моль экв хлорамина Т?

89. Для определения содержания этилового спирта в крови пробу массой 1,000 г подкислили азотной кислотой и добавили 25,00 мл 0,02000 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$) (при этом этанол окислился до уксусной кислоты). Избыток дихромата оттитровали иодометрически, затратив 22,25 мл 0,02000 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Вычислить концентрацию (мг/л) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в крови.

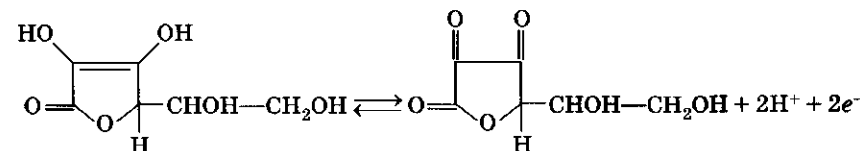
90. К спиртовому раствору KOH прибавили 20,00 мл анализируемого раствора сероуглерода CS_2 . После окончания реакции



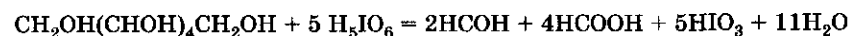
раствор подкислили уксусной кислотой, добавили CaCO_3 , крахмал и оттитровали образовавшийся ксантогенат 18,25 мл 0,0100 н. I_2 ($f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$) до заметного избытка иода, который оттитровали 0,55 мл 0,01000 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Рассчитать концентрацию (г/л) сероуглерода в растворе, если титрование ксантогената идет по реакции



91. Для определения содержания аскорбиновой кислоты ($M = 176,13$ г/моль) в фруктовом сиропе взяли пробу объемом 100,0 мл и оттитровали 15,25 мл 0,01000 н. раствора хлорамина Т ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NClNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в присутствии крахмала и иоди-ионов. Вычислить концентрацию (мг/мл) аскорбиновой кислоты, если при титровании она окисляется по схеме



92. К препарату массой 0,1500 г, содержащему маннит $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHON})_4\text{CH}_2\text{OH}$ ($M = 182,176$ г/моль), прибавили несколько капель 2М HCl и 25,00 мл 0,02000 н. раствора KIO_4 . Избыток периодата восстановили 10,00 мл 0,01600 М FeSO_4 и остаток раствора железа(II) оттитровали 5,75 мл 0,02000 н. KIO_4 в присутствии дифениламина. Вычислить массовую долю (%) маннита в анализируемом препарате, если окисление маннита периодатом, который в кислой среде существует в виде H_5IO_6 , происходит по реакции



93. Навеску иодоформа CHI_3 сплавляли с твердым КОН, плавили, растворили. К полученному раствору KI добавили кислоту и действием хлорной воды окислили ионы I до IO_3^- . Избыток хлора удалили кипячением, затем в раствор ввели KI и выделившийся I_2 оттитровали 23,22 мл раствора тиосульфата натрия с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2) = 0,02560$. Какая масса иодоформа была взята для анализа?

94. Для определения воды в удобрении взяли навеску массой 1,500 г и оттитровали 9,82 мл иодпиридинового раствора (SO_2 , I_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ — реактив Фишера), титр которого по воде установили по стандартному раствору воды в метаноле, равным 0,0100. На титрование 2,00 мл стандартного раствора воды израсходовали 5,85 мл реактива Фишера. Вычислить массовую долю (%) воды в удобрении.

95. Вычислить индикаторную ошибку титрования раствора ванадия(III) раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в сернокислой среде при pH 0: а) с ферроином (интервал перехода индикатора равен $E^\circ \pm 0,05 \text{ В}$); б) с о-дианизидином (интервал перехода равен $E^\circ \pm 0,06 \text{ В}$); в) с дифениламином (интервал перехода равен $E^\circ \pm 0,03 \text{ В}$).

96. Вычислить индикаторную ошибку титрования раствора молибдена(V) раствором $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ в сильноокислой среде: а) с дифениламином (интервал перехода равен $E^\circ \pm 0,03 \text{ В}$); б) с дифениламинсульфонатом натрия (интервал перехода равен $E^\circ \pm 0,03 \text{ В}$); в) с *N*-фенилантралиновой кислотой (интервал перехода равен $E^\circ \pm 0,03 \text{ В}$).

97. Вычислить индикаторную ошибку титрования раствора FeSO_4 раствором KMnO_4 в среде 2М H_2SO_4 : а) с ферроином (интервал перехода индикатора равен $E^\circ \pm 0,06 \text{ В}$); б) с дифениламином (интервал перехода равен $E^\circ \pm 0,03 \text{ В}$).

часть 3

Физико-химические методы анализа

Третья часть сборника посвящена физико-химическим (инструментальным) методам анализа. Типовые задачи иллюстрируют основные приемы физико-химических методов анализа: метод градуировочного графика, метод добавок, метод одного молярного свойства.

ГЛАВА 11

Эмиссионный спектральный анализ

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Какой процесс лежит в основе эмиссионного спектрального анализа: а) энергетический переход внутренних электронов в молекуле; б) энергетический переход внешних электронов в молекуле; в) переход внешних электронов в атоме с возбужденного уровня на более низкий; г) переход внешних электронов в атоме с основного уровня на возбужденный?

2. Что характеризуют квантовые числа n , l , m_l , m_s и j ?

3. Назвать основные правила отбора.

4. Назвать основные узлы спектральных приборов и указать их назначение.

5. Дать сравнительную характеристику средств возбуждения.

6. Элементы какой группы возбуждаются и дают эмиссионный спектр в пламени горючей смеси «пропан — бутан — воздух»: а) щелочные металлы; б) редкоземельные элементы (La, Ce и др.); в) редкие металлы (Mo, W, V и др.); г) галогены?

7. В каких случаях применяют в качестве средств возбуждения микроискры, индуктивно связанную плазму, лазерный микрорезонанс?

8. Дать сравнительную характеристику призмы и дифракционной решетки как диспергирующих устройств.

9. Что понимают под разрешающей способностью спектрального прибора?

10. Каковы достоинства и недостатки призм, изготовленных из стекла и кварца?

11. Какие приемники спектра (рецепторы) используют в эмиссионной спектроскопии?

12. Каковы особенности глаза человека как рецептора?

13. Как действует свет на фотопластинку (фотопленку)?

14. Какие процессы происходят при проявлении и закреплении фотопластинки? Написать соответствующие уравнения реакций.

15. Для какой области длин волн предназначены спектральные фотопластинки? Что представляют собой сенсibilизированные фотопластинки?

16. Чем характеризуется чувствительность фотопластинки? Что такое экспозиция?

17. Что называют почернением фотопластинки? В каких пределах изменяется эта величина?

18. Что представляет собой характеристическая кривая фотопластинки?

19. Что означают «вуаль», инерция и фактор контрастности фотопластинки?

20. Вывести основное уравнение, связывающее почернение фотопластинки с экспозицией.

21. Какие фотоэлементы используют как приемники излучения?

22. Что называют фотоэффектом и какие основные виды имеет фотоэффект?

23. Привести схему устройства и пояснить принцип действия фотоэлементов с внешним и внутренним (фотогальваническим) эффектом фотоэлектронных усилителей.

24. Назвать основные характеристики фотоэлементов с внешним и внутренним эффектом, фотоэлектронных усилителей. Указать их сравнительные достоинства и недостатки.

25. На чем основан качественный спектральный анализ? Какие приборы используются для проведения качественного анализа?

26. Вывести интерполяционную формулу для расчета длины волны спектральной линии по вторичному стандарту (спектру железа), считая дисперсию спектрального прибора постоянной. Как производят отождествление этой спектральной линии?

27. Какие линии называют последними? Как выполняют качественный спектральный анализ: а) с помощью планшетов спектральных линий; б) по «последним» линиям?

28. Что называют гомологической парой линий?

29. В чем сущность следующих методов полук количественного спектрального анализа: а) появления чувствительных линий; б) спектров сравнения; в) гомологических пар?

30. Вывести основное уравнение фотографических методов количественного эмиссионного анализа.

31. Какой из методов количественного эмиссионного анализа дает наиболее точные результаты: а) метод постоянного графика; б) метод трех эталонов; в) метод переводного коэффициента; г) метод одного эталона?

32. Какие основные приемы работы используют в методе фотометрии пламени? Какие достоинства и недостатки имеет этот метод? Какие элементы определяют методом фотометрии пламени?

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. Для определения длины волны интересующей линии λ_x были выбраны две линии в спектре железа с известными длинами волн: $\lambda_1 = 325,436$ и $\lambda_2 = 328,026$ нм. На измерительной шкале микроскопа были получены следующие отсчеты: $b_1 = 9,12$, $b_2 = 10,48$, $b_x = 10,13$ мм. Какова длина волны искомой линии в спектре анализируемого образца?

Решение Так как выбранные линии железа — λ_1 и λ_2 находятся соответственно слева и справа от интересующей линии, для расчета λ_x используем уравнение

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{a_1}{a_1 + a_2} (\lambda_2 - \lambda_1).$$

(Сначала находим значения a_1 и a_2 по данным отсчета:

$$a_1 = b_x - b_1 = 10,13 - 9,12 = 1,01 \text{ мм};$$

$$a_2 = b_2 - b_x = 10,48 - 10,13 = 0,35 \text{ мм}.$$

Подставляем соответствующие числовые значения в уравнение и находим значение λ_x :

$$\lambda_x = 325,436 + \frac{1,01}{1,01 + 0,35} (328,026 - 325,436) = 327,360 \text{ нм}.$$

ПРИМЕР 2. При анализе стали на хром по методу трех эталонов было измерено почернение S линий гомологической пары ($\lambda_{Cr} = 279,216$ нм и $\lambda_{Fe} = 279,388$ нм) в спектрах эталонов и в ис-

следуемом спектре. Рассчитать массовую долю (%) хрома по следующим данным:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Cr}, \%$	0,50	1,23	4,17	?
S_{Cr}	0,07	0,37	0,86	0,61
S_{Fe}	0,27	0,23	0,27	0,25

Решение В методе трех эталонов используется зависимость разности почернений ΔS линий гомологической пары от логарифма концентрации определяемого элемента.

По показателям измерительной шкалы микрофотометра находим значения ΔS ($\Delta S = S_{Cr} - S_{Fe}$) для трех эталонов:

$$\Delta S_1 = 0,07 - 0,27 = -0,20;$$

$$\Delta S_2 = 0,37 - 0,23 = 0,14;$$

$$\Delta S_3 = 0,86 - 0,27 = 0,59.$$

Определяем логарифмы массовых долей (%): $\lg \omega_1 = -0,30$; $\lg \omega_2 = -0,09$; $\lg \omega_3 = 0,62$ и строим градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg \omega$ (рис. 11.1).

Находим значение ΔS для анализируемого образца: $\Delta S_x = 0,61 - 0,25 = 0,36$ и по градуировочному графику определяем $\lg \omega_{Cr}$ и ω_{Cr} в образце: $\lg \omega_{Cr} = 0,35$ и $\omega_{Cr} = 2,24\%$.

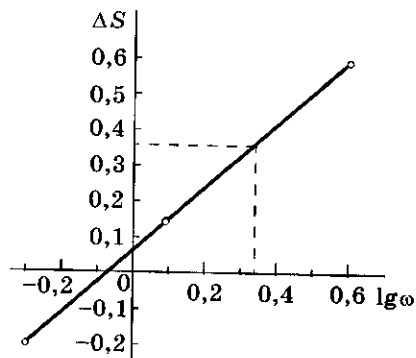


Рис. 11.1. Определение массовой доли (%) Cr методом трех эталонов

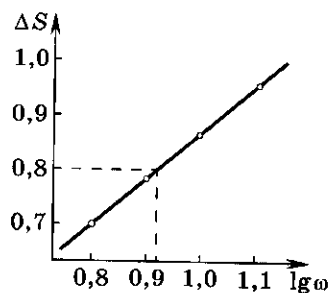


Рис. 11.2. Определение массовой доли (%) Sn методом твердого графика

ПРИМЕР 3. Для построения постоянного (или твердого) графика при определении олова в бронзе на одной пластине были сфотографированы спектры четырех эталонов и получены следующие результаты:

Эталон	1	2	3	4
$\Delta S = S_{Sn} - S_{Cu}$	0,690	0,772	0,831	0,910
$\omega_{Sn}, \%$	6,23	8,02	9,34	11,63

Спектр одного из эталонов был снят через трехступенчатый ослабитель; при этом для линии Sn с длиной волны 286,332 нм разность почернений двух ступеней ($\Delta S_{\text{ступ}}$) оказалась равной 1,065. Спектр анализируемого образца был снят на другой пластинке также через трехступенчатый ослабитель, и получили следующие результаты: разность почернений двух ступеней линии Sn $\Delta S'_{\text{ступ}} = 0,925$ и разность почернений пары Sn - Cu $\Delta S'_x = 0,695$.

Определить массовую долю (%) олова в образце.

Решение Находим логарифм массовой доли Sn:

$$\lg \omega_1 = 0,795;$$

$$\lg \omega_3 = 0,970;$$

$$\lg \omega_2 = 0,904;$$

$$\lg \omega_4 = 1,005$$

и строим градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg \omega$ (рис. 11.2).

Определяем переводной множитель k , позволяющий использовать постоянный график для анализа образцов, спектры которых получены на разных пластинках:

$$\frac{\Delta S_{\text{ступ}}}{\Delta S'_{\text{ступ}}} = \frac{\gamma}{\gamma'} = k,$$

где γ и γ' — коэффициенты контрастности пластинок со спектрами эталонов и анализируемого образца соответственно.

Подставляем числовые значения: $k = 1,065/0,925 = 1,151$. Находим значение разности почернений линий гомологической пары анализируемого образца с учетом переводного множителя:

$$\Delta S_x = k \Delta S'_x = 1,151 \cdot 0,695 = 0,800.$$

По градуировочному графику находим

$$\lg \omega_x = 0,933 \text{ и } \omega_{Sn} = 8,57\%.$$

ПРИМЕР 4. При анализе алюминиевого сплава на кремний по методу одного эталона получили почернение S линий гомологической пары в спектрах эталона при $\omega_{Si} = 0,95\%$: $S_{Al} = 0,37$ и $S_{Si} = 1,09$. Для анализируемого образца получили $S_{Al} = 0,34$

и $S_{Si} = 0,86$. Определить массовую долю кремния в образце, если $\Delta S = 0$ при $\omega_{Si}^0 = 0,45\%$.

Решение В методе одного эталона градуировочный график в координатах $\Delta S = \lg \omega$ строим лишь по двум точкам, одна из которых известна заранее: $\Delta S = 0$ при $\lg \omega_{Si}^0 = \lg 0,45 = -0,35$.

По данным фотометрирования находим координаты второй точки и строим градуировочный график (рис. 11.3):

$$\Delta S_1 = S_{Si} - S_{Al} = 1,09 - 0,37 = 0,72;$$

$$\lg \omega_1 = \lg 0,95 = -0,02.$$

Определяем ΔS_x для исследуемого образца: $\Delta S_x = 0,86 - 0,34 = 0,52$ и с помощью графика находим содержание кремния: $\lg \omega_x = -0,11$, что соответствует $\omega_{Si} = 0,78\%$.

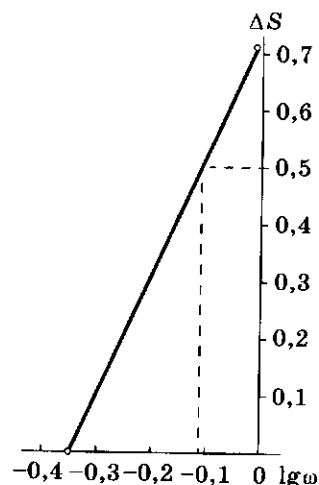


Рис. 11.3. Определение массовой доли (%) Si методом одного эталона

ЗАДАЧИ

1. Для определения длины волны заданной линии в спектре анализируемого образца были выбраны две линии в спектре железа с длинами волн λ_1 и λ_2 . Отсчеты по шкале измерительного микроскопа для этих линий были равны соответственно b_1 и b_2 (см. таблицу). Определить длину волны заданной линии, если отсчет по шкале для нее равен b_x .

Вариант	Длины волн выбранных линий железа, нм		Отсчеты по шкале микроскопа, мм		
	λ_1	λ_2	b_1	b_2	b_x
1	373,713	374,556	5,08	6,14	5,62
2	360,885	361,877	2,06	3,18	3,06
3	486,370	487,130	13,36	15,23	14,17
4	248,327	249,064	8,22	9,48	8,76
5	325,436	328,026	9,12	10,49	10,13

2. При качественном анализе цветного сплава было исследовано несколько участков спектра этого сплава. Наиболее интенсивные линии были затем идентифицированы (см. таблицу). Указать, какой элемент может составлять основу сплава.

Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3		Вариант 4	
λ , нм	M	λ , нм	M	λ , нм	M	λ , нм	M
213,85 (8*)	Zn	259,81 (3)	Sb	259,85 (3)	Si	261,42 (2)	Pb
326,11 (1)	Cd	261,42 (6)	Pb	256,30 (6)	Al	263,00 (5)	Cu
326,23 (3)	Sn	265,12 (3)	Ge	267,75 (5)	Ta	266,12 (3)	Sn
328,23 (3)	Zn	266,32 (5)	Pb	266,95 (5)	Al	276,64 (4)	Cu
330,26 (4)	Zn	268,51 (3)	Ta	273,39 (3)	Pt	281,36 (5)	Sn
334,50 (6)	Zn	279,83 (4)	Mn	279,55 (4)	Mg	282,44 (6)	Cu
340,51 (4)	Co	280,20 (6)	Pb	308,22 (8)	Al	285,11 (3)	Sb

* В скобках указана интенсивность линий по 10-балльной системе.

3. Для определения длины волны λ_x неизвестной линии в спектре анализируемого образца были выбраны две линии в спектре железа с длинами волн λ_1 и λ_2 . Отсчеты по шкале измерительного микроскопа показали, что расстояние между λ_x и λ_1 равно a_1 , а между λ_2 и λ_x равно a_2 . Определить длину волны неизвестной линии.

Вариант	Длины волн выбранных линий железа, нм		Расстояние между линиями, мм	
	λ_1	λ_2	$a_1 = \lambda_x - \lambda_1$	$a_2 = \lambda_2 - \lambda_x$
1	274,476	247,857	2,22	2,89
2	308,375	309,158	0,25	1,88
3	349,530	350,650	0,27	0,26
4	486,370	487,130	12,30	1,90
5	282,328	282,556	0,10	0,13

4. При анализе спектров были обнаружены последние линии элементов, приведенных в таблице. На присутствие каких элементов в каждом сплаве указывают результаты анализа (см. таблицу)?

Сплав	Возможно присутствие элементов	Обнаруженные последние линии*
1	Fe, Ni, Mo	238,204 (1); 371,994 (7); 386,411 (5);
2	Fe, W, Cr	430,212 (1); 371,994 (7);
3	Al, Cr, Co	394,403 (8); 427,480 (8); 340,512 (1,5)
4	Al, Mn, Fe	396,153 (10); 371,994 (7); 394,403 (8)
5	Al, Cu, Zn	472,216 (4); 394,403 (8); 296,117 (3)
6	Mg, Al, Zn	285,213 (10); 279,550 (10); 334,502 (3)
7	Cu, Zn, Pb	368,347 (3); 296,117 (4); 282,437 (3)

Окончание табл.

Сплав	Возможно присутствие элементов	Обнаруженные последние линии*
8	Cu, Pb, Sn	324,754 (10); 283,999 (3); 303,412 (1,5)
9	Sn, Cu, Sb	286,332 (3); 326,233 (3); 252,854 (2)
10	Sn, Cu, Pb	220,351 (10); 283,307 (5); 368,347 (5)

* В скобках указана интенсивность линий по 10-балльной системе.

5. При определении содержания марганца в стали по методу трех эталонов на микрофотометре было измерено почернение линий гомологической пары: $\lambda_{Fe} = 293,690$ нм, $\lambda_{Mn} = 293,306$ нм. Определить массовую долю (%) марганца в стали по данным:

Вариант	Параметр	Эталон			Исследуемый образец
		1	2	3	
1	$\omega_{Mn}, \%$	0,33	0,89	3,03	?
	S_{Fe}	1,33	1,24	1,14	1,08
	S_{Mn}	0,95	1,06	1,20	0,96
2	$\omega_{Mn}, \%$	0,10	0,38	1,90	?
	S_{Fe}	0,98	0,94	0,99	0,75
	S_{Mn}	0,71	0,90	1,24	0,61
3	$\omega_{Mn}, \%$	0,05	0,21	0,30	?
	S_{Fe}	0,72	0,74	0,78	0,73
	S_{Mn}	0,53	0,90	1,03	0,91

6. Определить массовую долю (%) хрома в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Cr}, \%$	0,50	1,23	4,17	?
S_{Cr}	0,07	0,29	0,86	0,73
S_{Fe}	0,27	0,15	0,27	0,33

7. Определить массовую долю (%) меди в алюминии, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Cu}, \%$	0,25	0,80	1,20	?
S_{Cu}	0,25	0,54	0,61	0,41
S_{Al}	0,42	0,44	0,41	0,45

8. Определить массовую долю (%) кремния в сплаве, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Si}, \%$	0,63	1,65	3,86	?
S_{Si}	0,186	0,414	0,614	0,514
S_{Al}	0,184	0,184	0,184	0,184

9. Определить массовую долю (%) вольфрама в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{W}, \%$	0,87	1,37	2,19	?
S_{W}	0,388	0,634	0,774	0,786
S_{Fe}	0,462	0,464	0,424	0,452

10. Определить массовую долю (%) хрома в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Cr}, \%$	0,93	1,97	2,34	?
ΔS	0,23	0,60	0,71	0,44

11. Определить массовую долю (%) марганца в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Mn}, \%$	1,20	0,94	0,48	?
ΔS	0,47	0,39	0,17	0,30

12. Определить массовую долю (%) никеля в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Ni}, \%$	0,56	1,42	1,97	?
ΔS	0,054	0,44	0,60	0,23

13. Определить массовую долю (%) никеля в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Ni}, \%$	1,86	3,80	10,23	?
S_{Ni}	0,082	0,316	0,647	0,287
S_{Fe}	0,062	0,066	0,047	0,067

14. Определить массовую долю (%) ванадия в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_V, \%$	0,11	0,97	2,79	?
S_V	0,288	1,015	1,328	1,190
S_{Fe}	0,608	0,662	0,575	0,640

15. При определении марганца в бронзе для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{Mn}^o = 1,77\%$ соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{Mn} = 0,83\%$ соответствовала $\Delta S_1 = -0,54$. Построить градуиро-

вочный график и определить массовую долю (%) марганца в исследуемом образце, если $\Delta S_x = -0,33$.

16. При определении олова в бронзе для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{Sn}^o = 10,2\%$ соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{Sn} = 5,2\%$ соответствовала $\Delta S_1 = -0,52$. Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) олова в исследуемом образце, если $\Delta S_x = -0,28$.

17. При определении магния в алюминиевом сплаве для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{Mg}^o = 0,57\%$ соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{Mg} = 0,97\%$ соответствовала $\Delta S_1 = 0,27$. Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) магния в исследуемом образце, если $\Delta S_x = 0,19$.

18. При определении кремния в алюминиевом сплаве для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{Si}^o = 1,70\%$ соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{Si} = 0,72\%$ соответствовала $\Delta S_1 = -0,48$. Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) кремния в исследуемом образце, если $\Delta S_x = -0,24$.

19. При определении железа в алюминиевом сплаве для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{Fe}^o = 0,23\%$ соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{Fe} = 0,97\%$ соответствовала $\Delta S_1 = 0,27$. Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) железа в исследуемом образце, если $\Delta S_x = 0,32$.

20. При определении марганца в алюминиевом сплаве для построения градуировочного графика были получены результаты, приведенные в таблице. Массовой доле ω_{Mn}^o соответствовала $\Delta S = 0$, а для эталона с массовой долей ω_{Mn} получено ΔS_1 . Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) марганца в исследуемом образце, если получены следующие данные ΔS_x :

Параметр	Образец				
	1	2	3	4	5
$\omega_{Mn}^o, \%$ ($\Delta S = 0$)	0,14	0,37	0,42	0,56	1,40
$\omega_{Mn}, \%$	0,22	0,19	0,66	0,29	2,20
ΔS_1	0,26	-0,44	0,39	-0,66	0,52
ΔS_x	0,14	-0,25	0,25	-0,34	0,27

21. Для построения градуировочного графика при определении олова в бронзе были получены следующие результаты:

$\omega_{\text{Sn}}, \%$	6,23	8,02	9,34	11,63
ΔS	0,690	0,772	0,831	0,910

Фотометрирование спектра, снятого через трехступенчатый ослабитель, показало, что для двух ступеней линии Sn $\Delta S_{\text{ступ}} = 1,055$. При фотометрировании спектра образца бронзы, сфотографированного на другой пластинке, для двух ступеней той же линии Sn получено $\Delta S'_{\text{ступ}}$, а для аналитической пары Sn—Cu в спектре образца на той же пластинке — $\Delta S'_x$. Определить массовую долю (%) олова в образцах по следующим данным:

Образец	1	2	3	4	5
$\Delta S'_{\text{ступ}}$	0,930	0,920	0,890	0,900	0,910
$\Delta S'_x$	0,635	0,663	0,746	0,725	0,694

22. Для построения градуировочного графика при определении никеля в бронзе были получены следующие результаты:

$\omega_{\text{Ni}}, \%$	3,00	3,42	3,84	4,24
ΔS	0,580	0,662	0,740	0,821

Для двух линий меди на основной пластинке $\Delta S_{\text{осн}} = 0,828$. При фотометрировании спектра образца бронзы для той же пары линий меди получено $\Delta S'_{\text{осн}}$, а для аналитической пары Ni—Cu в спектре образца на той же пластинке — $\Delta S'_x$. Определить массовую долю (%) никеля в образцах по следующим данным:

Образец	1	2	3	4	5
$\Delta S'_{\text{осн}}$	0,765	0,828	0,822	0,804	0,790
$\Delta S'_x$	0,566	0,708	0,764	0,820	0,538

23. Навеску стекла массой 0,1000 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF, раствор выпарили, остаток смочили HCl и перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. Полученный раствор фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из NaCl. Данные фотометрирования приведены в таблице:

Параметр	Стандартный раствор			Образец		
	1	2	3	1	2	3
$c(\text{Na}), \text{мг/л}$	10,0	20,0	30,0	?	?	?
$I_{\text{отн}}^*$	16,0	31,5	47,5	24,0	35,0	42,5

* $I_{\text{отн}}$ — относительная интенсивность излучения.

Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) натрия в образце.

24. Навеску удобрения массой 2,0000 г обработали при кипячении насыщенным раствором оксалата аммония; после охлаждения раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 500,0 мл и профильтровали. Аликвоту фильтрата объемом 5,00 мл разбавили до 250,0 мл. Полученный раствор фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из KCl. Данные фотометрирования приведены в таблице:

Параметр	Стандартный раствор			Образец		
	1	2	3	1	2	3
$c(\text{K}), \text{мг/л}$	5,0	10,0	15,0	?	?	?
$I_{\text{отн}}^*$	8,0	15,0	24,2	12,7	18,4	20,8

Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) калия в удобрении.

25. Порцию исследуемой воды объемом 25,00 мл разбавили дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500,0 мл и фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из CaCl_2 . Результаты фотометрирования приведены в таблице:

Параметр	Стандартный раствор				Образец		
	1	2	3	4	1	2	3
$c(\text{Ca}), \text{мг/л}$	10,0	30,0	50,0	70,0	?	?	?
$I_{\text{отн}}$	16,0	47,6	80,2	111,0	32,0	76,9	101,8

Построить градуировочный график и определить концентрацию (мг/л) кальция в исследуемой воде.

ГЛАВА 12

Абсорбционная спектроскопия

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. В чем сущность колориметрического, фотометрического и спектрофотометрического методов анализа?

2. Привести уравнение, связывающее коэффициент пропускания T и оптическую плотность A .

3. Коэффициент пропускания T растворов с различными концентрациями вещества B равен: а) 78,5%; б) 57,0%; в) 27,8%; г) 4,5%. Какова оптическая плотность этих растворов?

4. Определить оптическую плотность растворов, коэффициент пропускания которых: а) 0,087; б) 0,415; в) 0,268; г) 0,765; д) 0,532; е) 0,337.

5. Как изменится оптическая плотность и пропускание раствора $KMnO_4$, если его концентрация уменьшится в 2 раза?

6. Как изменится оптическая плотность и пропускание раствора при увеличении толщины светопоглощающего слоя?

7. Пользуясь данными, приведенными в таблице, рассчитать x :

Оптическая плотность A	Молярный коэффициент поглощения ε	Толщина слоя, см	Концентрация, моль/л
x	9300	1	$6,2 \cdot 10^{-5}$
x	7000	1	$2,5 \cdot 10^{-5}$
0,310	x	2	$4,2 \cdot 10^{-4}$
0,634	30 000	2	x
0,892	30 000	1	x
0,275	4200	x	$2,2 \cdot 10^{-5}$

8. Будет ли сохраняться линейная зависимость оптической плотности A от концентрации c , если:

а) состав анализируемого раствора с разбавлением не изменяется;

б) при разбавлении раствора изменяется состояние определяемого вещества;

в) при разбавлении раствора происходит диссоциация определяемого вещества, например: $Fe(SCN)_3 \rightleftharpoons Fe(SCN)_2^+ + SCN^-$;

г) с изменением кислотности раствора происходит сдвиг равновесия, например: $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$;

д) коэффициент преломления раствора существенно изменится с изменением концентрации определяемого вещества?

9. Какие факторы влияют на молярный коэффициент поглощения ε ?

10. В каких координатах можно представить спектр поглощения?

11. Почему спектр поглощения имеет вид полос, а не отдельных линий?

12. Привести уравнение, характеризующее полосу в электронном спектре поглощения, и пояснить смысл входящих в него величин.

13. Чем характеризуется высота и форма максимума в спектре поглощения? От каких факторов зависят эти величины?

14. Какое влияние оказывает растворитель на электронный спектр молекулы? Что называют батохромным и гипсохромным сдвигом?

15. Какие примерные значения молярного коэффициента поглощения соответствуют запрещенным и разрешенным электронным переходам?

16. Какие электронные переходы обуславливают большую высоту максимума в спектре поглощения: а) внутри атома; б) от атома к атому?

17. Какие из указанных соединений — C_2H_6 , HCl , $NaNO_3$, $MnCl_2$ или C_6H_6 — имеют полосы поглощения в ультрафиолетовой области (200 ÷ 400 нм)? С какими электронными переходами связано это поглощение?

18. Какие из указанных соединений — Na_2CO_3 , $CuSO_4$, $NaCl$, H_2SO_4 , $KMnO_4$ — поглощают свет в видимой области спектра?

19. В каком случае вода не может быть использована в качестве раствора сравнения при измерении светопоглощения?

20. Как можно рассчитать минимальную, оптимальную и максимальную концентрации определяемого вещества в исследуемом растворе при известном значении ε ?

21. К лучам какого цвета — красного, зеленого или синего — наиболее чувствителен глаз человека?

22. Предложить наиболее чувствительные реакции для фотометрического определения: а) Al ; б) Zn ; в) Co ; г) Mn ; д) Ni ; е) Fe . Выбор обосновать, пользуясь справочником.

23. Привести конкретные примеры использования в фотометрическом анализе для получения окрашенных веществ следующих типов химических реакций: а) комплексообразования; б) окисления—восстановления.

24. Привести примеры определений по собственному светопоглощению вещества.

25. Как проводится выбор оптимальных условий фотометрических определений: а) длины волны; б) толщины светопоглощающего слоя (кюветы); в) концентрации?

26. Какой светофильтр следует выбрать для фотометрирования: а) тиоцианата железа $Fe(SCN)_3$; б) дихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$; в) перманганат-иона MnO_4^- ?

27. В чем сущность фотометрических методов: а) метода шкалы; б) градуировочного графика; в) среднего значения мо-

лярного коэффициента поглощения; г) одного стандартного раствора?

28. Какой из вариантов фотометрического метода следует выбрать, если главным требованием к анализу элемента является: а) быстрота выполнения анализа; б) высокая точность при оптимальном содержании элемента; в) учет влияния фона (третьих компонентов)?

29. Какой из вариантов фотометрического метода следует выбрать, если главным требованием к анализу элемента является высокая точность при интенсивной окраске раствора: а) метод добавок; б) метод градуировочного графика; в) метод дифференциальной фотометрии?

30. В каком случае в фотометрическом анализе используется свойство аддитивности оптической плотности?

31. Каким образом выполняется фотометрическое определение смеси двух веществ, если спектры поглощения определяемых компонентов: а) не накладываются друг на друга; б) частично накладываются друг на друга; в) накладываются друг на друга на протяжении всей исследуемой области спектра?

32. Что называют фотометрическим титрованием? Назвать особенности этого метода и области применения.

33. Начертить кривые фотометрического титрования в координатах оптическая плотность—объем ($A-V$) и привести конкретные примеры для следующих случаев: а) определяемый компонент и титрант не поглощают, а продукт реакции поглощает свет; б) определяемый компонент поглощает, а титрант и продукт реакции не поглощают свет; в) определяемый компонент и продукт реакции не поглощают свет, а титрант поглощает; г) определяемый компонент и титрант поглощают, а продукт реакции не поглощает свет.

34. Назвать особенности спектрофотометрии в ультрафиолетовой области спектра. Привести примеры количественных определений в ультрафиолетовой области спектра.

35. На чем основан качественный анализ по поглощению в инфракрасной области спектра?

36. Какие из приведенных молекул могут взаимодействовать с ИК-излучением: O_2 , N_2 , CCl_4 , CS_2 , $CHCl_3$, $C_6H_5NO_2$? Что происходит с молекулой при поглощении ИК-излучения?

37. Назвать основные типы молекулярных колебаний.

38. Что такое функциональные группы? Как проводят идентификацию функциональных групп с помощью ИК-спектров?

39. Что такое характеристические частоты? Как выполняют структурный анализ по ИК-спектрам с помощью характеристических частот?

40. В чем сущность метода базовой линии?

41. Назвать достоинства и недостатки спектрофотометрии в инфракрасной области спектра.

42. Назвать основные узлы приборов для анализа по светопоглощению. Каково назначение каждого из этих узлов?

43. Назвать фотометрические приборы, предназначенные для работы в: а) видимом; б) ультрафиолетовом; в) инфракрасном участках спектра.

44. В каком спектральном интервале в качестве источника света используют лампу накаливания, водородную лампу, штифт Нернста, силитовый глобар, ртутную лампу?

45. Из каких материалов изготавливают оптические детали приборов абсорбционной спектроскопии? Чем обусловлен выбор материала?

46. Для каких областей спектра предназначены приборы, оптические детали которых выполнены из: а) стекла; б) кварца; в) поваренной соли; г) флюорита?

47. В каких фотометрических приборах применяют следующие приемники света: а) фотоэлементы с внешним фотоэффектом; б) фотоэлементы с вентильным фотоэффектом; в) термоэлементы; г) глаз человека?

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. После растворения 0,2500 г стали раствор разбавили до 100,0 мл. В три колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 25,00 мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,50 мг Ti , растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую — растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью — раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности: $A_{x+ст} = 0,650$, $A_x = 0,250$.

Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

Решение Определяем концентрацию титана, добавленного со стандартным раствором:

$$c_{ст} = \frac{0,50}{50,00} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл,}$$

где 0,50 мг — масса добавленного титана; 50,00 мл — объем раствора.

Вычисляем концентрацию титана по формуле

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{x+\text{ст}} - A_x}; c_x = 1,00 \cdot 10^{-2} \frac{0,250}{0,650 - 0,250} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл.}$$

Определяем массу титана во взятой навеске:

$$m = \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 50,00 \cdot 100,0}{25,00} = 1,25 \text{ мг} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

и рассчитываем его массовую долю (%):

$$\omega_{\text{Ti}} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2500} = 0,50\%.$$

ПРИМЕР 2. Из навески стали массой 0,2542 г после соответствующей обработки получили 100,0 мл раствора, содержащего диметилглиоксимат никеля. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего 6,00 мг Ni в 100,0 мл, равна 0,440. Для построения градуировочного графика взяли три стандартных раствора с содержанием 4,00; 8,00; 10,00 мг никеля в 100,0 мл и получили при тех же условиях относительные оптические плотности соответственно: -0,240; 0,240; 0,460.

Вычислить массовую долю (%) никеля в стали.

Решение Если $c_x > c_{\text{сравнения}}$, то $A_x > A_{\text{сравнения}}$ и $A_{\text{отн}} = A_x - A_{\text{сравнения}}$ положительна. При $c_x < c_{\text{сравнения}}$ относительная оптическая плотность отрицательна.

Строим градуировочный график в координатах значения относительных оптических плотностей — концентрации растворов никеля (рис. 12.1).

По графику находим $c_x = 9,80$ мг Ni/100 мл, соответствующую $A_x = 0,440$, и рассчитываем массовую долю (%) никеля в стали:

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{9,80 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2542} = 3,86\%.$$

ПРИМЕР 3. После соответствующей обработки навески стали массой 0,2025 г получили 100,0 мл раствора, содержащего ионы MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и измерили оптическую плотность этого раствора при светофильтрах $\lambda_{\text{эфф}} = 533$ нм и $\lambda_{\text{эфф}} = 432$ нм. Для построения градуировочных графиков в мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили 10,00; 15,00; 20,00 мл стандартного раствора перманганата [$T(\text{Mn}) = 0,0001090$] или дихромата [$T(\text{Cr}) = 0,001210$] и разбавленные до метки растворы фотометрировали при тех же светофильтрах.

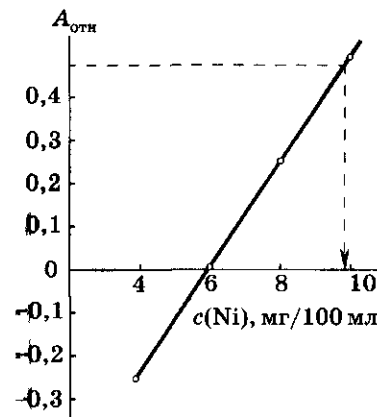


Рис. 12.1. Определение никеля методом дифференциальной фотометрии

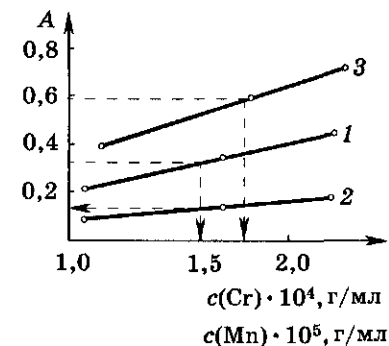


Рис. 12.2. Определение хрома и марганца при совместном присутствии

Рассчитать массовую долю (%) марганца и хрома в стали по следующим данным:

Параметр	Стандартные растворы						Исследуемый раствор
	KMnO ₄			K ₂ Cr ₂ O ₇			
V, мл	10,00	15,00	20,00	10,00	15,00	20,00	—
A ₅₃₃	0,230	0,350	0,470	0	0	0	0,320
A ₄₃₂	0,100	0,140	0,180	0,430	0,600	0,760	0,720

Решение. Рассчитываем концентрации стандартных растворов после разбавления:

$$c_1(\text{Mn}) = \frac{TV_1}{100} = \frac{0,0001090 \cdot 10,00}{100,0} = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл;}$$

$$c_2(\text{Mn}) = \frac{0,0001090 \cdot 15,00}{100,0} = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл;}$$

$$c_3(\text{Mn}) = \frac{0,0001090 \cdot 20,00}{100,0} = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл;}$$

$$c_1(\text{Cr}) = \frac{0,001210 \cdot 10,00}{100,0} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл;}$$

$$c_2(\text{Cr}) = \frac{0,001210 \cdot 15,00}{100,0} = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл;}$$

$$c_3(\text{Cr}) = \frac{0,001210 \cdot 20,00}{100,0} = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл.}$$

Строим градуировочные графики в координатах $A - c$, используя данные по светопоглощению перманганата при 533 и 432 нм и дихромата только при 432 нм (рис. 12.2).

Так как при 533 нм $A_{см} \approx A_{Mn}$, то по градуировочному графику (кривая 1) находим: $c(Mn) = 1,50 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Массовая доля (%) марганца в стали равна

$$\omega_{Mn} = \frac{1,50 \cdot 10^{-5} \cdot 100,0 \cdot 100,0}{0,2025} = 0,74\%.$$

При 432 нм $A_{см} = A_{Cr} + A_{Mn}$. По градуировочному графику (кривая 2) находим A_{Mn} , используя значение $c(Mn) = 1,50 \cdot 10^{-5}$ г/мл: $A_{Mn} = 0,130$. Вычисляем $A_{Cr} = A_{см} - A_{Mn} = 0,720 - 0,130 = 0,590$.

По градуировочному графику (кривая 3) находим концентрацию хрома $c(Cr) = 1,77 \cdot 10^{-4}$ г/мл и рассчитываем массовую долю (%) хрома:

$$\omega_{Cr} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 100,0 \cdot 100}{0,2025} = 8,74\%.$$

ПРИМЕР 4. Молярные коэффициенты светопоглощения моноэтиламина при 785 и 728 см⁻¹ составляют $\varepsilon_{785,1} = 1,67$ и $\varepsilon_{728,1} = 0,0932$, а диэтиламина $\varepsilon_{785,2} = 0,0446$ и $\varepsilon_{728,2} = 1,17$.

Вычислить концентрации (моль/л) моно- и диэтиламина в техническом триэтилаmine, если измеренные при тех же условиях значения оптической плотности при $l = 1,0$ см равны: $A_{785} = 0,525$, $A_{728} = 0,715$.

Решение. Оптические плотности смеси моно- и диэтиламина равны:

$$A_{785} = \varepsilon_{785,1}c_1 + \varepsilon_{785,2}c_2;$$

$$A_{728} = \varepsilon_{728,1}c_1 + \varepsilon_{728,2}c_2,$$

где c_1 и c_2 — концентрации моно- и диэтиламина.

Решаем систему уравнений относительно c_1 и c_2 :

$$c_1 = \frac{\varepsilon_{785,2}A_{728} - \varepsilon_{728,2}A_{785}}{\varepsilon_{728,1}\varepsilon_{785,2} - \varepsilon_{728,2}\varepsilon_{785,1}};$$

$$c_2 = \frac{\varepsilon_{728,1}A_{785} - \varepsilon_{785,1}A_{728}}{\varepsilon_{728,1}\varepsilon_{785,2} - \varepsilon_{728,2}\varepsilon_{785,1}}.$$

Вычисляем концентрацию моно- и диэтиламина:

$$c_1 = \frac{0,0446 \cdot 0,715 - 1,17 \cdot 0,525}{0,0932 \cdot 0,0446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,298 \text{ моль/л};$$

$$c_2 = \frac{0,0932 \cdot 0,525 - 1,67 \cdot 0,715}{0,0932 \cdot 0,0446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,586 \text{ моль/л}.$$

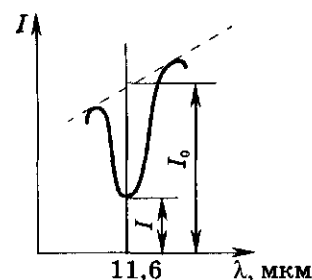


Рис. 12.3. Определение циклогексана методом базовой линии

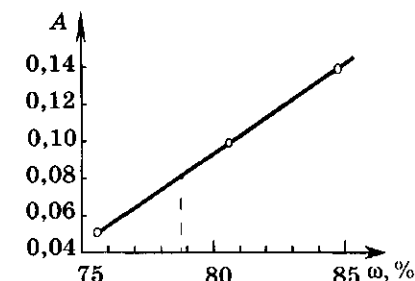


Рис. 12.4. Градуировочный график для определения циклогексана

ПРИМЕР 5. На рис. 12.3 представлена полоса поглощения циклогексана при $\lambda = 11,6$ мкм. Общая интенсивность в данной области поглощения равна 0. Данные по светопоглощению при этой длине волны исследуемого раствора ω_x и трех стандартных растворов циклогексана ω_{1-3} представлены в таблице:

ω (циклогексана), %	I	I_0
$\omega_1 = 75,51$	57,5	65,2
$\omega_2 = 80,45$	49,7	62,6
$\omega_3 = 84,35$	46,7	64,7
$\omega_x = ?$	53,2	64,6

Определить массовую долю (%) циклогексана в исследуемой смеси.

Решение В соответствии с методом базовой линии пропускание T определяется отношением $T = I/I_0$ (см. рис. 12.3), а величина оптической плотности

$$A = -\lg T = -\lg I/I_0 = \lg I_0/I.$$

Вычисляем оптические плотности стандартных растворов (A_{1-3}) и исследуемого раствора A_x :

$$A_1 = \lg \frac{65,2}{57,5} = 0,055; \quad A_2 = \lg \frac{62,6}{49,7} = 0,100;$$

$$A_3 = \lg \frac{64,7}{46,7} = 0,142; \quad A_x = \lg \frac{64,6}{53,2} = 0,084.$$

По данным значениям A_{1-3} и ω_{1-3} строим градуировочный график (рис. 12.4), по которому находим $\omega_x = 78,70\%$.

ЗАДАЧИ

1. Молярный коэффициент поглощения дитизоната меди(II) в тетрахлориде углерода при $\lambda_{\text{эфф}} = 550$ нм равен $\varepsilon = 4,52 \cdot 10^4$. Какую массовую долю (%) меди можно определить с дитизоном, если из навески образца сплава массой 1,00 г получают 25,00 мл раствора дитизоната в CCl_4 и измеряют минимальную оптическую плотность 0,020 в кювете $l = 5,0$ см?

2. Молярный коэффициент поглощения комплекса $\text{MoO}(\text{SCN})_5^{2-}$ в изоамиловом спирте при $\lambda_{\text{эфф}} = 475$ нм равен $\varepsilon = 1,50 \cdot 10^4$. Вычислить минимальную массовую долю (%) молибдена в почве, которую можно определить этим методом, если из навески почвы массой 20,00 г извлекают молибден в 200,0 мл оксалатного буферного раствора. Отбирают 150,0 мл фильтрата и после соответствующей обработки экстрагируют образующийся $\text{MoO}(\text{SCN})_5^{2-}$ 15,00 мл изоамилового спирта. Экстракт фотометрируют в кювете $l = 3,0$ см. Минимальную оптическую плотность принимают равной 0,020.

3. Для определения никеля с диметилглиоксимом навеску стали растворяют и разбавляют раствор до 100,0 мл. К 5,00 мл раствора добавляют необходимые реактивы, разбавляют водой до 50,00 мл и фотометрируют при $l = 1,0$ см, $\lambda_{\text{эфф}} = 470$ нм ($\varepsilon = 1,30 \cdot 10^4$). Вычислить массу навески стали для анализа, если оптимальное значение оптической плотности 0,435 и приближительная массовая доля (%) никеля в стали равна: 1) 0,5%; 2) 1,0%; 3) 5,0%.

4. Для определения железа(III) в концентрированной серной кислоте в виде сульфосалицилата навеску помещают в колбу вместимостью 100,0 мл, добавляют необходимые реактивы и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность при $\lambda_{\text{эфф}} = 420$ нм ($\varepsilon = 6,0 \cdot 10^3$) и толщине кюветы l (см).

Рассчитать массу навески кислоты для анализа по следующим данным:

Вариант	1	2	3
$\omega_{\text{Fe(III)}}, \%$	0,001	0,005	0,010
l , см	5	3	1

Оптимальное значение оптической плотности равно 0,435.

5. В две мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили по V (мл) сточной воды. В одну колбу добавили 10,00 мл стандартного раствора CuSO_4 с $T(\text{Cu}) = 0,001000$. В обе колбы ввели раство-

ры аммиака, рубеоноводородной кислоты и разбавили водой до метки. При фотометрировании растворов получили оптические плотности A_x и $A_{x+\text{ст}}$.

Определить концентрацию (г/л) меди в сточной воде для следующих вариантов:

Вариант	1	2	3	4
V , мл	10,00	20,00	30,00	40,00
A_x	0,240	0,280	0,320	0,400
$A_{x+\text{ст}}$	0,380	0,320	0,460	0,540

6. Навеску стали массой m (г) растворили в колбе вместимостью 50,0 мл. Две пробы по 20,00 мл поместили в колбы вместимостью 50,0 мл. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,003000 г ванадия. В обе колбы прилили пероксид водорода и довели водой до метки.

Вычислить массовую долю (%) ванадия в стали, если при фотометрировании растворов получили следующие оптические плотности A_x и $A_{x+\text{ст}}$:

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,5000	0,6572	0,7468	0,9580
A_x	0,200	0,230	0,250	0,280
$A_{x+\text{ст}}$	0,480	0,510	0,530	0,560

7. Навеску стали массой m (г) растворили в колбе вместимостью 50,0 мл. В две мерные колбы вместимостью 50,0 мл отобрали аликвоты по 20,00 мл. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,001000 г Ti. В обе колбы поместили раствор пероксида водорода и довели растворы до метки.

Вычислить массовую долю (%) титана в стали, если при фотометрировании растворов получили следующие оптические плотности A_x и $A_{x+\text{ст}}$:

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,4600	0,4828	0,5000	0,6150
A_x	0,200	0,190	0,220	0,250
$A_{x+\text{ст}}$	0,420	0,410	0,440	0,470

8. Содержание антрацена в растворе определяли по собственному поглощению при 253 нм. Относительная оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 35,0 мг/л антрацена, равна $A_{\text{отн. ст}} = 0,412$. У исследуемого раствора эта величина равна $A_{\text{отн. x}} = 0,396$. В кювете сравнения в обоих случаях был раствор с содержанием 30,0 мг/л антрацена. Вычислить концентрацию (мг/л) антрацена в исследуемом растворе.

9. Относительная оптическая плотность раствора сульфосалицилатного комплекса железа(III) равна $A_{\text{отн. x}} = 0,290$ ($l = 5$ см). Вычислить концентрацию (мг/мл) железа, если раствор сравнения содержал 0,0576 мг Fe в 50,0 мл, а молярный коэффициент поглощения сульфосалицилатного комплекса железа(III) равен 3000.

10. Для приготовления стандартного раствора циркония навеску $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ массой 0,3533 г растворили в 100,0 мл хлороводородной кислоты. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 1,00; 1,20; 1,50; 1,70; 2,00 мл стандартного раствора, прибавили галлоцианин МС (цирконин) и довели до метки водой. Измерили оптические плотности относительно первого раствора. Получили величины $A_{\text{отн}}$ для второго, третьего, четвертого и пятого растворов соответственно: 0,100; 0,235; 0,330; 0,470.

Навеску циркониевого сплава массой m (г) растворили в 100,0 мл смеси кислот. В мерную колбу вместимостью 50,0 мл отобрали аликвоту 2,00 мл, добавили цирконин и довели до метки. Измерили относительную оптическую плотность $A_{\text{отн. x}}$, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%) циркония в сплаве для вариантов:

Вариант	1	2	3
m , г	0,1120	0,1242	0,1460
$A_{\text{отн. x}}$	0,320	0,380	0,440

11. Для построения градуировочного графика в координатах $A_{\text{отн}} - c(\text{Mn})$ в мерные колбы вместимостью 250,0 мл поместили 11,00; 12,00; 13,00; 14,00; 15,00 мл стандартного раствора, содержащего 1,25 мг/мл Mn, и окислили марганец до перманганата. Оптическую плотность измерили относительно раствора, содержащего 12,5 мг Mn в 250,0 мл, и получили:

$V_{\text{ст}}$, мл	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00
$A_{\text{отн}}$	0,200	0,400	0,600	0,800	1,01

Навеску руды массой 0,5000 г растворили и раствор разбавили до 1000,0 мл. Марганец, содержащийся в 50,0 мл фильтрата, окислили до перманганата и раствор разбавили водой до 250,0 мл. Измерили относительную оптическую плотность, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%) марганца в образцах руды, если для них получены величины $A_{\text{отн. x}}$: 1) 0,320; 2) 0,420; 3) 0,560.

12. Навеску стандартного алюминиевого сплава, содержащего 12,50% Si, массой 0,3000 г растворили в колбе вместимостью 500,0 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили 5,00; 5,20; 5,40; 5,60; 5,80; 6,00 мл этого раствора, добавили реактивы — растворы молибдата аммония и сульфата железа (II) и довели до метки. Измерили оптические плотности относительно первого раствора и получили:

$V_{\text{ст}}$, мл	5,20	5,40	5,60	5,80	6,00
$A_{\text{отн}}$	0,105	0,215	0,330	0,440	0,550

Навеску анализируемого сплава массой 0,2500 г растворили в колбе вместимостью 500,0 мл. Пробу 5,00 мл поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, добавили реактивы и измерили относительную оптическую плотность, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%) кремния в образцах по следующим данным: 1) $A_{\text{отн. x}} = 0$; 270; 2) $A_{\text{отн. x}} = 0,360$; 3) $A_{\text{отн. x}} = 0,400$.

13. Навеску $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ массой 0,5046 г растворили в хлорной кислоте и раствор разбавили до 1000,0 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 10,00; 20,00; 25,00; 30,00; 35,00 мл этого раствора, добавили смесь молибдата и метаванадата аммония и разбавили водой до метки. Измерили оптическую плотность относительно первого раствора и получили:

$V_{\text{ст}}$, мл	20,00	25,00	30,00	35,00
$A_{\text{отн}}$	0,186	0,285	0,380	0,475

Навеску нитроаммофоски массой 0,3000 г растворили в хлороводородной кислоте и разбавили раствор до 250,0 мл. Аликвоту 20,00 мл поместили в колбу вместимостью 50,0 мл и выполнили те же операции, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%) P_2O_5 в нитроаммофоске, если для различных образцов получили: 1) $A_{\text{отн. x}} = 0,365$; 2) $A_{\text{отн. x}} = 0,415$; 3) $A_{\text{отн. x}} = 0,455$.

14. Стандартный раствор церия приготовили растворением 0,0500 г CeO_2 в 250,0 мл смеси хлорной и хлороводородной кислот. В колбы вместимостью 25,00 мл поместили: 2,50; 3,00; 3,50; 4,00; 4,50; 5,00 мл стандартного раствора, добавили аммиак, пероксид водорода, нитрилтриуксусную кислоту и разбавили до

метки водой. При фотометрировании относительно первого раствора получили:

$V_{\text{ст}}, \text{мл}$	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
$A_{\text{отн}}$	0,135	0,270	0,405	0,545	0,680

Навеску оксидов лантаноидов массой 0,0500 г растворили, добавили необходимые реактивы, разбавили до 25,00 мл и фотометрировали, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%) CeO_2 в образце оксидов лантаноидов по следующим данным: 1) $A_{\text{отн. x}} = 0,345$; 2) $A_{\text{отн. x}} = 0,440$; 3) $A_{\text{отн. x}} = 0,510$.

15. Из навески руды массой m (г), содержащей ниобий, после соответствующей обработки получили 100,0 мл раствора. В мерные колбы вместимостью 25,00 мл поместили 2,00; 3,00 и 3,00 мл полученного раствора и в третью колбу добавили 1,00 мл стандартного, содержащего 10,0 мкг/мл ниобия. В каждую колбу прилили ЭДТА, винную и серную кислоты, люмогаллион ИРЕА, нагрели для ускорения реакции комплексообразования, охладили и довели до метки. Оптические плотности второго ($A_{\text{отн. 2}}$) и третьего ($A_{\text{отн. 3}}$) растворов измерили относительно раствора в первой колбе.

Вычислить массовую долю (%) ниобия в руде для следующих вариантов:

Вариант	1	2	3
$m, \text{г}$	0,1000	0,1500	0,2500
$A_{\text{отн. 2}}$	0,325	0,310	0,245
$A_{\text{отн. 3}}$	0,510	0,495	0,430

16. Для приготовления стандартного раствора навеску алюминия высокой чистоты массой 0,0688 г растворили в хлороводородной кислоте и раствор разбавили водой до 1000,0 мл. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00 мл этого раствора, добавили NaOH до pH 3,5, ацетатный буферный раствор и индикатор ксиленоловый оранжевый. После нагревания и охлаждения довели до метки. Для построения градуировочного графика измерили оптические плотности относительно первого раствора и получили:

$V_{\text{ст}}, \text{мл}$	1,50	2,00	2,50	3,00
$A_{\text{отн}}$	0,075	0,150	0,225	0,280

Навеску апатито-нефелиновой руды массой 0,1000 г после соответствующей обработки перенесли в мерную колбу вместимо-

стью 100,0 мл и раствор довели водой до метки. В мерную колбу вместимостью 50,0 мл поместили аликвоту 1,00 мл, добавили реактивы, как при построении градуировочного графика, довели водой до метки и фотометрировали при тех же условиях. Вычислить массовую долю (%) Al_2O_3 для следующих вариантов: 1) $A_{\text{отн. x}} = 0,200$; 2) $A_{\text{отн. x}} = 0,130$; 3) $A_{\text{отн. x}} = 0,085$.

17. Хлоридные комплексы празеодима и самария избирательно поглощают свет: Pr — при 444 нм; Sm — при 401 нм. Для построения градуировочных графиков 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 мл растворов, содержащих в 100,0 мл хлороводородной кислоты по 1,0000 г Pr_6O_{11} и Sm_2O_3 , поместили в мерные колбы вместимостью 50,0 мл. Стандартные растворы фотометрировали относительно первого раствора и получили:

$V_{\text{ст}}, \text{мл}$	2,00	3,00	4,00	5,00
$A_{\text{отн}} (\text{Pr})$	0,170	0,360	0,535	0,715
$A_{\text{отн}} (\text{Sm})$	0,140	0,280	0,430	0,570

Определить концентрацию (мг/л) празеодима и самария, если 10,00 мл исследуемого раствора поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, добавили HCl и измерили оптическую плотность относительно первого стандартного раствора:

Вариант	1	2	3
$A_{\text{отн}} (\lambda = 444 \text{ нм})$	0,400	0,580	0,220
$A_{\text{отн}} (\lambda = 401 \text{ нм})$	0,500	0,200	0,350

18. Анализ пероксида водорода основан на окислении им железа(II) и фотометрическом определении остатка железа(II) с 1,10-фенантролином. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 1,00; 1,10; 1,20; 1,30; 1,40; 1,50 мл стандартного раствора пероксида водорода с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В каждую колбу добавили хлорную кислоту, ацетат натрия, железо(II), 1,10-фенантролин и разбавили водой до метки. Измерили оптические плотности относительно последнего стандартного раствора и получили:

$V_{\text{ст}}, \text{мл}$	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40
$A_{\text{отн}}$	0,340	0,270	0,205	0,135	0,070

Вычислить концентрацию (моль/л) H_2O_2 , если 20,00 мл анализируемого раствора поместили в мерную колбу вместимостью 500,0 мл, добавили указанные выше реактивы, фотометрировали, как при построении градуировочного графика, и получили результаты: 1) $A_{\text{отн. x}} = 0,120$; 2) $A_{\text{отн. x}} = 0,170$; 3) $A_{\text{отн. x}} = 0,255$.

19. Из навески стали массой 0,2000 г после соответствующей обработки приготовили 100,0 мл раствора, содержащего MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и измерили его оптическую плотность при светофильтрах с $\lambda_{\text{эфф}} = 533$ нм и $\lambda_{\text{эфф}} = 432$ нм (A_{533} , A_{432}). В шесть мерных колб вместимостью 100,0 мл поместили 5,00; 8,00; 10,00 мл стандартного раствора перманганата [$T(\text{Mn}) = 0,0001090$] или дихромата [$T(\text{Cr}) = 0,001210$], разбавили водой до метки и фотометрировали при тех же условиях.

Определить массовую долю (%) Mn и Cr в стали для следующих вариантов:

Параметр	Стандартный раствор						Исследуемый раствор		
	KMnO_4			$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$			1	2	3
V , мл	5,00	8,00	10,00	5,00	8,00	10,00	—	—	—
A_{533}	0,230	0,365	0,460	—	—	—	0,280	0,330	0,370
A_{432}	0,095	0,150	0,190	0,430	0,640	0,780	0,820	0,760	0,720

20. Для приготовления стандартных растворов титана(IV) и ванадия(V) навеску стали, не содержащей ванадия и титан, растворили в азотной кислоте. В шесть мерных колб вместимостью 50,0 мл поместили одинаковые аликвоты полученного раствора, добавили 0,50; 1,00; 1,50 мл раствора, содержащего 0,20 мг/мл титана(IV) или ванадия(V), пероксид водорода, и довели водой до метки. Измерили оптические плотности пероксидных комплексов титана(IV) при 400 нм и ванадия(V) при 400 и 619 нм относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме H_2O_2 . Получили следующие данные для построения градуировочного графика:

Параметр	Ванадий(V)			Титан(IV)		
V , мл	0,50	1,00	1,50	0,50	1,00	1,50
A_{400}	0,165	0,340	0,510	0,290	0,575	0,860
A_{619}	0,060	0,120	0,185	0	0	0

Из навески стали массой m (г) после соответствующей обработки приготовили 100,0 мл раствора. Аликвоту 10,00 мл отобрали в колбу вместимостью 50,0 мл, добавили растворы H_2O_2 , HNO_3 и довели водой до метки. Измерили оптическую плотность при 400 и 619 нм относительно аликвоты исследуемой смеси, не содержащей H_2O_2 .

Вычислить массовую долю (%) ванадия и титана в стали для следующих вариантов:

Вариант	1	2	3
m , г	0,2000	0,2500	0,3000
A_{400}	0,920	0,940	0,900
A_{619}	0,115	0,105	0,180

21. При конденсации с анилином фурфурол $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$ образует соединение красного цвета $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$, молярный коэффициент светопоглощения которого при 518 нм равен $\epsilon_{518}^1 = 6,20 \cdot 10^4$.

Фурфурол и его производные при конденсации с бензидином образуют соединения желтого цвета. При 413 нм молярные коэффициенты светопоглощения продуктов конденсации равны: $\epsilon_{413}^1 = 2,00 \cdot 10^2$ (для фурфурола), $\epsilon_{413}^2 = 1,00 \cdot 10^3$ (для метилфурфурола и других производных).

На анализ взяли V (мл) сточной воды производства пластмасс, отогнали фурфурол и его производные в колбу вместимостью 500,0 мл и довели до метки водой. К аликвоте объемом 5,00 мл добавили приготовленную смесь реактивов, содержащую анилин, и разбавили водой до 20,00 мл. Измерили оптическую плотность при 518 нм (A_{518}) в кювете $l = 1,0$ см. К другой аликвоте объемом 50,0 мл добавили солянокислый раствор бензидина и разбавили до 100,0 мл. Измерили оптическую плотность при 413 нм (A_{413}) в кювете $l = 5,0$ см.

Вычислить концентрацию (мг/л) фурфурола ($M(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}) = 96,0854$ г/моль) и его производных в расчете на метилфурфурол [$M(\text{C}_5\text{H}_5\text{OCHO}) = 110,1158$ г/моль] в сточных водах для следующих вариантов:

Вариант	Объем пробы сточной воды V , мл	A_{518}	A_{413}
1	100	0,525	0,451
2	200	0,480	0,410
3	250	0,410	0,350

22. В две делительные воронки поместили по 50,00 мл стандартных растворов кобальта (0,30 мкг/мл) и никеля (0,10 мкг/мл), добавили N , N' -диэтилдитиокарбамат и экстрагировали образовавшиеся комплексы CCl_4 . Экстракты собрали и разбавили до 10,00 мл CCl_4 . Измерили оптическую плотность обоих экстрактов

при 367 и 328 нм в кюветах $l = 1,0$ см и получили: $A_{367, Co} = 0,365$; $A_{328, Co} = 0,100$; $A_{367, Ni} = 0,186$; $A_{328, Ni} = 0,300$.

Аликвоту анализируемого раствора объемом 50,00 мл, содержащего кобальт и никель, поместили в делительную воронку и добавили все реактивы, как для стандартных растворов. Оптическую плотность полученного экстракта (10,00 мл CCl_4) измерили при 367 и 328 нм, $l = 1,0$ см.

Вычислить концентрацию (мкг/мл) кобальта и никеля в анализируемом растворе по приведенным результатам измерений: 1) $A_{367} = 0,385$; $A_{328} = 0,310$; 2) $A_{367} = 0,410$; $A_{328} = 0,320$; 3) $A_{367} = 0,515$; $A_{328} = 0,425$.

23. Молярные коэффициенты светопоглощения 8-оксихинолинатов кобальта(II) и никеля(II) в растворе хлороводородная кислота — ацетон равны при $\lambda_{эфф} = 365$ нм $\varepsilon_{Co} = 3530$, $\varepsilon_{Ni} = 3230$. При $\lambda_{эфф} = 700$ нм свет поглощает только оксихинолилат кобальта $\varepsilon_{Co} = 429$.

Из 10,00 мл исследуемого раствора получили осадки оксихинолинатов кобальта и никеля, растворили их в 25,00 мл смеси хлороводородная кислота — ацетон и измерили оптическую плотность при 365 и 700 нм в кювете $l = 1,0$ см.

Вычислить концентрацию (мкг/мл) кобальта и никеля в растворе для следующих вариантов: 1) $A_{365} = 0,820$; $A_{700} = 0,083$; 2) $A_{365} = 0,860$; $A_{700} = 0,050$; 3) $A_{365} = 0,920$; $A_{700} = 0,075$.

24. Для построения градуировочного графика в колбы вместимостью 50,0 мл поместили 5,00; 8,00; 10,00 мл раствора железо-аммонийных квасцов с $T(Fe) = 0,0000500$, добавили хлороводородную кислоту и тиоцианат калия, довели до метки водой, измерили оптическую плотность при 496 нм и получили следующие данные:

V , мл	5,00	8,00	10,00
A	0,365	0,595	0,750

Исследуемый раствор, содержащий железо и никель, разбавили в колбе вместимостью 100,0 мл, отобрали две аликвоты по 20,00 мл в колбы вместимостью 50,0 мл. Одну пробу разбавили до метки водой, ко второй пробе прилили HCl , $KSCN$ и также довели водой до метки. Оптическая плотность первой пробы при 496 нм равна $A_{Ni} = 0,080$. Оптические плотности второй пробы для разных вариантов равны: 1) 0,460; 2) 0,530; 3) 0,660. Рассчитать массу (мг) железа в растворе.

25. Оптическую плотность стандартных растворов, содержащих 0,0600 мг/мл красителя кислотного красного или кислотного синего, измерили при $l = 1,0$ см, $\lambda_{эфф} = 500$ нм: $A_{500, крас} = 0,250$, $A_{500, син} = 0,540$ и при $\lambda_{эфф} = 440$ нм: $A_{440, крас} = 0,740$, $A_{440, син} = 0,380$.

Порцию исследуемого раствора объемом 10,00 мл разбавили водой в мерной колбе вместимостью 100,0 мл и измерили оптическую плотность в кювете с $l = 1,0$ см при указанных длинах волн.

Вычислить концентрацию (г/л) красителей для следующих вариантов:

1) $A_{500} = 0,320$; $A_{440} = 0,650$;

2) $A_{500} = 0,430$; $A_{440} = 0,560$;

3) $A_{500} = 0,530$; $A_{440} = 0,720$.

26. Навеску руды массой m (г) растворили и после соответствующей обработки оттитровали ионы Fe^{2+} раствором перманганата калия фотометрическим методом.

Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) железа в образце по следующим результатам измерений:

Вариант	Навеска, г	Концентрация $KMnO_4$	Оптическая плотность растворов после добавления V (мл) $KMnO_4$					
			10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00
1	1,0389	0,1075 н. ($f_{экв} = 1/5$)	0,010	0,010	0,010	0,050	0,100	0,150
2	1,0200	$T(KMnO_4) = 0,003109$	0,010	0,010	0,045	0,110	0,175	0,240
3	0,9987	$T(KMnO_4/Fe) = 0,005544$	0,020	0,020	0,075	0,140	0,200	0,265

27. Навеску сплава массой m (г) растворили и после соответствующей обработки ионы Cu^{2+} оттитровали ЭДТА спектрофотометрическим методом при $\lambda_{эфф} = 620$ нм.

Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) меди в сплаве по следующим данным:

Вариант	Навеска m , г	Концентрация комплексона, моль/л	Оптическая плотность растворов после добавления V (мл) ЭДТА					
			1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
1	0,5112	0,09842	0,160	0,250	0,350	0,440	0,450	0,450
2	0,9968	0,1014	0,185	0,280	0,385	0,485	0,525	0,525
3	0,2112	0,05215	0,100	0,190	0,275	0,350	0,350	0,350

28. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте, если при фотометрическом титровании этим раствором навески дифенилгуанидина $M(C_{13}H_{13}N_3) = 211,28$ г/моль массой 0,0696 г в ледяной уксусной кислоте с индикатором тропеолином 00 при $\lambda = 540$ нм получены следующие результаты:

$V(HClO_4)$, мл	0,00	1,00	2,00	2,40	2,80	3,20	3,40
A	0,070	0,070	0,080	0,090	0,100	0,130	0,170
$V(HClO_4)$, мл	3,60	3,70	3,80	4,00	4,20	4,40	5,00
A	0,330	0,670	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07

29. Навеску салицилата натрия $M(C_7H_5O_3Na) = 160,10$ г/моль массой 0,0515 г растворили в ледяной уксусной кислоте и оттитровывали фотометрическим методом с индикатором тропеолином 00 при $\lambda = 540$ нм на фотометре ЛМФ-69, используя в качестве титранта 0,1000 М $HClO_4$ в ледяной уксусной кислоте.

Рассчитать массовую долю (%) салицилата натрия в препарате по результатам титрования:

$V(HClO_4)$, мл	0,00	1,00	1,20	1,60	2,00	2,40	2,60
A	0,020	0,040	0,040	0,050	0,070	0,110	0,150
$V(HClO_4)$, мл	2,80	3,00	3,10	3,20	3,40	3,60	4,40
A	0,230	0,440	0,680	1,04	1,07	1,07	1,07

30. Из 100,00 мл сточной воды экстрагировали гербицид — которан хлороформом. Экстракт упарили, перенесли в кювету и оттитровывали при $\lambda = 290$ нм уксуснокислым раствором $HClO_4$ [$T(HClO_4/(\text{которан}) = 0,000300$].

Вычислить концентрацию (г/мл) которана в воде по следующим результатам:

Вариант	Оптическая плотность раствора после добавления V (мл) $HClO_4$										
	0,0	0,40	0,80	1,20	1,60	2,00	2,40	2,80	3,20	3,60	4,00
1	0,315	0,215	0,125	0,060	0,035	0,030	0,020	0,015	—	—	—
2	0,345	0,290	0,240	0,190	0,140	0,095	0,070	0,050	0,040	0,030	0,020
3	0,375	0,335	0,300	0,265	0,225	0,190	0,155	0,125	0,100	0,085	0,070

31. Навеску образца, содержащего смесь аминов и индифферентных примесей, массой 0,0250 г растворили в безводной уксусной кислоте и оттитровывали уксуснокислым раствором 0,0800 М $HClO_4$.

Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) аминов в смеси: 1) *п*-броманилин и *м*-нитроанилин; 2) диметиланилин и *м*-нитроанилин; 3) *п*-нитрозодиметиланилин и *п*-нитроанилин; 4) 4-метил-2-нитроанилин и *о*-нитроанилин по следующим данным:

Ва- ри- ант	Оптическая плотность раствора после добавления V (мл) $HClO_4$										
	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,40
1	0,680	0,680	0,680	0,680	0,550	0,410	0,280	0,150	0,140	0,140	0,140
2	0,300	0,300	0,300	0,300	0,220	0,140	0,050	0,040	0,040	0,040	0,040
3	0,330	0,260	0,190	0,160	0,140	0,125	0,100	0,075	0,060	0,060	0,060
4	0,880	0,680	0,570	0,500	0,480	0,470	0,450	0,430	0,420	0,420	0,420

32. Навеску стали массой m (г) растворили, хром окислили до дихромата и оттитровывали раствором $FeSO_4$ спектрофотометрическим методом. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) хрома в стали по следующим данным:

Вариант	Навеска m , г	Концентрация $FeSO_4$	Оптическая плотность раствора после добавления V (мл) $FeSO_4$							
			10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00	22,00	
1	0,5016	$c = 0,09916$	0,800	0,610	0,420	0,235	0,080	0,080	0,080	
2	0,2975	$T = 0,01519$	0,610	0,450	0,290	0,135	0,070	0,070	0,070	
3	0,7215	$T(FeSO_4/K_2Cr_2O_7) = 0,004903$	0,440	0,310	0,160	0,050	0,050	0,050	0,050	

33. Навеску амина массой m (г) растворили в 25,0 мл безводной CH_3COOH и 10,00 мл оттитровывали 0,0400 М раствором $HClO_4$ спектрофотометрическим методом. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) амина в образце по следующим данным:

Вариант	Амин	Навеска m , г	Оптическая плотность раствора после добавления V (мл) $HClO_4$						
			0,0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
1	<i>м</i> -Нитроанилин $C_6H_6N_2O_2$	0,0238	0,780	0,540	0,300	0,070	0	0	0
2	<i>о</i> -Нитроанилин $C_6H_6N_2O_2$	0,0240	0,600	0,420	0,250	0,180	0,180	0,180	0,180

Окончание табл.

Вариант	Амин	Навеска m , г	Оптическая плотность раствора после добавления V (мл) HClO_4						
			0,0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
3	n Нитро-анилин $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	0,0185	0,640	0,440	0,250	0,130	0,130	0,130	0,130
4	n Нитрозо-диметил-анилин $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	0,0198	0,920	0,750	0,570	0,500	0,500	0,500	0,500
5	4-Метил-2-нитро-анилин $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	0,0262	0,530	0,440	0,340	0,250	0,220	0,220	0,220

34. Навеску органической кислоты массой m (г) растворили в 50,0 мл смеси спиртов и 5,00 мл оттитровали 0,0200 М раствором метилата натрия спектрофотометрическим методом. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю кислот по следующим данным:

Вариант	Кислота	Навеска m , г	Оптическая плотность раствора после добавления V (мл) CH_3CONa						
			0,60	0,80	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80
1	n -Нитро-бензойная $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	0,0492	0,255	0,340	0,420	0,500	0,565	0,555	0,545
2	n -Оксибензойная $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	0,0553	0,310	0,255	0,200	0,140	0,090	0,040	0,035
3	3,5-Динитро-бензойная $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$	0,0715	0,080	0,130	0,175	0,225	0,275	0,280	0,275
4	3-Нитро-5-амино-2-оксибензойная $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$	0,0423	0,280	0,370	0,460	0,465	0,470	0,475	0,480
5	о Амино-бензойная $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	0,0368	0,350	0,330	0,300	0,275	0,270	0,275	0,280

35. Сняли ИК-спектры в области 11,6 мкм в смеси углеводородов исследуемого раствора циклогексана и трех растворов с известными массовыми долями $\omega(\%)$ циклогексана. В кювету сравнения во всех случаях помещали раствор с одинаковой концентрацией циклогексана. Методом базовой линии получили следующие данные:

Параметр	Стандартные растворы			Исследуемый раствор
$\omega, \%$	75,51	80,45	84,35	?
I	57,5	49,7	46,7	53,2
I_0	63,8	62,6	64,7	64,6

Определить массовую долю ($\%$) циклогексана в исследуемом растворе.

36. Для анализа конечной газовой смеси при синтезе азотной кислоты в паровой фазе сняли ИК-спектры в области 1,44 мкм. Получили следующие значения интенсивности полос:

Вариант	1	2	3	4
I	63,6	55,4	62,5	53,5
I_0	68,2	68,5	67,4	67,8

Для построения градуировочного графика использовали следующие значения:

$\omega(\text{HNO}_3), \%$	1,48	1,71	2,07	2,58	3,18	4,35	5,95
I	64,8	64,2	62,0	60,1	58,7	55,6	49,8
I_0	70,5	71,0	69,8	69,5	70,8	71,2	70,2

На основании этих данных рассчитать массовую долю ($\%$) азотной кислоты.

37. Навеску хлористого метилена массой 20,00 г растворили в хлороформе в колбе вместимостью 100,0 мл. Для построения градуировочного графика в колбы вместимостью 50,0 мл поместили по V (мл) этого раствора и довели до метки хлороформом. Методом базовой линии нашли значения $A = \lg I_0/I$:

V , мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
A	0,080	0,155	0,225	0,300	0,375

Вычислить концентрацию (г/л) хлористого метилена CH_2Cl_2 в анализируемом растворе, если после разбавления 25,00 мл его хлороформом в колбе вместимостью 50,0 мл найдены следующие значения A : 1) 0,325; 2) 0,280; 3) 0,125.

38. При анализе циклогексана в смеси углеводородов сняли ИК-спектры ряда смесей в области 11,6 мкм. Методом базовой линии получили следующие значения I и I_0 для смесей с известным и неизвестным содержанием циклогексана:

$\omega, \%$	I	I_0	Смесь	I_x	I_{0x}
77,00	48,1	56,0	1	56,4	61,1
81,16	50,4	55,1	2	51,6	58,4
85,10	51,4	57,6	3	59,9	62,7
86,56	48,6	57,3	4	52,2	63,1
90,61	51,1	63,0	5	53,2	60,3
			6	49,8	58,2
			7	52,1	58,6
			8	48,7	57,6
			9	48,3	52,2
			10	54,1	57,3

Определить массовую долю (%) циклогексана в смесях.

39. Массовую долю нормального бутана и изобутана в смеси определили по полосам поглощения при 10,3 мкм (поглощает только бутан) и при 8,5 мкм (поглощает только изобутан). Для ряда стандартных смесей получили следующие данные:

$\omega_{\text{н. бутана}}, \%$	18,0	36,0	58,0	79,0	92,0
A при 10,3 мкм	0,125	0,230	0,375	0,500	0,585
$\omega_{\text{изобутана}}, \%$	15,0	42,0	61,0	83,0	95,0
A при 8,5 мкм	0,135	0,360	0,530	0,710	0,785

Вычислить массовую долю (%) компонентов смеси, если для них получены следующие результаты:

Вариант	A при 10,3 мкм	A при 8,5 мкм
1	0,190	0,600
2	0,280	0,470
3	0,320	0,430
4	0,370	0,320
5	0,510	0,160

40. Навеску смеси 2-метилбутанола-2 и 2-метилбутена-2 массой m (г) растворили в CCl_4 в колбе вместимостью 100,0 мл. Методом базовой линии нашли значения $A = \lg I_0/I$ при 930 и 2740 см^{-1} .

2-Метилбутанол-2			2-Метилбутен-2	
$c, \text{г/100 мл}$	A_{930}	A_{2740}	$c, \text{г/100 мл}$	A_{2740}
2,5	0,28	0,05	0,30	0,22
5,5	0,62	0,11	0,60	0,45
9,0	1,00	0,18	1,00	0,75

Вычислить массовую долю (%) компонентов, если при анализе в аналогичных условиях получены результаты:

Вариант	1	2	3	4	5
$m, \text{г}$	3,200	5,100	8,500	8,800	10,000
A_{930}	0,30	0,48	0,86	0,72	0,98
A_{2740}	0,47	0,32	0,52	0,80	0,86

41. Навеску циклогексанона массой m (г) поместили в колбу вместимостью 50,0 мл и довели до метки циклогексаном. Стандартные растворы фотометрировали при 1718 см^{-1} по отношению к чистому циклогексану и получили следующие данные:

$m, \text{г}$	0,0625	0,125	0,250	0,500	1,000
A	0,060	0,085	0,140	0,255	0,480

Объем V (мл) исследуемой смеси разбавили циклогексаном в колбе вместимостью 250,0 мл и полученный раствор фотометрировали в тех же условиях. Определить концентрацию (г/100 мл) циклогексанона в анализируемом растворе, если A_2 и V_2 составляют: 1) 0,345; 100,0 мл; 2) 0,070; 10,0 мл; 3) 0,160; 50,0 мл; 4) 0,258; 100,0 мл.

42. При анализе смеси бензола, уксусной кислоты и уксусного ангидрида сняли ИК-спектры при 1,1 мкм и 1,92 мкм. Поглощение стандартных растворов при этих длинах волн составило:

Вещество	$\omega, \%$	$A_{1,1}$	$A_{1,92}$
Бензол	30,0	0,350	
	40,0	0,410	
	50,0	0,500	
Уксусная кислота	10,0	0,040	0,145
	30,0	0,130	0,430
	40,0	0,180	0,580

Определить массовую долю (%) бензола и уксусной кислоты по следующим данным о светопоглощении анализируемых растворов:

Вариант	1	2	3	4	5
$A_{1,1}$	0,400	0,450	0,490	0,550	0,620
$A_{1,92}$	0,300	0,340	0,440	0,500	0,560

43. Для анализа смесей метанол—вода измерено поглощение стандартных растворов при 1,94 мкм:

$\omega_{\text{(воды)}}, \%$	26,0	29,0	32,0	37,0
$A_{1,94}$	0,470	0,500	0,532	0,585

Определить массовую долю (%) воды и метанола в смесях по следующим данным: 1) $A = 0,570$; 2) $A = 0,540$; 3) $A = 0,485$.

44. Установлено, что при $\lambda = 1,68$ мкм поглощают аммиак и карбонат аммония, а при $\lambda = 2,19$ мкм — только аммиак. Поглощение стандартных растворов при этих длинах волн составило:

Параметр	Аммиак			Карбонат аммония		
Концентрация, г/л	5,0	12,5	20,0	180	360	450
$A_{2,19}$	0,150	0,330	0,510	—	—	—
$A_{1,68}$	0,075	0,150	0,220	0,110	0,270	0,350

Определить концентрацию (г/200 мл) NH_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в исследуемых растворах по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4	5
$A_{2,19}$	0,450	0,300	0,210	0,190	0,480
$A_{1,68}$	0,380	0,450	0,350	0,270	0,500

45. Из навески смеси изомеров ксилола массой m (г) приготовили 50,0 мл раствора в циклогексане. Для построения градуировочного графика и анализа смеси на содержание *o*-ксилола были определены оптические плотности при 134,4 нм:

c , г/50 мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
A	0,155	0,335	0,523	0,700	0,880

Вычислить массовую долю (%) *o*-ксилола в смесях, если при анализе в аналогичных условиях получены следующие результаты:

Вариант	1	2	3	4
m , г	6,2	8,0	4,5	15,0
A	0,735	0,650	0,470	0,250

46. Для контроля состава смеси в производстве триацетата целлюлозы, состоящей из бензола, уксусной кислоты и уксусного ангидрида, на содержание уксусной кислоты измерили поглощение при 1,92 мкм стандартных смесей при разной массовой доле ω (%) уксусной кислоты. Получили следующие результаты:

ω , %	10,0	30,0	40,0
A	0,380	0,535	0,615

Определить массовую долю (%) уксусной кислоты в смеси, если получены следующие значения A_x : 1) 0,425; 2) 0,510; 3) 0,580.

47. Навеску 1,2-дибромпропана массой 1,00 г смешали с 9,00 г 1,3-дибромпропана, затем m (г) смеси еще раз смешали с 1,3-дибромпропаном. Общая масса смеси составила 10,00 г. Последнюю смесь фотометрировали при 7,29 мкм (поглощает только 1,2-дибромпропан) и получили следующие результаты:

m , г	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
A	0,040	0,084	0,130	0,173	0,220

В аналогичных условиях фотометрировали исследуемые смеси и получили A_x : 1) 0,190; 2) 0,150; 3) 0,080.

Вычислить массовую долю (%) 1,2-дибромпропана в анализируемых образцах.

48. Контроль на стадии выпарки в производстве аммиачной селитры ведут по поглощению в ИК-спектре при 2,14 мкм. Определить массовую долю (%) NH_4NO_3 по следующим данным, полученным методом базовой линии для стандартных и исследуемых растворов:

Параметр	Интенсивность поглощения						
	стандартных растворов				исследуемых растворов		
					1	2	3
ω , %	70,0	75,0	80,0	85,0	—	—	—
I	11,9	10,2	9,1	7,6	10,7	10,3	8,1
I_0	15,3	16,1	17,5	17,8	18,2	18,8	18,3

49. Для определения содержания ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в смеси измерили поглощение при 2040 см^{-1} (поглощает только $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) и 2115 см^{-1} (поглощает только $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$). Для приготовления стандартных растворов $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 10,00; 8,00; 5,00; 2,00 мл 0,5 М раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Для приготовления стандартных растворов $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 5,00; 2,00; 1,00; 0,50 мл 0,5 М раствора $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Измерили поглощение стандартных растворов и получили следующие данные:

Параметр	$\nu = 2040 \text{ см}^{-1}$				$\nu = 2115 \text{ см}^{-1}$			
	V , мл	A	V , мл	A	V , мл	A	V , мл	A
V , мл	5,00	2,00	1,00	0,50	10,00	8,00	5,00	2,00
A	1,05	0,425	0,210	0,106	0,590	0,475	0,295	0,120

Определить концентрацию ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в смеси:

Вариант	1	2	3
A_{2040}	0,200	0,350	0,137
A_{2115}	0,530	0,500	0,300

ГЛАВА 13

Атомно-абсорбционный спектральный анализ

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. На чем основан атомно-абсорбционный анализ: а) на регистрации поглощения света атомами вещества; б) на регистрации света поглощенного молекулами вещества; в) на регистрации света, испускаемого возбужденными молекулами?
2. Какие способы атомизации используют в атомно-абсорбционном анализе?
3. Какую роль играет пламя горючей газовой смеси в атомно-абсорбционном анализе: а) возбудителя атомов; б) атомизатора молекул; в) атомизатора и возбудителя одновременно; г) источника света?
4. Какие горючие смеси используют для получения пламени в атомно-абсорбционном анализе?
5. В чем преимущества непламенных атомизаторов?
6. Каким уравнением описывается поглощение излучения атомной плазмой?
7. Из каких основных узлов состоит атомно-абсорбционный спектрофотометр?
8. Какие источники излучения используют в атомно-абсорбционном спектрофотометре? Каким требованиям должен удовлетворять источник излучения?
9. Какова роль и устройство лампы с полым катодом (ЛПК)?
10. Какие методы определения концентрации веществ в растворе используют в атомно-абсорбционном анализе?
11. Назвать области применения атомно-абсорбционного анализа.
12. Какой признак является отличительным достоинством атомно-абсорбционного анализа: а) отсутствие необходимости в эталонировании; б) высокая избирательность анализа; в) точность, сравнимая с точностью классических методов анализа (0,1%); г) возможность одномоментного анализа сложных смесей?

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. При определении марганца в сплаве методом добавок навеску массой 0,5000 г растворили и разбавили раствор до 200,0 мл. Отобрали четыре одинаковые порции раствора и к каждой порции добавили равные объемы стандартных растворов марганца, содержащих 0; 2; 4; 6 мкг/мл Mn.

На атомно-абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность анализируемых растворов для аналитической линии 279,48 нм, распыляя растворы в пламени ацетилен—воздух, и получили соответственно 0,225; 0,340; 0,455; 0,570. Вычислить массовую долю (%) марганца в сплаве.

Решение Принимаем концентрацию исследуемого раствора за c_x . Тогда концентрации измеряемых растворов равны: $c_x/2$, $(c_x/2) + 1$, $(c_x/2) + 2$, $(c_x/2) + 3$ мкг/мл. На оси абсцисс произвольно выбираем точку $c_x/2$ и откладываем от нее точки $(c_x/2) + 1$, $(c_x/2) + 2$, $(c_x/2) + 3$. Для построения градуировочного графика по оси ординат откладываем соответствующие точкам значения оптической плотности A . Считая, что зависимость A — c линейна, экстраполируем построенную по четырем точкам прямую до пересечения с осью абсцисс, как это показано на рис. 13.1. Длина отрезка от 0 до $c_x/2$ соответствует $c_x/2 = 2$ мкг/мл. Следовательно, $c_x = 4$ мкг/мл.

Вычисляем массовую долю (%) марганца в сплаве:

$$\omega_{\text{Mn}} = \frac{4,0 \cdot 200,0 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{0,5} = 0,16\%.$$

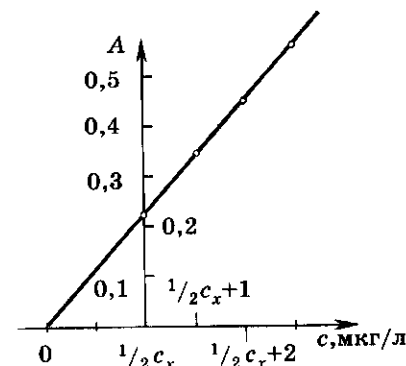


Рис. 13.1. Определение марганца методом добавок

ЗАДАЧИ

1. Два образца нефти, стандартный и анализируемый, массой по 1,000 г разбавили в 10 раз метилизобутилкетон и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра. Оптическая плотность линии ванадия для образца с известным содержанием ванадия $\omega_{\text{ст}}$ составила $A_{\text{ст}}$ и для образца с неизвестным содержанием A_x .

Вычислить массовую долю (%) ванадия для следующих образцов нефти:

Вариант	$\omega_{\text{ст}}, \%$	Оптическая плотность	
		$A_{\text{ст}}$	A_x
1	0,01	0,740	0,520
2	0,05	0,370	0,440
3	0,02	0,148	0,270

2. При определении платиновых элементов (Pd, Pt, Rh, Ir) навеску образца массой 1,000 г после разложения и соответствующей обработки перевели в раствор объемом 10,00 мл. Пробы по 100,0 мкл полученного раствора поместили в электротермический атомизатор (графитовую трубку) автоматического атомно-абсорбционного спектрофотометра и на диаграммной ленте самописца записали сигнал поглощения аналитической линии элемента в виде пика высотой h_x (мм).

Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили последовательно по 100,0 мкл стандартных растворов солей платиновых металлов и измеряли величины h (мм) пиков.

$c_{\text{ст}}(\text{Pd}),$ мкг/мл	$h(\text{Pd}),$ мм	$c_{\text{ст}}(\text{Pt}),$ мкг/мл	$h(\text{Pt}),$ мм	$c_{\text{ст}}(\text{Rh}),$ мкг/мл	$h(\text{Rh}),$ мм	$c_{\text{ст}}(\text{Ir}),$ мкг/мл	$h(\text{Ir}),$ мм
0,01	8,5	0,04	17,0	0,01	12,0	0,10	12,0
0,05	45,0	0,08	34,5	0,05	59,0	0,20	24,0
0,10	90,0	0,12	52,0	0,10	118,0	0,40	48,0

Вычислить концентрацию (г/т) палладия, платины, родия и иридия в образцах для следующих вариантов:

Вариант	h_x , мм, для линии			
	Pd	Pt	Rh	Ir
1	28,0	31,0	79,0	21,0
2	44,0	39,0	74,0	35,0
3	63,0	46,0	55,0	42,0

3. Образец животной ткани массой m (г) сожгли в муфельной печи, остаток растворили в HCl и разбавили раствором соли лантана до 5,00 мл для устранения мешающего влияния фосфат-ионов.

К четырем равным порциям анализируемого раствора добавили равные объемы стандартных растворов кальция, содержа-

щих $c_0 = 0$; $c_1 = 2,0$; $c_2 = 4,0$; $c_3 = 8,0$ мкг/мл Са и такое же количество соли лантана, как в анализируемом растворе. На атомно-абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность аналитической линии кальция (422,67 нм).

Вычислить концентрацию кальция (мг/кг) в следующих образцах, используя построение градуировочного графика по методу добавок:

Вариант	m , г	Атомное поглощение			
		$A_{x/2}$	$A_{(x+c_1)/2}$	$A_{(x+c_2)/2}$	$A_{(x+c_3)/2}$
1	0,15	0,050	0,116	0,185	0,320
2	0,20	0,075	0,150	0,226	0,380
3	0,25	0,110	0,185	0,260	0,410

4. Для определения свинца в сплаве построили градуировочный график по следующим данным:

Концентрация стандартного раствора Pb, мкг/мл	2	4	6	8	10
Оптическая плотность при 283 нм	0,160	0,320	0,480	0,640	0,800

Навеску сплава массой 0,5 г растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. Полученный раствор разбавили в 20 раз и измерили оптическую плотность, которая составила: 1) 0,500; 2) 0,220; 3) 0,680; 4) 0,450. Определить массовую долю (%) свинца в сплаве.

ГЛАВА 14

Нефелометрия и турбидиметрия

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. На чем основаны методы нефелометрии и турбидиметрии?

2. Привести основной закон светорассеяния (уравнение Релея) и охарактеризовать величины, входящие в это уравнение.

3. Какой свет — красный, желтый, синий или зеленый — рассеивается взвешенными частицами в наименьшей степени?

4. Исходя из уравнения Релея, вывести зависимость кажущейся оптической плотности от концентрации вещества в анализируемой суспензии.

5. Построить график зависимости $A_{\text{каж}}$ от c ; $T_{\text{каж}}$ от c и $A_{\text{каж}}$ от $\lg c$.

6. Какие условия нужно соблюдать для обеспечения необходимой точности нефелометрических определений?

7. С какой целью при нефелометрическом определении сульфат- и хлорид-ионов прибавляют желатин: а) для увеличения стабильности взвесей; б) для быстрого выпадения осадка; в) для получения крупных кристаллов?

8. Почему основным приемом анализа в нефелометрии является метод градуировочного графика?

9. Назвать примеры нефелометрических определений и указать условия проведения анализа.

10. Как связана интенсивность света, прошедшего через суспензию, с концентрацией анализируемого вещества в методе турбидиметрии?

11. Какие условия нужно соблюдать для обеспечения необходимой точности турбидиметрических определений?

12. В чем сущность фототурбидиметрического титрования? Какой вид имеют кривые турбидиметрического титрования?

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. Из навески $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ массой 0,3260 г приготовили 100,0 мл раствора. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили по V (мл) полученного раствора, добавили к ним стабилизирующий коллоид и серную кислоту для образования PbSO_4 , довели до метки дистиллированной водой и измерили кажущуюся оптическую плотность:

V , мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
$A_{\text{каж}}$	0,65	0,40	0,32	0,27	0,22

Пробу объемом 50,0 мл анализируемой воды разбавили до 200,0 мл и 10,00 мл полученного раствора обработали так же, как и стандартные растворы. Определить концентрацию (г/л) свинца в воде, если кажущаяся оптическая плотность составила 0,53.

Решение Рассчитываем концентрации стандартных растворов после разбавления:

$$c_1 = \frac{m(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Pb}) \cdot V_1}{100,0 \cdot M(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \cdot 50,0} = \frac{0,3260 \cdot 207,19 \cdot 2,0}{100,0 \cdot 379,33 \cdot 50,0} =$$

$$= \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 2,00}{50,0} = 0,71 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_2 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 4,00}{50,0} = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_3 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 6,00}{50,0} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_4 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 8,00}{50,0} = 2,84 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_5 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 10,00}{50,0} = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}.$$

Строим градуировочный график в координатах $A_{\text{каж}} - c$ (рис. 14.1). По графику находим концентрацию свинца $c(\text{Pb}) = 1,00 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Рассчитываем массу свинца в 1 л анализируемой воды:

$$c(\text{Pb}) = \frac{1,00 \cdot 10^{-4} \cdot 200,0 \cdot 50,0 \cdot 1000}{10,00 \cdot 50,0} = 2,00 \text{ г/л}.$$

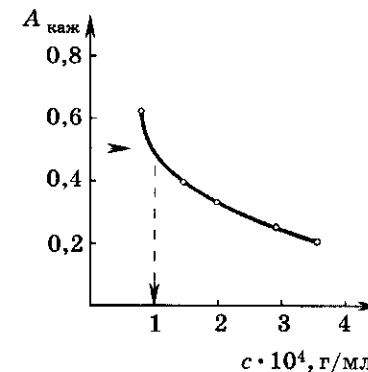


Рис. 14.1. Градуировочный график для определения свинца

ЗАДАЧИ

1. Для определения сульфатов в хлорате натрия приготовили серию эталонных растворов: в мерные колбы вместимостью 50,0 мл ввели V (мл) раствора Na_2SO_4 ($T = 0,0739$), а также реактивы, необходимые для получения суспензии BaSO_4 . Фототурбидиметрические измерения оптической плотности этих растворов дали результаты:

V , мл	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
$A_{\text{каж}}$	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75

Из навески NaClO_3 массой 1,5250 г приготовили 25,0 мл раствора, V_1 (мл) которого перенесли в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, приготовили суспензию BaSO_4 и измерили оптическую плотность. Определить массовую долю (%) сульфат-ионов в хлорате натрия по следующим данным:

Вариант	1	2	3
V_1 , мл	10,00	10,00	5,00
A	0,38	0,49	0,68

2. Для построения градуировочного графика при фототурбидиметрическом определении гидрохлорида анабазина $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ ($M = 198,694$ г/моль) в мерные колбы вместимостью 25,0 мл ввели V (мл) водного раствора $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ с массовой долей 0,1%, эта-

нол, фосфорновольфрамовую кислоту и воду до метки. Полученную суспензию фотометрировали и получили:

V , мл	0,20	0,25	0,30	0,50
$A_{\text{каж}}$	0,43	0,54	0,66	1,09

Определить концентрацию (моль/л) гидрохлорида анабазина в растворе по следующим данным об оптической плотности пробы V_1 (мл), из которой в аналогичных условиях приготовлено 50,0 мл суспензии:

Вариант	1	2	3
V_1 , мл	0,50	0,80	1,00
A	0,49	0,70	1,20

3. Для построения градуировочного графика при турбидиметрическом определении свинца в мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили V (мл) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [$T(\text{Pb}) = 0,0010$] — стабилизирующий коллоид и H_2SO_4 для образования суспензии PbSO_4 , довели водой до метки, измерили оптические плотности и получили следующие данные:

V , мл	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
A	0,13	0,26	0,40	0,52	0,65

Навеску анализируемого образца массой 8,5000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Из 10,00 мл этого раствора в мерной колбе вместимостью 50,0 мл приготовили суспензию PbSO_4 , оптическая плотность которой равна: 1) 0,45; 2) 0,20; 3) 0,56. Определить массовую долю (%) свинца в образце.

4. Из навески пирита массой 0,6090 г приготовили 250,0 мл раствора, из 10,00 мл которого после соответствующей обработки получили 100,0 мл суспензии BaSO_4 с оптической плотностью 0,55. Во второй аналогичной пробе после добавления 20,00 мл 0,01 М раствора H_2SO_4 оптическая плотность суспензии BaSO_4 возросла до 0,85. Определить массовую долю (%) серы в пирите.

5. Для нефелометрического определения серы в каменном угле использовали в качестве стандартного 0,01000 М H_2SO_4 . При этом 2,50 мл его разбавили до 100,0 мл, из V (мл) полученного раствора в колбе вместимостью 100,0 мл приготовили суспензии BaSO_4 и после доведения до метки измерили кажущуюся оптическую плотность. По полученным данным построили градуировочный график:

V , мл	20,00	15,00	12,00	8,00	4,00	2,00
$A_{\text{каж}}$	0,210	0,330	0,420	0,600	0,800	0,920

Из навески каменного угля массой m (г) приготовили 100,0 мл раствора, 20,00 мл его поместили в мерную колбу вместимостью 250,0 мл, приготовили суспензию BaSO_4 и довели до метки.

Определить массовую долю (%) серы в каменном угле, если кажущаяся оптическая плотность составила:

Вариант	1	2	3
m , г	1,832	3,348	5,04
$A_{\text{каж}}$	0,690	0,460	0,300

6. При определении NaCl в растворе гидроксида натрия приготовили серию стандартных растворов. Для этого V (мл) раствора NaCl ($T = 0,1000$) перенесли в мерные колбы вместимостью 25,0 мл, добавили реактивы, необходимые для получения суспензии AgCl , измерили кажущиеся оптические плотности с помощью нефелометра и получили:

V , мл	0,30	0,50	0,80	1,50
$A_{\text{каж}}$	0,670	0,550	0,390	0,150

Навеску анализируемого раствора массой 21,74 г нейтрализовали HNO_3 , перенесли в мерную колбу и приготовили 50,0 мл раствора, V_1 (мл) которого использовали для приготовления 25,0 мл суспензии AgCl .

Определить массовую долю (%) NaCl по следующим данным:

Вариант	1	2	3
V_1 , мл	2,00	5,00	5,00
$A_{\text{каж}}$	0,480	0,300	0,420

7. При турбидиметрическом определении хлорид-иона для построения градуировочного графика в мерную колбу вместимостью 100,0 мл поместили 20,00 мл раствора KCl ($T = 1,051$). Затем в мерных колбах вместимостью 50,0 мл, содержащих V (мл) этого раствора, приготовили суспензии AgCl , довели водой до метки, измерили их оптические плотности:

V , мл	2,00	4,00	6,00	8,00
A	0,220	0,470	0,700	0,940

Пробу V_1 (мл) анализируемого раствора разбавили до 100,0 мл, затем 5,00 мл этого раствора перенесли в колбу вместимостью 50,0 мл и приготовили в ней суспензию AgCl .

Определить концентрацию (мг/л) хлорид-иона в анализируемом растворе, если измеренные оптические плотности были равны:

Вариант	1	2	3
V_1 , мл	15,00	25,00	50,00
A	0,380	0,560	0,820

8. Для определения серебра в сплаве методом фототурбидиметрического титрования навеску анализируемого металла массой 3,17 г растворили в кислоте и довели до 100,0 мл водой. В мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили по 10,00 мл этого раствора, 5 мл желатина, 5 мл 0,1 М HNO_3 и V (мл) раствора KCl ($T = 0,0080$). Оптическая плотность этих растворов составила:

$V(\text{KCl})$, мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00
A	0,120	0,330	0,560	0,670	0,680	0,670

Построить кривую титрования и определить массовую долю (%) серебра в сплаве.

9. Для определения хлорида в азотной кислоте методом нефелометрического титрования разбавили 100,0 мл исследуемой HNO_3 ($\rho = 1,47 \text{ г/см}^3$) до 250,0 мл водой. Для приготовления суспензии AgCl в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 25,00 мл приготовленного раствора HNO_3 , V (мл) 0,09815 М AgNO_3 , 5 мл раствора желатина и воды до метки. Измерили кажущиеся оптические плотности и получили:

V , мл AgNO_3	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
$A_{\text{каж}}$	0,62	0,40	0,21	0,15	0,12

Построить кривую титрования и определить массовую долю (%) хлорид-иона в азотной кислоте.

ГЛАВА 15

Люминесцентный анализ

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Что называют люминесцентным излучением и какова его природа?

2. Сравнить спектры люминесценции со спектрами поглощения.

3. Сформулировать основные закономерности люминесценции.

4. Что называют квантовым и энергетическим выходом люминесценции? Какому закону подчиняется зависимость энергетического выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света?

5. Какие виды люминесценции различают в зависимости от способа возбуждения?

6. В чем сущность атомно-флуоресцентного и рентгено-флуоресцентного анализа?

7. Что такое фосфоресценция и флуоресценция?

8. Назвать факторы, влияющие на интенсивность люминесценции.

9. Привести примеры качественных определений методом люминесценции в технике, сельском хозяйстве, медицине и т. д.

10. Вывести уравнение зависимости интенсивности люминесценции от концентрации.

11. Что такое концентрационное гашение люминесценции и какова его природа?

12. Назвать основные узлы приборов люминесцентного анализа. Привести принципиальную схему флуориметра.

13. В чем сущность следующих приемов люминесцентного анализа: а) метода шкалы; б) метода градуировочного графика; в) метода добавок?

14. Привести примеры количественных определений элементов и веществ методом люминесценции: а) по их собственной люминесценции; б) по свечению их кристаллофосфоров; в) по люминесценции их комплексных соединений с органическими лигандами.

15. Как определяют содержание урана по люминесценции его перлов с помощью: а) дозирования пробы; б) окунания перлов?

16. Как определяют содержание свинца: а) по люминесценции замороженных растворов; б) по всплеску люминесценции при размораживании растворов его хлоридных комплексов?

17. Каковы особенности метода люминесцентного титрования? Что представляют собой люминесцентные индикаторы и в каких случаях они применяются?

18. Привести примеры комплексонометрического титрования с использованием металлофлуоресцентных и хемилюминесцентных индикаторов (Zn , Co , Cu).

19. Каковы особенности хемилюминесцентного метода? Привести примеры определений.

20. В чем состоит сущность определения веществ: а) флуориметрическим методом (Zr, В); б) фосфориметрическим методом (Be); в) экстракционно-флуориметрическим методом (Al, Ga, In)?

21. Указать достоинства и недостатки люминесцентного анализа.

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. При анализе пробы массой 0,9816 г на содержание кобальта хемилюминесцентным фотографическим методом на одну пластинку снимали свечение пробы анализируемого раствора, стандартов и холостого опыта. В ячейки кюветы помещали по 0,5 мл раствора соли кобальта, прибавляли салицилат натрия (для устранения мешающего действия катионов Cu и Fe) и одинаковое количество H_2O_2 . Затем кювету выдерживали до полного прекращения свечения; пластинку фотометрировали на микрофотометре МФ-2. Значения ΔS стандартных растворов, содержащих 4,0; 8,0; 12,0 и 16,0 мкг Со/мл, составили 0,17; 0,28; 0,40 и 0,53 соответственно. Вычислить массовую долю (%) Со в пробе, если $\Delta S_x = 0,20$.

Решение В хемилюминесцентном фотографическом методе используется зависимость ΔS — разности почернений пятен в их центрах и фона вблизи холостой пробы — от концентрации определяемого элемента. При соблюдении ряда условий эта зависимость близка к линейной.

Строим градуировочный график в координатах $\Delta S - c$ (рис. 15.1) и по графику определяем $c_{\text{Со}} = 5,0$ мкг/мл.

Массовую долю (%) кобальта в пробе находим по формуле

$$\omega_{\text{Со}} = \frac{m_{\text{Со}} \cdot 10^{-6} \cdot 100}{m} = \frac{0,5 \cdot 5,0}{0,9816} \cdot 10^{-4} = 2,55 \cdot 10^{-4} \%,$$

где $m_{\text{Со}}$ — масса Со, мкг; m — масса навески пробы, г.

ПРИМЕР 2. Для определения рибофлавина (витамина B_2) методом добавок навеску пищевого продукта массой 0,2000 г растворили и после соответствующей обработки измерили интенсивность люминесценции полученного раствора, получив $I_x = 30$. После добавления стандартного раствора, содержащего 40 мкг витамина B_2 , интенсивность люминесценции увеличилась до $I_{x+\Delta} = 80$. Определить массовую долю витамина B_2 в продукте, если интенсивность люминесценции холостого раствора равна 5.

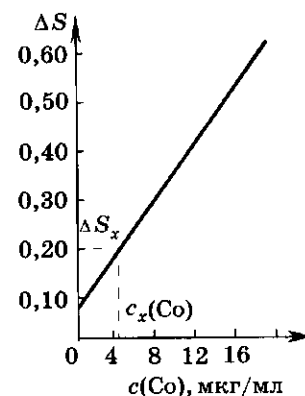


Рис. 15.1. Определение кобальта хемилюминесцентным фотографическим методом

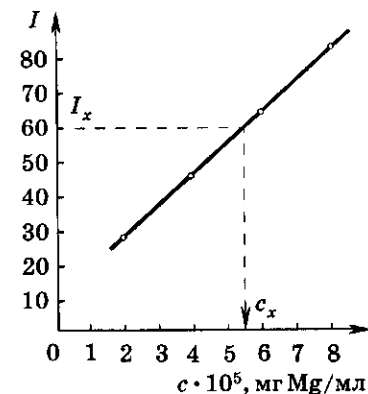


Рис. 15.2. Градуировочный график для определения магния

Решение Результаты люминесцентного анализа по методу добавок рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{m_{\text{ст}}(I_x - I_0) \cdot 10^{-4}}{(I_{x+\Delta} - I_x)m},$$

где ω — массовая доля определяемого вещества, %; $m_{\text{ст}}$ — масса добавки стандартного раствора определяемого вещества, мкг; I_x , $I_{x+\Delta}$ и I_0 — интенсивность люминесценции исследуемого раствора того же раствора с добавкой стандарта и холостого раствора соответственно; m — масса навески анализируемого образца, г.

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\omega = \frac{40(30 - 5) \cdot 10^{-4}}{(80 - 30) \cdot 0,2000} = 0,01 \%.$$

ПРИМЕР 3. При флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном ИРЕА навеску $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 0,09981 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 1,00 мл этого раствора разбавили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл (раствор А).

Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы вместимостью 50,00 мл внесли 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл раствора А и раствор люмомагнезона ИРЕА и довели объем до метки. Интенсивность флуоресценции стандартных растворов оказалась равной 28, 45, 62, 79 соответственно.

Исследуемый раствор объемом 10,00 мл разбавили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 5,00 мл этого раствора внесли в колбу вместимостью 50,00 мл, добавили раствор люмомагне-

зона ИРЕА и довели объем до метки (раствор Б). Интенсивность флуоресценции раствора Б равна $I_x = 60$.

Определить концентрацию магния (мг/мл) в анализируемом растворе.

Решение. Рассчитываем концентрации стандартных растворов с учетом всех разбавлений:

$$c_i = \frac{m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Mg}) \cdot V_{n1} \cdot V_l}{M(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{K1} \cdot V_{K2} \cdot V_{K3}};$$

$$c_1 = \frac{0,09981 \cdot 24,305 \cdot 1 \cdot 1}{256,406 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 50} = 1,89 \cdot 10^{-5} \text{ мг/мл};$$

$$c_2 = \frac{0,09981 \cdot 24,305 \cdot 1 \cdot 2}{256,406 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 50} = 3,78 \cdot 10^{-5} \text{ мг/мл};$$

$$c_3 = \frac{0,09981 \cdot 24,305 \cdot 1 \cdot 3}{256,406 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 50} = 5,68 \cdot 10^{-5} \text{ мг/мл};$$

$$c_4 = \frac{0,09981 \cdot 24,305 \cdot 1 \cdot 4}{256,406 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 50} = 7,57 \cdot 10^{-5} \text{ мг/мл}.$$

Строим градуировочный график в координатах $I - c$. По графику (рис. 15.2) находим $c_x = 5,50 \cdot 10^{-5}$ мг/мл, соответствующую $I_x = 60$, и рассчитываем концентрацию магния (мг/мл) в анализируемом растворе:

$$c_{\text{анал}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-5} \cdot 100 \cdot 50}{10,0 \cdot 5,0} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}.$$

ЗАДАЧИ

1. Навеску оксидов лантаноидов массой 25 мг растворили, европий отделили от примесей-гасителей путем экстракции амальгамой натрия из цитратного раствора и полученный раствор разбавили до 25 мл.

Для получения шкалы стандартных перлов смешали раствор, содержащий 0,0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 мкг европия с растворами хлорида натрия и стронция и упарили досуха. Аналогично приготовили перл, содержащий 1 мл анализируемого раствора. Определить массовую долю (%) европия в анализируемой пробе, если яркость свечения образца совпала с яркостью эталонного перла: а) второго; б) третьего; в) пятого.

2. Содержание самария в диоксиде церия определяли методом добавок. Стандартный раствор нитрата самария приготовили растворением 0,1158 г Sm_2O_3 в азотной кислоте. Сухой остаток после упаривания растворили в воде и разбавили до 100,0 мл (раствор А). Затем 0,10 мл раствора А разбавили водой до 100,0 мл (раствор Б).

Навеску CeO_2 массой m (мг) смешали с сульфатом натрия и разделили на две равные части. В одну из них ввели 0,5 мл раствора Б; смесь высушили и прокалили. Интенсивность люминесценции полученных фосфоров (высота пиков, мм) оказалась равной:

Вариант	1	2	3
m , мг	200	170	190
h_x , мм	50	40	30
$h_{x+\Delta}$, мм	70	60	55

Вычислить массовую долю (%) самария в диоксиде церия.

3. При определении урана по свечению его перлов $\text{NaF} \cdot \text{U}$ анализируемый раствор упарили досуха; сплавлением сухого остатка с фторидом натрия приготовили перл. Затем 1 мл стандартного раствора (А), содержащего 0,3940 г нитрата уранила в 100 мл, разбавили до 1000 мл (раствор Б). Эталонные перлы приготовили из порошка плавня, в который ввели 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 мл раствора Б.

Вычислить массу урана (мкг), если яркость свечения образца совпала с яркостью эталонного перла: а) первого; б) третьего; в) пятого в шкале.

4. При определении урана стандартный по размерам перл из NaF «окунали» в анализируемый раствор и прокаливали в пламени горелки. Масса плава (перла) 25 мг. Интенсивность люминесценции анализируемого перла I_x и эталонных перлов I измерили с помощью флуориметра. Получили следующие данные:

Концентрация U, г/г плава	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
$\lg I$	3,0	2,0	0,6	-0,8

Определить массу урана (мкг) в пробе, если $\lg I_x$ найден равным: 1) 2,6; 2) 1,2; 3) 0.

5. Навеску нефелинового сиенита массой m (г) обработали смесью фтороводородной и азотной кислот и разбавили до 100,0 мл.

К аликвоте 10,00 мл прибавили твердый нитрат кальция и при pH 3 ввели избыток ЭДТА для удержания примесей-гасителей в растворе. Уран отделили экстракцией раствором трибутилфосфата в тетрахлориде углерода и реэкстрагировали его из органической фазы в водную раствором триметафосфата натрия.

Для построения градуировочного графика использовали водные растворы нитрата уранила, содержащие 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 9,0 мкг U соответственно, подвергая их экстракции и реэкстрак-

ции по той же методике. Интенсивность люминесценции стандартных растворов оказалась равной: 20, 55, 90, 125, 160.

Определить массовую долю (%) урана в минерале, если интенсивность люминесценции анализируемого раствора (I_x) составила:

Вариант	1	2	3
m , г	2,021	1,931	1,899
I_x	35	75	120

6. При определении свинца в хлороводородной кислоте V (мл) анализируемого раствора ($\rho = 1,19$ г/мл) заморозили жидким азотом, затем записали всплеск люминесценции I_x при размораживании раствора.

Аналогично зарегистрировали всплеск люминесценции анализируемого раствора с добавкой 0,40 мл раствора свинца, содержащего 0,02 мкг Pb/мл ($I_{x+\Delta}$).

Вычислить массовую долю (%) свинца в анализируемой пробе по следующим данным:

Вариант	1	2	3
V , мл	0,2	0,3	0,4
I_x , делений шкалы	20	30	25
$I_{x+\Delta}$, делений шкалы	40	50	60

7. При определении свинца в этиловом спирте анализируемый раствор массой m (г) выпарили, сухой остаток растворили в хлороводородной кислоте и измерили интенсивность всплеска люминесценции при размораживании раствора (I_x). В аналогичных условиях определили интенсивность всплеска люминесценции стандартных растворов свинца (I).

Навеску свинца массой 0,1020 г растворили в концентрированной HCl и довели объем раствора до 100,0 мл: 1,00 мл этого раствора разбавили до 100,0 мл (раствор А). Затем в мерные колбы вместимостью 100,0 мл внесли 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл раствора А, довели до метки и получили для стандартных растворов следующие значения I : 11, 20, 29, 40, 49.

Вычислить массовую долю (%) свинца в спирте, если в кювету для измерений вносили по 1,00 мл раствора и получили следующие данные I_x :

Вариант	1	2	3
m , г	0,9082	1,034	1,544
I_x	15	24	28

8. При определении ниобия измеряли интенсивность флуоресценции комплекса Nb с люмогаллионом ИРЕА при температуре жидкого азота. Для устранения влияния алюминия вводили оксалат аммония. Стандартные растворы содержали 0,025; 0,05; 0,10; 0,15 мкг Nb в 1 мл. После прибавления к 1 мл стандартного раствора тех же реактивов, что и в случае исследуемого, интенсивность флуоресценции замороженных растворов (I) составила 4; 7; 13 и 21 отн. ед.

Вычислить массовую долю (%) ниобия в пробе, если навеску образца массой m (г) растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл, на анализ взяли 1,0 мл полученного раствора и измерили интенсивность флуоресценции I_x :

Вариант	1	2	3
m , г	350	520	370
I_x	6	8	11

9. При определении циркония по флуоресценции цирконий-моринового комплекса после сплавления 0,25 г руды с содой и выщелачивания плава водой к раствору добавили 6 М HCl и довели объем до 25,00 мл. В мерную колбу вместимостью 25,00 мл отобрали 2,00 мл анализируемого раствора, добавили тиогликолевую кислоту для восстановления Fe(III), концентрированную HCl, спиртовой раствор морина и довели водой до метки. Таким же образом приготовили стандартный раствор с содержанием 2 мкг циркония в 25,00 мл. Измерили интенсивность флуоресценции этих растворов: $I_{x1} = 35$ и $I_1 = 70$. В анализируемом и стандартном растворах растворили одинаковую навеску ЭДТА — гасителя флуоресценции только цирконий-моринового комплекса и вновь измерили интенсивности флуоресценции растворов $I_{x2} = 3,0$ и $I_2 = 4,0$.

Вычислить массовую долю (%) циркония в руде.

10. Для построения градуировочного графика при флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном ИРЕА навеску $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ массой 0,1054 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 1,00 мл этого раствора разбавили в колбе вместимостью 100,0 мл (раствор А).

При приготовлении четырех стандартных растворов в мерные колбы вместимостью 50,00 мл внесли 1,5; 2,5; 3,5 и 5,0 мл раствора А и раствор люмомагнезона ИРЕА и довели объем до метки. Интенсивность флуоресценции стандартных растворов оказалась равной 37; 56; 75 и 103 соответственно.

Исследуемый раствор объемом 10,00 мл разбавили в колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 5,00 мл этого раствора внесли в колбу вместимостью 50,00 мл, добавили раствора люмомагнезона ИРЕА и довели объем до метки (раствор Б).

Построить градуировочный график и определить концентрацию (мг/мл) магния в анализируемом растворе, если интенсивность флуоресценции раствора Б равна I_x :

Вариант	1	2	3	4
I_x	45	71	95	63

11. Для люминесцентного определения бора навеску руды массой m (г) растворили и после соответствующей обработки довели объем до 100,0 мл. Затем к 1,0 мл этого раствора добавили спиртовой раствор бензоина и измерили интенсивность люминесценции (I_x). Стандартные растворы содержали 4,0; 10,0 и 20,0 мг бора в 100 мл. После прибавления к 1,0 мл каждого стандартного раствора тех же реактивов и в тех же количествах, как и в случае исследуемого раствора, интенсивность люминесценции их оказалась равной 38, 65 и 108 соответственно.

Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) бора в руде по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,2000	0,3600	0,2182	0,2500
I_x	60	100	74	86

12. Для люминесцентного определения алюминия в латуни навеску латуни массой m (г) растворили и после соответствующей обработки довели объем до 500,0 мл. Затем 10,00 мл этого раствора перенесли в колбу вместимостью 100,0 мл, прибавили раствор кислотного хром-сине-черного и довели объем до метки. Интенсивность люминесценции полученного раствора оказалась равной I_x . Интенсивность четырех стандартных растворов, содержащих в 100,0 мл 10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мкг алюминия, равна 60; 82; 104 и 126 соответственно.

Построить градуировочный график и определить массовую долю алюминия в латуни по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,1000	0,0800	0,1600	0,1500
I_x	72	56	109	91

13. При анализе сточных вод на содержание бериллия пробу объемом 100,0 мл упарили до 1,00 мл и добавили растворы аце-

татного буферного раствора и дибензоилметана. После введения в раствор изоамилового спирта отделили органическую фазу и сняли спектр фосфоресценции полученного комплекса бериллия при температуре жидкого азота.

Параллельно приготовили такую же пробу с введением 0,2 мкг бериллия и сняли спектр ее фосфоресценции; измерили высоты пиков для обеих проб h_x и h_{Be} и получили следующие данные:

Вариант	1	2	3
h_{Be} , мм	100	90	75
h_x , мм	60	70	50

Вычислить концентрацию бериллия в анализируемом растворе (мкг/мл).

14. Навеску диоксида кремния массой m (г) разложили фтороводородной кислотой, добавили раствор родамина 6 Ж и бензола. Интенсивность флуоресценции экстракта измерили по отношению к раствору холостого опыта, проведенному в тех же условиях ($I_x - I_0$).

Для построения градуировочного графика к раствору, содержащему 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 мкг Ta_2O_5 , прибавили родамин 6 Ж и экстрагировали бензолом. Измерили флуоресценцию экстрактов по отношению к флуоресценции нулевого раствора ($I_{ст} - I_0$): 4, 8, 16, 24, 33, 41 соответственно.

Вычислить массовую долю (%) тантала в SiO_2 по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m , г	2,356	2,031	1,992
$I_x - I_0$	28	20	12

15. Две навески $SiHCl_3$ массой по 10,00 г, в одну из которых ввели 0,01 мкг Ta_2O_5 , разложили фтороводородной кислотой, добавили раствор родамина 6 Ж и бензол. Интенсивность флуоресценции бензольных экстрактов измерили по отношению к нулевому раствору, содержащему все компоненты, кроме тантала.

Вычислить массовую долю (%) тантала в $SiHCl_3$ по следующим данным:

Вариант	1	2	3
$I_x - I_0$	12	18	8
$I_{x+A} - I_0$	18	24	13

16. Навеску тонкорастертой породы массой m (г) растворили в «царской водке» и после удаления азотной кислоты ввели

бромоводородную кислоту. Раствор отфильтровали в мерную колбу вместимостью 25,00 мл и довели объем до метки. К 1,00 мл полученного раствора прибавили родамин Б и бензол; органическую фазу отделили от водной. Стандарт, содержащий 10 мкг Тl/мл, обрабатывали так же, как и исследуемый раствор. Интенсивность флуоресценции бензольного экстракта исследуемого раствора измеряли по отношению к стандартному. Растворы для построения градуировочного графика содержали 2,5; 4,0; 6,3 и 10 мкг Тl/мл, и относительная интенсивность флуоресценции ($D_{\text{ср}}$) их оказалась равной 0,44; 0,30; 0,16 и 0,0 соответственно.

Вычислить массовую долю (%) Тl в породе по приведенным значениям $D_{\text{ср}}$:

Вариант	1	2	3
m , г	0,9082	0,9278	1,0213
$D_{\text{ср}}$	0,20	0,26	0,36

17. При анализе технического продукта на содержание H_2O_2 хемилюминесцентным методом навеску массой m (г) растворили в 100,0 мл и в ячейки кюветы отобрали по 0,20 мл исследуемого и стандартных растворов. Кювету поместили в оправку с фотопластинкой и прибавили в каждую ячейку смесь щелочного раствора люминола и сульфата меди. Пластинку фотометрировали на МФ-2. Значения ΔS для четырех стандартных растворов, содержащих 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мкг H_2O_2 , составили 0,35; 0,55; 0,77 и 1,00 соответственно.

Вычислить массовую долю (%) пероксида водорода в пробе по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m , г	1,010	1,082	1,178
ΔS_x	0,50	0,60	0,70

18. Навеску марганцевого концентрата массой 0,2792 г разложили действием концентрированной хлороводородной кислоты, раствор нейтрализовали аммиаком и разбавили до 25,00 мл. С целью микрофотометрического определения железа к аликвоте объемом 5,00 мл прибавили избыток иодида калия, оттитровали в ультрафиолете 0,01 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и получили следующие данные:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Показания шкалы	1	3	11	18	22	23,5	24

Построить кривую титрования и определить массовую долю (%) железа в концентрате, если единственным веществом, поглощающим при $\lambda = 365$ мкм, является иод.

19. Навеску бронзы массой 0,4612 г растворили в азотной кислоте и провели цементацию меди и других мешающих элементов на металлическом алюминии. Из фильтрата осадили гидроксид железа; осадок растворили в хлороводородной кислоте и довели до метки в мерной колбе вместимостью 25,00 мл.

Определение железа выполнили методом микрофотометрического титрования при облучении ультрафиолетом. К 5,00 мл солянокислого раствора соли железа(III) прибавили избыток иодида калия, оттитровали 0,02 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и получили следующие данные:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
I , мкА	1	7	14	21	24	25	25

Построить кривую титрования и вычислить массовую долю (%) железа в бронзе.

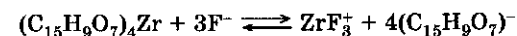
20. При определении железа методом микрофотометрического титрования в ультрафиолете к 2 мл анализируемого солянокислого раствора соли железа(III) прибавили избыток иодида калия и оттитровали 0,02 М раствором тиосульфата натрия до достижения постоянной силы фототока.

Построить кривую титрования и вычислить концентрацию железа в пробе (мг/мл) по следующим результатам титрования:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
I , мкА	1	9	28	36	47	49,5	50

если единственным веществом, поглощающим в рабочей области спектра ($\lambda = 365$ мкм), является иод.

21. Навеску силиката массой 0,3110 г после соответствующей обработки и отделения SiO_2 довели до метки в мерной колбе вместимостью 25,00 мл. Аликвоту 2,00 мл поместили в кювету микротитриметра, добавили спиртовой раствор морина и оттитровали 0,0040 М раствором фторида натрия



до минимальных показаний силы фототока:

V_{NaF} , мл	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Показания шкалы ..	49	38	28	18	7	2

Вычислить массовую долю (%) ZrO_2 в силикате.

Радиометрические методы анализа

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Назвать виды радиоактивного излучения и привести примеры радиоактивного распада.
2. Каковы основные характеристики α -, β - и γ -излучений: заряд, масса, энергия, проникающая способность?
3. В каких единицах измеряется количество радиоактивного вещества?
4. Привести кинетическое уравнение радиоактивного распада. Как изменяется радиоактивность во времени?
5. Что называют периодом полураспада? В каких пределах должна находиться эта величина для изотопов, используемых в аналитических целях, и почему?
6. В каких единицах измеряют ионизирующее действие радиоактивного излучения? Каковы правила техники безопасности при работе с радиоактивными веществами?
7. На чем основаны методы обнаружения радиоактивного излучения?
8. Каково устройство и принцип работы основных счетчиков радиоактивного излучения: а) ионизационной камеры; б) счетчика Гейгера—Мюллера; в) счетчика Черенкова; г) сцинтилляционного счетчика?
9. Что такое «мертвое» время счетчика? Какими способами добиваются гашения разряда в не- и в самогасящихся счетчиках?
10. Для каких целей в радиохимии используется фотопластинка (фотопленка)?
11. Как используется естественная радиоактивность в аналитических целях? Какие элементы можно определить количественно по их естественной радиоактивности?
12. Какова методика радиометрического определения калия в твердых образцах?
13. В чем сущность активационного анализа? Привести примеры аналитических определений.
14. Каковы особенности относительного метода активационного анализа и метода гамма-спектроскопии?
15. Охарактеризовать достоинства, недостатки и области применения активационного анализа.

16. В чем сущность метода изотопного разбавления? Привести примеры аналитических определений.

17. Какой радиометрический метод анализа эффективен при анализе сложных смесей и элементов с близкими аналитическими свойствами: Zr и Hf; Nb и Ta?

18. Какой вид имеют кривые радиометрического титрования, если: а) радиоактивное вещество титруется нерадиоактивным реагентом; б) нерадиоактивное вещество титруется радиоактивным реагентом; в) радиоактивное вещество титруется радиоактивным реагентом?

19. В чем сущность радиокомплексометрического титрования: а) экстракционного; б) с использованием изотопного разбавления; в) с использованием неизотопного индикатора в твердой фазе?

20. Как можно определить методом радиометрического титрования ионы Ba^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} ?

21. Как определяют растворимость малорастворимых соединений при помощи радиоактивных изотопов?

22. Как используются радиоактивные изотопы для изучения процессов соосаждения и для разработки гравиметрических методов анализа? Привести примеры.

23. Каково значение и области применения радиохимических методов анализа? Указать достоинства и недостатки этих методов.

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. В раствор аминокислот ввели 0,1000 г глицина, меченного радиоактивным углеродом ^{14}C с удельной активностью 19 000 имп/(мин · г). Из этого раствора выделили некоторую массу глицина, активность* которого составила 800 имп/мин на 1 г вещества.

Вычислить массу (г) глицина в исследуемом растворе.

Решение. Если удельная активность взятого препарата $S_1 = A_1/m$ и удельная активность выделенного осадка S_2 , то, очевидно:

$$S_1 \cdot m = S_2(m + x),$$

где m — масса носителя; x — масса глицина в исследуемом растворе.

* Под активностью понимается пропорциональная ей величина скорости счета (имп/мин).

Следовательно, масса определяемого компонента равна:

$$x = m \left(\frac{S_1}{S_2} - 1 \right).$$

Подставляем числовые значения в уравнение

$$x = 0,1 \left(\frac{19\,000}{800} - 1 \right) = 2,275 \text{ г.}$$

ПРИМЕР 2. К анализируемому раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавили пренебрежимо малую массу препарата, содержащего радиоактивный свинец, измерили общую активность раствора $A_{\text{общ}} = 2600$ имп/мин. Затем из раствора осадили $0,1728$ г PbCl_2 и измерили активность осадка, отфильтровав его от раствора; $A_{\text{ос}}$ составила 2470 имп/мин.

Вычислить массу свинца (г) в анализируемом растворе.

Решение. Поскольку радиоактивный изотоп Pb^* вводился в анализируемый раствор без носителя, то масса свинца в этом растворе составила:

$$m_{\text{Pb}} = m_{\text{PbCl}_2} \cdot \frac{A_{\text{общ}}}{A_{\text{ос}}} \cdot \frac{M(\text{Pb})}{M(\text{PbCl}_2)} = 0,1728 \cdot \frac{2600}{2470} \cdot \frac{207,2}{278,1} = 0,1355 \text{ г.}$$

ПРИМЕР 3. Навеску бронзы массой $0,8243$ г растворили в азотной кислоте, перенесли раствор в мерную колбу вместимостью $25,00$ мл, нейтрализовали аммиаком и довели до метки водой. Для определения бериллия отобрали $5,00$ мл полученного раствора, добавили ЭДТА для маскирования мешающих элементов, ацетатный буфер и оттитровали $0,1000$ М ($K = 0,916$) раствором двухзамещенного фосфата натрия, содержащего радиоактивный ^{32}P . Результаты титрования приведены ниже:

$V(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$, мл ...	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
Активность, имп/мин	55	55	55	55	200	480	760

Определить массовую долю (%) бериллия в бронзе.

Решение. Строим кривую титрования в координатах $A - V(\text{ЭДТА})$ (рис. 16.1) и находим объем ЭДТА: $V(\text{ЭДТА})_{\text{т.э.}} = 4,5$ мл, затраченный на титрование аликвоты раствора, содержащего бериллий.

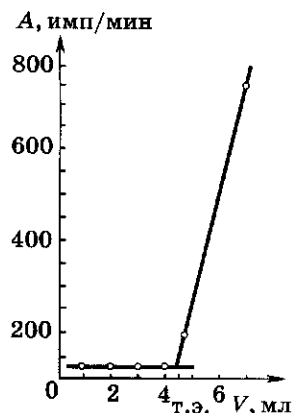


Рис. 16.1. Кривая радиометрического титрования бериллия

Вычисляем массовую долю (%) бериллия в бронзе:

$$\omega_{\text{Be}} = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} \cdot M(\text{Be}) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{бронзы}}};$$

$$\omega_{\text{Be}} = \frac{0,1 \cdot 0,916 \cdot 4,5}{1000} \cdot 9,012 \cdot \frac{25,00}{5,00} \cdot \frac{100}{0,8243} = 2,25\%.$$

ЗАДАЧИ

1. Вычислить массовую долю (%) калия в исследуемом образце, если активность чистого KCl равна 1800 имп/мин, а активности исследуемых образцов (A_x) следующие:

Образец	1	2	3	4
A_x , имп/мин	220	398	616	798

2. Для построения градуировочного графика взяли 5 образцов с известным содержанием калия и измерили их активность:

$\omega_{\text{K}}, \%$	10,00	15,00	30,00	40,00	52,44
A , имп/мин	346	520	1030	1374	1800

Вычислить массовую долю (%) калия в исследуемом образце, если при измерении активности получили следующие результаты:

Образец	1	2	3	4
A_x , имп/мин	484	620	930	1160

3. К 1 л исследуемого раствора прибавили m (г) радиоактивного свинца с удельной активностью 432 имп/(мин · мг). Затем из раствора выделили PbSO_4 , имеющий удельную активность S_x . Определить концентрацию (мг/мл) свинца в растворе по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , мг	10	20	30	50
S_x , имп/(мин · мг)	12	23	34	54

4. К образцу гидролизованного протеина добавили m (г) чистого глицина, меченного ^{14}C с удельной активностью, равной $25\,000$ имп/(мин · г). Выделенный из смеси глицин имел удельную активность S_x .

Вычислить массу (г) глицина в гидролизованном протеине по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,1000	0,2000	0,3000	0,4000
S_x , имп/(мин · г)	442	840	1240	1625

5. Навеску чистого пенициллина, меченного ^{14}C с активностью 4200 имп/(мин · мг), массой m (г), прибавили к исследуемому образцу. Из смеси выделили часть кристаллического пенициллина с удельной активностью S_x .

Рассчитать массу (г) пенициллина в исходном образце по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , мг	10,0	12,0	14,0	16,0
S_x , имп/(мин · мг)	405	354	312	277

6. Навеску известняка массой m (г) перевели в раствор, добавили пренебрежимо мало радиоактивного ^{45}Ca и измерили общую активность раствора ($A_{\text{общ}}$). После этого осадили CaSO_4 , взвесили осадок ($m_{\text{ос}}$) и измерили активность осадка ($A_{\text{ос}}$).

Определить массовую долю (%) CaCO_3 в известняке по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
$m_{\text{обр}}$, г	0,3023	0,3560	0,3410	0,4105
$m_{\text{ос}}$, г	0,2546	0,2872	0,2905	0,3178
$A_{\text{общ}}$, имп/мин	870	914	950	925
$A_{\text{ос}}$, имп/мин	816	868	846	886

7. Для определения ртути использовали метод изотопного разбавления с субстехиометрическим выделением.

К 10,00 мл раствора, содержащего ртуть и другие металлы, добавили ^{203}Hg в количестве m_0 . Затем ввели солянокислый гидроксиламин для устранения мешающего действия окислителей, разлагающих дитизон, и экстрагировали ртуть раствором дитизона в тетрахлориде углерода. Активность 1,00 мл органической фазы составила A_2 . Параллельно экстрагировали раствор, содержащий только ^{203}Hg , а также $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, и дитизон в тех же концентрациях. Активность 1,00 мл экстракта в этом случае составила величину A_1 .

Вычислить концентрацию (г/мл) ртути в исходном растворе по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m_0 , мкг	1,739	0,3478	0,06957
A_1 , имп/мин	35,82	15,60	3,255
A_2 , имп/мин	13,61	9,02	2,290

8. Для определения микропримесей сурьмы в свинце применили метод двукратного изотопного разбавления. Навеску свинца массой m (г) растворили в смеси азотной и винной кислот. Полученный раствор разделили на две равные части и в каждую из них ввели различные добавки радиоактивной сурьмы (m_1 и m_2).

Свинец осадили в виде PbCl_2 , а сурьму окислили до Sb(V) . К каждой порции раствора добавили субстехиометрическое количество метилвиолета. Связанную в комплекс сурьму экстрагировали толуолом и измерили активность каждой порции (A_1 и A_2).

Вычислить массовую долю (%) сурьмы в свинце по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m , г	1	5	10
m_1 , мкг	12	6	6
m_2 , мкг	24	12	12
A_1 , имп/мин	282	35	380
A_2 , имп/мин	386	42	450

9. Серебро и таллий в их смеси определяли методом осадительного радиометрического титрования стандартным раствором иодида калия в присутствии радиоактивного изотопа ^{204}Tl . Результаты титрования приведены ниже:

$V(\text{KI})$, мл	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
Активность, имп/мин ...	800	800	800	600	380	200

Построить кривую титрования и определить массу серебра и таллия (мг) в анализируемом растворе, если титр KI по таллию равен 0,002857, а по серебру — 0,002500 соответственно.

10. В стакан для радиометрического титрования внесли 1,00 мл исследуемого раствора, соль цинка, содержащую 0,238 мг изотопа ^{65}Zn и разные объемы (от 0,20 до 1,60 мл) 0,0287 н. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($f_{\text{экв}} = 1/3$). После прибавления каждой порции титранта и перемешивания отбирали пробу фильтрата, измеряли активность и возвращали пробу обратно в стакан. Полученные результаты для трех вариантов представлены ниже:

$V(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)$, мл	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,40	1,60
A_1 , имп/мин	950	820	680	570	420	280	150	0
A_2 , имп/мин	1030	910	800	680	550	440	330	200
A_3 , имп/мин	930	720	520	310	100	0	0	0

Построить кривую титрования и вычислить концентрацию (мг/мл) цинка в растворе, если активность раствора до начала титрования составляла 1150 имп/мин.

11. Анализ раствора смеси таллия(III) и цинка(II), содержащего ^{204}Tl , выполнили методом осадительного титрования 0,1 М раствором 1-дитиокарбокси-3-метил-5-фенилпиразолина $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}$, меченного ^{35}S .

В центрифужную пробирку вводили анализируемый раствор, хлорид аммония, тартрат натрия и NaOH до pH 13,0. Затем из бюретки порциями по 0,25 мл прибавляли раствор титранта. После отделения осадка центрифугированием отбирали 0,01 мл раствора, наносили на фильтр, высушивали и измеряли активность.

После достижения первой точки эквивалентности pH раствора доводили до 7,0 и продолжали титрование*.

Построить кривые титрования и вычислить массу (г) таллия и цинка в анализируемом растворе по следующим данным:

$V(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{Na})$, мл	0,25	0,50	0,75	1,00	1,10	1,25
A , имп/мин	1500	1000	550	125	150	350
$V(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{Na})$, мл	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50	—
A , имп/мин	750	100	100	450	800	—

12. Кальций был определен методом радиометрического титрования с использованием неизотопного индикатора в твердой фазе.

К 10,00 мл анализируемого раствора добавили нитрат серебра, меченный ^{110}Ag , и избыток иодата калия. При этом из раствора выделился осадок радиоактивного иодата серебра. Затем при pH 10,0 исследуемый раствор оттитровали 0,0050 М раствором ЭДТА. Результаты титрования для трех вариантов приведены ниже:

$V(\text{ЭДТА})$, мл	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
A_1 , имп/мин	200	200	200	200	200	560	900
A_2 , имп/мин	200	200	200	200	340	700	1100
A_3 , имп/мин	200	200	200	200	600	980	—

Построить кривую титрования и вычислить концентрацию (г/л) кальция в растворе.

13. К 10,00 мл раствора, содержащего Ca^{2+} и Mg^{2+} , прибавили активный нитрат серебра, насыщенный раствор иодата калия и оттитровали радиокомплексометрическим методом 0,050 М раствором трилона Б (1-я проба). Другую часть раствора

* Таллий полностью осаждается из тартратных растворов при pH > 13,0, цинк — только при более низких значениях pH (~7,0).

(10,00 мл) нагрели до 60—70 °С, осадили кальций молибдатом калия и осадок отделили: в фильтрате радиометрически определили магний (2-я проба). Результаты титрований приведены ниже:

$V(\text{ЭДТА})$, мл	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80
A_1 , имп/мин	210	210	210	210	210	210	210	210	800
A_2 , имп/мин	210	210	210	500	1100	—	—	—	—

Вычислить концентрацию (г/л) кальция и магния в смеси.

14. В несколько пробирок внесли по 1,00 мл раствора солей ртути (0,1 мг Hg) и цинка (0,089 мг Zn), меченного ^{65}Zn , по 1 мл буферного раствора, различные объемы раствора дитизона (Dz) в хлороформе и чистый хлороформ до общего объема органической фазы 2,00 мл во всех пробирках. После достижения равновесия измерили активность 1,00 мл водного слоя и 1,00 мл слоя хлороформа. Полученные результаты приведены ниже:

$V(\text{Dz})$, мл	A (водного слоя), имп/мин	A (слоя хлороформа), имп/мин
0,20	1960	0
0,40	1960	0
0,60	1960	0
0,80	1720	240
1,00	1320	640
1,20	880	1080
1,40	480	1480
1,60	0	1960
1,80	0	1960

Построить кривую титрования и вычислить титр раствора дитизона: 1) по ртути; 2) по цинку.

ГЛАВА 17

Кондуктометрический анализ. Высокочастотное титрование

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Какая зависимость положена в основу метода прямой кондуктометрии: а) зависимость силы тока от электрического сопротивления раствора; б) зависимость электрической проводимости от концентрации определяемого вещества?

2. Что называют удельной проводимостью и эквивалентной электрической проводимостью? Указать их размерность и записать уравнение связи между ними.

3. Привести схему установки для измерения электрической проводимости растворов.

4. Какой из перечисленных растворов концентрации 0,1 моль/л имеет наименьшую электрическую проводимость: а) HCl ; б) NaCl ; в) AlCl_3 ; г) CH_3COOH ?

5. Какой прибор пригоден для измерения электрической проводимости растворов: а) мост постоянного тока; б) мост переменного тока; в) потенциометр постоянного тока?

6. Что называют константой измерительной ячейки? Как экспериментально определяют эту величину?

7. Как влияют на электрическую проводимость: а) свойства электролита; б) концентрация ионов и их подвижность; в) температура; г) вязкость растворителя и его диэлектрическая проницаемость?

8. Указать достоинства и недостатки, области применения прямой кондуктометрии.

9. Как с помощью прямых кондуктометрических измерений определяют содержание: а) C , N и S в металлах и сплавах; б) C , H , O , S в органических соединениях?

10. Какой вид имеют кривые кондуктометрического титрования для реакций: а) титрования сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) осаждения; г) комплексообразования?

11. На рис. 17.1 приведены кривые кондуктометрического титрования для реакций кислотно-основного взаимодействия. Какая из этих кривых соответствует: а) титрованию сильной кислоты сильным основанием; б) титрованию слабой кислоты сильным основанием?

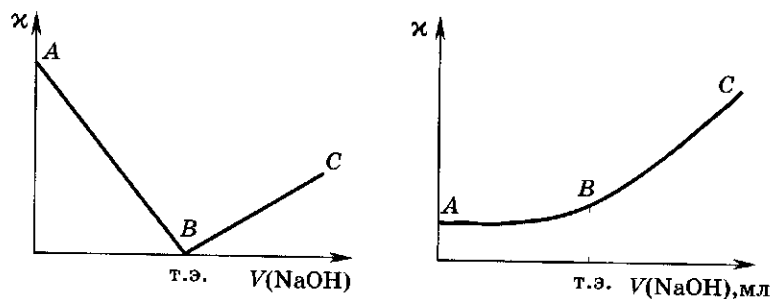


Рис. 17.1. Кривые кондуктометрического титрования сильной и слабой кислот

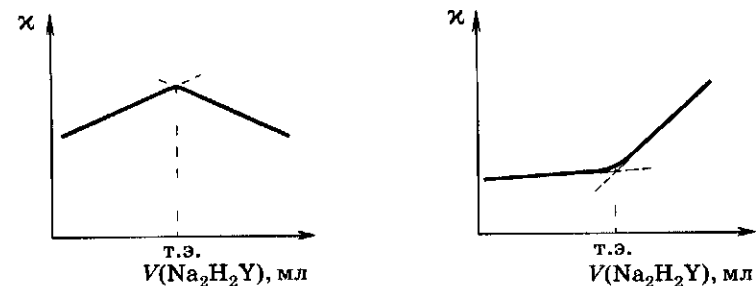


Рис. 17.2. Кривые кондуктометрического титрования ионов Fe^{3+} и Zn^{2+} раствором ЭДТА

12. На рис. 17.2 приведены кривые кондуктометрического титрования $\text{Fe}^{3+} + \text{ЭДТА}$ и $\text{Zn}^{2+} + \text{ЭДТА}$ (в среде аммонийного буфера). Какая из кривых соответствует определению цинка?

13. Какой вид будет иметь кривая кондуктометрического титрования для реакций осаждения, если: а) подвижность осаждаемых ионов больше подвижности ионов осадителя; б) подвижности ионов осадителя и осаждаемых ионов примерно одинаковы; в) подвижность ионов осадителя больше подвижности осаждаемых ионов?

14. Как методом кондуктометрического титрования определяют содержание: а) гидроксильных групп в ароматических спиртах и гликолях; б) карбоксильных групп в органических соединениях?

15. Привести примеры кондуктометрического титрования смеси веществ.

16. Как осуществляется хронокондуктометрическое титрование? В каких координатах строится кривая титрования?

17. Каковы особенности измерительной аппаратуры высокочастотного титрования Z -, Q -, F -метров?

18. Указать достоинства, недостатки и области применения высокочастотного титрования.

19. Каковы возможности кондуктометрического титрования в неводных средах?

20. Предложить титрант и растворитель для кондуктометрического титрования: а) неорганических кислот и их смесей; б) аминокислот; в) органических кислот; г) солей слабых кислот.

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. Навеску органического соединения массой 1,021 мг подвергли пиролизу в условиях, когда находящаяся в веществе сера переходит в сероводород. Газообразные продукты распада после хроматографического отделения циана пропустили в кондуктометрическую ячейку, содержащую раствор нитрата ртути. Сопротивление раствора в ячейке в результате этого выросло на ΔR_x .

Таким же превращениям подвергли стандартные образцы, измерили величины ΔR и получили следующие данные:

m , мг	0,250	0,270	0,290	0,310
$\Delta R \cdot 10^6$, Ом	460	495	525	555

Вычислить массовую долю (%) серы в органическом соединении, если $\Delta R_x = 550 \cdot 10^6$ Ом.

Решение Строим градуировочный график в координатах $\Delta R - m_S$ (рис. 17.3.) По графику находим $m_S^x = 0,305$ мг, соответствующую величине ΔR_x , и рассчитываем массовую долю (%) серы в органическом соединении:

$$\omega_S = \frac{m_S^x \cdot 100}{m_{\text{орг}}}; \quad \omega_S = \frac{0,305 \cdot 100}{1,021} = 29,87\%.$$

ПРИМЕР 2. Навеску $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1389 г растворили и раствор довели до метки в колбе вместимостью 50,00 мл. При высокочастотном титровании 10,00 мл полученного раствора трилоном Б (ЭДТА) получили следующие результаты:

$V(\text{ЭДТА})$, мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00
Показания прибора	61,0	51,5	42,0	32,0	31,5	40,0

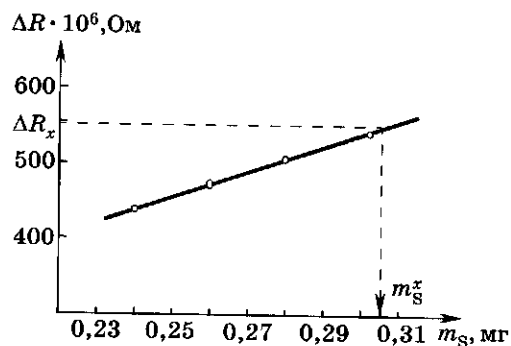


Рис. 17.3. Градуировочный график для определения серы

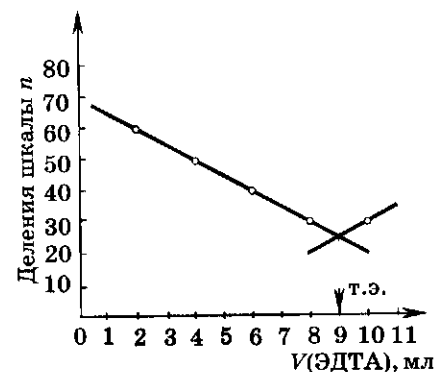


Рис. 17.4. Кривая высокочастотного титрования никеля

Построить кривую титрования и вычислить титр трилона Б по никелю.

Решение Строим кривую титрования в координатах показания прибора — $V(\text{ЭДТА})$ (рис. 17.4) и определяем объем титранта $V(\text{ЭДТА})_{\text{т.э.}} = 9,00$ мл, затраченный на титрование аликвоты раствора соли никеля. Вычисляем условный титр раствора ЭДТА по никелю:

$$T(\text{ЭДТА}/\text{Ni}) = \frac{m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Ni}) \cdot V_{\text{п}}}{M(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}} \cdot V(\text{ЭДТА})_{\text{т.э.}}};$$

$$T(\text{ЭДТА}/\text{Ni}) = \frac{0,1389 \cdot 58,70 \cdot 10,00}{280,87 \cdot 50,00 \cdot 9,00} = 0,0006451 \text{ г/мл}.$$

ЗАДАЧИ

1. В навеске органического соединения массой m (г) кислород количественно перевели в CO_2 . Диоксид углерода растворили в электролитической ячейке, наполненной разбавленным раствором щелочи, и определили Δx — уменьшение электрической проводимости поглотительного раствора.

Таким же превращениям подвергли стандартные вещества, содержащие от 200 до 1000 мкг кислорода, и измерили соответствующие величины Δx . Результаты измерений представлены ниже:

m_{O_2} в образце, мкг	200	400	600	800	1000
$\Delta x \cdot 10^6$, См	80	150	220	285	355

Построить градуировочный график и вычислить массовую долю (%) кислорода в органическом соединении по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m , мг	2,299	2,161	2,091
$\Delta R \cdot 10^6$, Ом	300	210	260

2. Навеску органического соединения массой m (г) сожгли в токе кислорода. В газообразных продуктах пиролиза воду выморозили, а диоксид углерода пропустили в ячейку для измерения электрической проводимости, содержащую раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Сопротивление раствора в ячейке до и после опыта изменилось на ΔR_x .

В аналогичных условиях сожгли стандартные вещества, содержащие от 200 до 1000 мкг углерода, и также измерили для каждого образца значение ΔR . Результаты измерений представлены ниже:

m_c в образце, мкг	200	400	600	800	1000
$\Delta R \cdot 10^6$, Ом	80	150	220	285	355

Построить градуировочный график и вычислить массовую долю (%) углерода в органическом соединении по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m , мг	1,221	0,9982	0,9919
$\Delta R \cdot 10^6$, Ом	90	115	250

3. Навеску органического соединения массой m (г) подвергли пиролизу в условиях, когда находящаяся в веществе сера переходит в сероводород. Газообразные продукты распада после хроматографического отделения циана пропустили в кондуктометрическую ячейку, содержащую раствор нитрата ртути. Сопротивление раствора в ячейке в результате этого возросло на ΔR_x .

Таким же превращениям подвергли стандартные вещества с известным содержанием серы в них и измерили соответствующие величины ΔR . Результаты измерений приведены ниже:

m_s в образце, мг	0,240	0,260	0,280	0,300
$\Delta R \cdot 10^6$, Ом	450	480	510	540

Построить градуировочный график и вычислить массовую долю (%) серы в органическом соединении по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , мг	1,315	2,158	2,129	2,354
$\Delta R_x \cdot 10^6$, Ом	430	460	480	494

4. При титровании 50,00 мл смеси NaOH и NH_3 0,0100 М HCl получили следующие данные для трех вариантов смеси:

$V(\text{HCl})$, мл	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 1 ..	6,30	5,41	4,52	3,62	3,71	4,79
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 2 ..	5,68	4,46	3,20	—	3,00	3,84
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 3 ..	6,60	5,98	5,30	4,68	4,05	—
$V(\text{HCl})$, мл	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00	—
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 1 ..	5,85	6,93	9,00	12,08	15,13	—
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 2 ..	4,68	5,50	7,00	10,80	14,55	—
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 3 ..	4,45	5,70	7,80	12,02	16,20	—

Построить кривую титрования и вычислить концентрацию (г/л) NaOH и NH_3 в исследуемом растворе.

5. Анализируемую смесь HCl и CH_3COOH поместили в мерную колбу вместимостью 50,00 мл и довели водой до метки. При титровании 10,00 мл раствора 0,1 М NaOH ($K = 1,104$) получили следующие результаты для трех вариантов смеси:

$V \text{ NaOH}$, мл	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 1 ..	2,50	2,20	1,90	1,93	1,96
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 2 ..	2,62	2,35	2,08	1,96	2,00
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 3 ..	2,66	2,39	2,12	2,02	2,04
$V(\text{NaOH})$, мл	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 1 ..	2,00	2,20	2,50	2,85	3,20
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 2 ..	2,03	2,06	2,38	2,74	3,10
$\kappa \cdot 10^3$ См, для р-ра 3 ..	2,08	2,11	2,25	2,60	2,96

Построить кривую титрования и определить массу (г/л) HCl и CH_3COOH в исходном растворе.

6. Для определения концентрации HF используют зависимость удельной электрической проводимости κ от содержания кислоты в растворе:

c_{HF} , моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\kappa \cdot 10^4$, См/см	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Построить по этим данным градуировочный график в координатах $\lg \kappa - \lg c_{\text{HF}}$ и с его помощью определить концентрацию фтороводородной кислоты, если ее удельная электрическая проводимость равна:

Вариант	1	2	3	4	5
$\kappa \cdot 10^4$, См/см	3,2	9,2	14,4	20,1	28,2

7. При титровании 50,00 мл хлороводородной кислоты раствором NaOH получили следующие данные:

$V(\text{NaOH})$, мл	Электрическая проводимость раствора $\omega \cdot 10^3$ См для вариантов				
	1	2	3	4	5
	$c(\text{NaOH}) = 0,0100$	$c(\text{NaOH}) = 0,1000$	$c(\text{NaOH}) = 0,6230$	$c(\text{NaOH}) = 1,012$	$c(\text{NaOH}) = 1,503$
0	1,50	—	4,49	—	8,72
2	1,09	1,42	3,00	4,05	—
4	0,672	0,85	1,52	1,93	2,88
6	0,633	0,70	1,50	2,35	2,72
8	0,991	1,15	2,25	3,27	—
10	1,35	1,62	3,04	—	5,52

Построить кривую титрования в координатах $\omega - V(\text{NaOH})$. Определить точку эквивалентности. Рассчитать молярную концентрацию хлороводородной кислоты.

8. Анализируемую смесь H_2SO_4 и CuSO_4 довели до метки в мерной колбе вместимостью 50,00 мл. При титровании аликвоты 10,00 мл раствором NaOH получили следующие результаты:

$V(\text{NaOH})$, мл	Электрическая проводимость $\omega \cdot 10^3$ См для вариантов		
	1	2	3
2,00	7,0	6,5	6,0
4,00	6,0	5,4	4,9
6,00	5,1	4,4	3,9
8,00	4,2	3,4	2,0
10,00	3,0	2,5	2,0
12,00	3,0	2,5	2,0
14,00	3,0	2,5	2,0
16,00	3,5	4,2	3,8
18,00	4,0	6,5	5,5
20,00	4,5	8,9	7,2

Построить кривую титрования и вычислить массу H_2SO_4 и CuSO_4 (г) в смеси, если $T(\text{NaOH}) = 0,0003854$.

9. При высокочастотном титровании раствора BaCl_2 0,1000 М раствором H_2SO_4 получили следующие результаты:

$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$, мл	Показания прибора для вариантов		
	1	2	3
2,00	62,0	68,3	71,4
4,00	48,0	50,5	55,1
6,00	29,5	34,5	39,2
8,00	22,0	28,0	31,2
10,00	19,1	21,5	24,6

Построить кривую титрования и определить массу BaCl_2 (г) в исследуемом растворе.

10. Навеску $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1406 г растворили и раствор довели до метки в мерной колбе вместимостью 50,00 мл. При высокочастотном титровании 10,00 мл полученного раствора трилоном Б получили следующие результаты:

$V(\text{трилона Б})$, мл	Показания прибора для вариантов		
	1	2	3
2,00	53,0	61,0	73,0
4,00	43,5	52,0	66,0
6,00	34,5	43,0	58,0
8,00	26,0	35,0	50,0
10,00	17,0	27,0	43,5
12,00	20,0	28,5	44,8
14,00	21,5	29,0	46,0
16,00	23,0	30,05	47,0

Построить кривую титрования и вычислить титр трилона Б по никелю.

11. Анализируемый раствор разбавили до 50,00 мл дистиллированной водой. При титровании аликвоты объемом 10,00 мл раствором трилона Б ($T = 0,003684$) получили следующие данные по шкале высокочастотного прибора:

$V(\text{трилона Б})$, мл	Показания прибора для вариантов	
	Ni^{2+}	Fe^{3+}
2,00	51,2	54,2
4,00	45,8	49,4
6,00	40,4	44,8
8,00	34,8	39,8

Окончание табл.

V(трилона Б), мл	Показания прибора для вариантов	
	Ni ²⁺	Fe ³⁺
10,00	29,2	35,2
12,00	23,8	30,8
14,00	26,2	35,0
16,00	29,8	39,2

Построить кривую титрования и вычислить массу (г): Ni²⁺, Fe³⁺ в исходном растворе.

12. Навеску технического фенола массой m (г) перенесли в колбу вместимостью 50,00 мл, растворили и довели водой до метки. При высокочастотном титровании 10,00 мл раствора 0,05 М раствором NaOH ($K = 1,413$) получили следующие результаты:

V(NaOH), мл	Показания прибора для вариантов		
	1	2	3
	$m = 0,2012$ г	$m = 0,2108$ г	$m = 0,1998$ г
1,00	46	87	72,0
2,00	48	84	69,0
3,00	39	80	66,0
4,00	36	77	62,5
5,00	32	74	59,5
6,00	28	71	56,5
7,00	22	66	51,5
8,00	17	61	46,5
9,00	11	57	41,5
10,00	5	52	36,5

13. Навеску технического фенола массой 2,604 г после обработки раствором NaOH перенесли в колбу вместимостью 100,0 мл и довели водой до метки. При высокочастотном титровании пробы объемом 1,00 мл 0,1180 М HCl получили следующие результаты (рис. 17.5).

Вычислить массовую долю (%) фенола в образце, если V_1 — объем раствора HCl, израсходованный на нейтрализацию свободной щелочи.

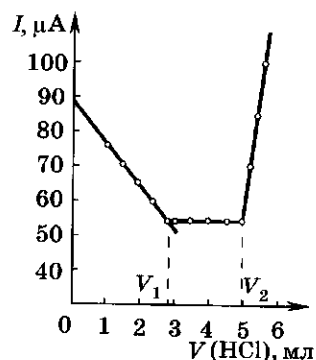


Рис. 17.5. Кривая высокочастотного титрования фенола

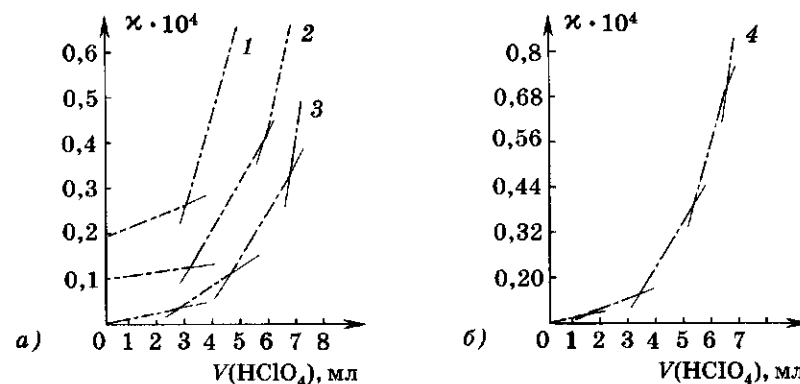


Рис. 17.6. Кривые кондуктометрического титрования слабых оснований

14. Навеску смеси слабых оснований массой m (г) растворили в безводной уксусной кислоте и оттитровали кондуктометрическим методом 0,2000 М хлорной кислотой. Состав смеси указан в таблице. Результаты титрования приведены на рис. 17.6, а, б.

Кривая	Состав смеси	m , г
1	<i>n</i> -Нитроанилин	0,0920
2	Диэтиламин + Дифениламин	0,2134
3	Диэтиламин + <i>n</i> -Нитроанилин + Мочевина	0,1425
4	Диэтиламин + <i>n</i> -Хлоранилин + Дифениламин + Ацетамид	0,1512

Определить массовую долю (%) компонентов в смеси.

ГЛАВА 18 Потенциометрические методы анализа

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Какая из перечисленных зависимостей лежит в основе прямых потенциометрических определений: а) зависимость силы тока от потенциала; б) зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от концентрации потенциалопределяющего

щего иона; в) зависимость потенциала электрода от концентрации индифферентного электролита?

2. Привести уравнение Нернста для окислительно-восстановительной пары и пояснить смысл входящих в него величин.

3. Какие электроды относятся к электродам I рода и какие — к электродам II рода? Привести примеры.

4. К какому типу электродов относится хлорсеребряный электрод: а) мембранным ионоселективным; б) электродам I рода; в) электродам II рода; г) редокс-электродам?

5. Какой из указанных электродов относится к типу мембранных электродов: а) водородный; б) стеклянный; в) серебряный; г) каломельный?

6. Для измерения pH раствора в качестве индикаторного использовали: а) водородный электрод; б) стеклянный электрод; в) хингидронный электрод; г) сурьмяный электрод. Какой из перечисленных электродов относится к электродам II рода?

7. Какие электроды называют индикаторными и какие — электродами сравнения? Указать наиболее распространенные электроды сравнения.

8. Привести схему установки для потенциометрических измерений.

9. В чем сущность потенциометрического измерения pH раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения pH?

10. Как устроен стеклянный электрод? Указать достоинства и недостатки стеклянного электрода.

11. Охарактеризовать ионоселективные электроды (с твердыми мембранами, жидкими мембранами, газочувствительные электроды). Какие ионы можно практически определять с применением подобных электродов?

12. Почему при приготовлении серии стандартных растворов для градуировочного графика в ионометрии используется не вода, а раствор индифферентного электролита?

13. В каких координатах следует строить градуировочный график в методе прямой потенциометрии, чтобы он был линейным: а) $E - c$; б) $\lg E - c$; в) $E - \lg c$?

14. В чем сущность метода потенциометрического титрования?

15. На рис. 18.1 приведены различные кривые потенциометрического титрования. Какая из этих кривых используется в методе Грана? Охарактеризовать достоинства этого метода.

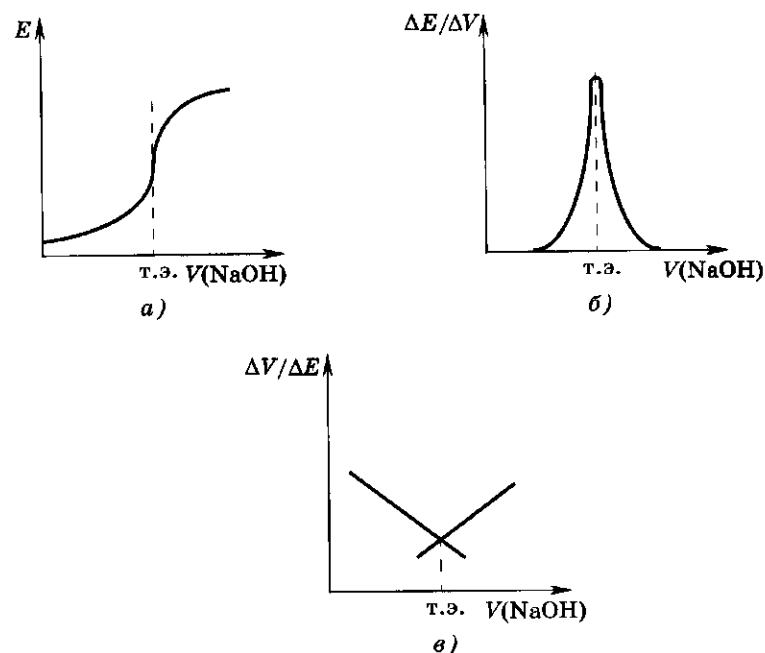


Рис. 18.1. Кривые потенциометрического титрования

16. Привести принципиальную схему установки для потенциометрического титрования.

17. Какой вид имеет кривая потенциометрического титрования раствора пирофосфорной кислоты ($pK_1 = 0,91$; $pK_2 = 2,10$; $pK_3 = 6,7$; $pK_4 = 9,32$)? Какие частицы присутствуют в каждой из буферных областей?

18. Какой электрод следует выбрать в качестве индикаторного при потенциометрическом титровании $FeSO_4$ стандартным раствором $KMnO_4$: а) стеклянный; б) платиновый; в) водородный; г) каломельный?

19. Какой вид имеет кривая потенциометрического титрования смеси KCl и KI с одинаковыми концентрациями компонентов стандартным раствором $AgNO_3$? Какой индикаторный электрод целесообразно использовать при этом титровании?

20. Что представляет собой некомпенсационное титрование?

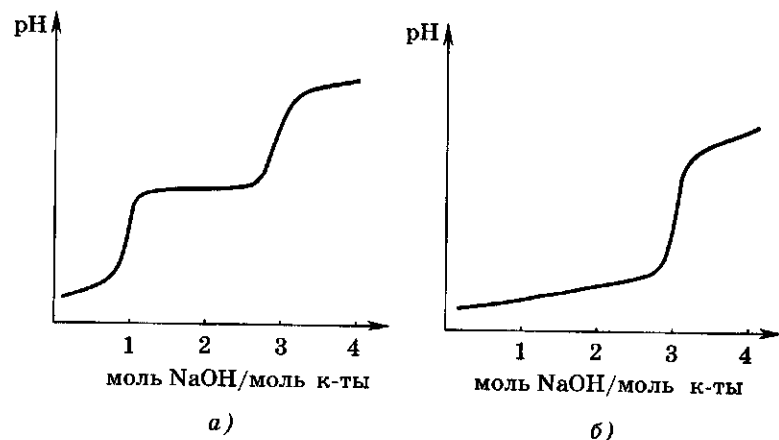


Рис. 18.2. Кривые потенциометрического титрования многоосновных кислот

21. Что представляет собой титрование под током?

22. Какая кривая титрования (рис. 18.2) соответствует потенциометрическому титрованию раствора иминодиянтарной кислоты ($pK_1 = 2,17$; $pK_2 = 3,61$; $pK_3 = 5,10$; $pK_4 = 11,32$) стандартным раствором NaOH?

23. Указать индикаторные электроды и привести примеры потенциометрического титрования с использованием: а) реакций кислотно-основного взаимодействия; б) реакций осаждения; в) реакций комплексообразования; г) реакций окисления—восстановления.

24. При каких условиях возможно потенциометрическое титрование двух веществ (или ионов), находящихся в смеси? Привести примеры.

25. Каковы особенности потенциометрического титрования в неводных средах? Какие требования предъявляются к неводному растворителю?

26. Каковы особенности безводной CH_3COOH как растворителя?

27. Указать наиболее распространенные рабочие растворы и растворители для неводного титрования.

28. Как потенциометрическим методом устанавливается молярная концентрация раствора хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте? Записать реакции взаимодействия хлорной кислоты с установочными веществами.

29. Привести примеры потенциометрических определений в среде ледяной уксусной кислоты по методу: а) прямого титрования; б) обратного титрования; в) замещения.

30. Как выполняется потенциометрическое титрование раствором $HClO_4$ в среде ледяной уксусной кислоты: а) слабых оснований; б) солей органических кислот; в) натриевых солей минеральных кислот; г) аминокислот; д) лекарственных препаратов?

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. В стандартных растворах NaF были измерены электродные потенциалы фторидселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода и получены следующие данные:

a_F , моль/л		$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
E , мВ		100	140	190	230	275

Исследуемый раствор, содержащий фторид-ион, объемом 10,00 мл разбавили водой до 50,00 мл и измерили электродный потенциал фторидселективного электрода в полученном растворе: $E_x = 210$ мВ. Определить активность (моль/л) фторид-иона в исследуемом растворе.

Решение. Строим градуировочный график в координатах $E - p a_F$, где $p a_F = -\lg a_F$. По графику (рис. 18.3) находим $p a_F = 3,5$ и $a_F =$

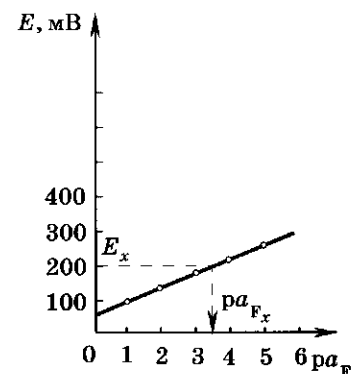


Рис. 18.3. Градуировочный график для определения фторид-иона

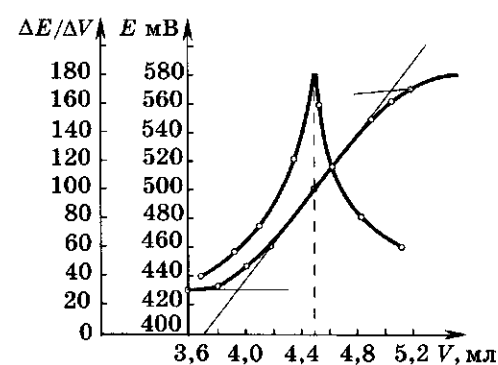


Рис. 18.4. Кривые потенциометрического титрования карбоната натрия хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты

$= 3,16 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответствующую $E_x = 210$ мВ, и рассчитываем активность исследуемого раствора:

$$a_F = \frac{a_F \cdot V_K}{V_n} = \frac{3,16 \cdot 10^{-4} \cdot 50,0}{10,00} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

ПРИМЕР 2. Навеску установочного вещества Na_2CO_3 массой 0,2792 г растворили в мерной колбе вместимостью 50,00 мл и довели раствор до метки ледяной уксусной кислотой. При потенциометрическом титровании 5,00 мл полученного раствора хлорной кислотой в безводной уксусной кислоте были найдены следующие результаты:

$V(\text{HClO}_4)$, мл ..	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4
E , мВ	431	439	450	465	490	523	550	566	573	576

Вычислить молярную концентрацию эквивалента HClO_4 .

Решение. Строим кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ (рис. 18.4) и находим положение точки эквивалентности: $V(\text{HClO}_4)_{\text{т.э.}} = 4,42$ мл. Вычисляем молярную концентрацию эквивалента HClO_4 :

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_n \cdot 1000}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_K \cdot V(\text{HClO}_4)_{\text{т.э.}}};$$

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{0,2792 \cdot 5,00 \cdot 1000}{52,9942 \cdot 50,00 \cdot 4,42} = 0,1192 \text{ моль/л.}$$

ПРИМЕР 3. Навеску смеси аланина ($M = 89,09$ г/моль) и фенилаланина ($M = 165,2$ г/моль) массой 0,4101 г растворили и раствор довели до метки ледяной уксусной кислотой в мерной колбе вместимостью 50,00 мл. При титровании аликвоты объемом 5,00 мл 0,1 М HClO_4 ($K = 0,992$) в безводной уксусной кислоте получили следующие результаты:

$V(\text{HClO}_4)$, мл	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4
E , мВ	432	444	466	580	624	640	650	655

Вычислить массовые доли (%) компонентов смеси.

Решение. Строим кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/(\Delta V - V)$ (рис. 18.5) и находим положение точки эквивалентности $V(\text{HClO}_4)_{\text{т.э.}} = 3,53$ мл. Обозначаем через x массовую долю (%) аланина в смеси, тогда

$$\frac{c(\text{HClO}_4) \cdot V(\text{HClO}_4)_{\text{т.э.}}}{1000} = \left(\frac{m_{\text{см}} \cdot x}{100 \cdot M_{\text{ала}}} + \frac{m_{\text{см}} \cdot (100 - x)}{100 \cdot M_{\text{фл-ала}}} \right) \cdot \frac{V_n}{V_K},$$

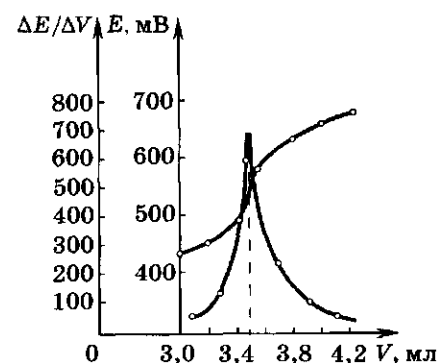


Рис. 18.5. Кривые потенциометрического титрования смеси аминокислот в среде ледяной уксусной кислоты

где $M_{\text{ала}}$ и $M_{\text{фл-ала}}$ — молярные массы аланина и фенилаланина соответственно.

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\frac{0,0992 \cdot 3,53}{1000} = \left(\frac{0,4101 \cdot x}{100 \cdot 89,09} + \frac{0,4101 \cdot (100 - x)}{100 \cdot 165,19} \right) \cdot \frac{5,00}{50,00};$$

$$x = 48,04; \quad \omega_{\text{ала}} = 48,04\%; \quad \omega_{\text{фл-ала}} = 51,96\%.$$

ЗАДАЧИ

1. Рассчитать pH раствора по следующим данным:

Вариант	Электрохимическая цепь (элемент)	ЭДС, В	t , °C
1	Водородный электрод $\text{CH}_3\text{COOH} \parallel 0,1$ М KCl , Hg_2Cl_2 Hg	0,498	30
2	Хингидронный электрод $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \parallel \text{нас.}$ KCl , Hg_2Cl_2 Hg	0,004	18
3	Водородный электрод $\text{HCOOH} \parallel 0,1$ М KCl , AgCl Ag	0,580	20
4	Хингидронный электрод $\text{HCOONa} \parallel 1$ М KCl , AgCl Ag	0,006	20
5	Водородный электрод $\text{H}_3\text{BO}_3 \parallel 1$ М KCl , Hg_2Cl_2 Hg	0,594	25
6	Водородный электрод Акриловая кислота $\parallel 1$ М KCl , Hg_2Cl_2 Hg	0,467	30

2. В стандартных растворах CdSO_4 с различной активностью Cd^{2+} были измерены электродные потенциалы кадмийселектив-

ного электрода относительно хлорсеребряного электрода и получены следующие данные:

a_{Cd} , моль/л	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$-E$, мВ	75,0	100	122	146	170

По этим данным построили градуировочный график в координатах $E - p a_{\text{Cd}}$.

Исследуемый раствор соли кадмия объемом 10,00 мл разбавили водой до 50,00 мл в мерной колбе и измерили электродный потенциал кадмийселективного электрода в полученном растворе (E_x):

Вариант	1	2	3	4
$-E_x$, мВ	94,0	116	130	159

Определить активность (моль/л) исследуемого раствора соли кадмия.

3. В стандартных растворах соли калия с концентрацией c_{K^+} были измерены электродные потенциалы калийселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода и получены следующие данные:

c_{K^+} , моль/л	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
E , мВ	100	46,0	-7,00	-60,0

По этим данным построили градуировочный график в координатах $E - p c_{\text{K}^+}$.

Навеску образца массой 0,2000 г, содержащего калий, растворили в воде и объем довели до V (мл). Затем измерили электродный потенциал калийселективного электрода (E_x) в полученном растворе:

Вариант	1	2	3	4
V , мл	100,0	250,0	500,0	1000
E_x , мВ	60,0	3,0	10,0	-30,0

Вычислить массовую долю (%) калия в образце.

4. Анализируемый раствор HCl разбавили в мерной колбе до 100,0 мл и аликвоту объемом 20,00 мл оттитровали потенциометрически 0,1000 М NaOH.

Построить кривые титрования в координатах $pH - V$ и $\Delta pH / \Delta V - V$ и определить массу (мг) HCl в растворе по следующим данным:

Вариант 1

$V(\text{NaOH})$, мл	1,50	1,80	1,90	1,95	1,98	2,00	2,02	2,05	2,10
pH	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,53	10,65

Вариант 2

$V(\text{NaOH})$, мл	1,30	1,50	1,60	1,65	1,68	1,70	1,72	1,74	1,80
pH	1,78	3,03	3,34	3,64	4,03	6,98	9,96	10,36	10,66

5. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $pH - V$ и $\Delta pH / \Delta V - V$ и определить концентрацию (моль/л) раствора CH_3COOH , если при титровании 10,00 мл этой кислоты 0,1000 М КОН получили следующие результаты:

Вариант 1

$V(\text{KOH})$, мл	15,00	18,00	19,00	19,50	19,90	20,00	20,10	20,50	21,00
pH	5,22	5,71	6,04	6,35	7,05	8,79	10,52	11,22	11,51

Вариант 2

$V(\text{KOH})$, мл	10,00	13,00	14,00	14,50	14,90	15,00	15,10	15,50	16,00
pH	5,05	5,56	5,88	6,19	6,92	8,82	10,59	11,29	11,58

6. Анализируемый раствор метиламина CH_3NH_2 объемом 20,00 мл разбавили в мерной колбе до 100,0 мл, затем 10,00 мл полученного раствора оттитровали потенциометрически 0,1000 М HCl.

Построить кривые титрования в координатах $pH - V$ и $\Delta pH / \Delta V - V$ и определить концентрацию (моль/л) исходного раствора метиламина по следующим данным:

Вариант 1

$V(\text{HCl})$, мл	10,00	12,00	14,00	14,50	14,90	15,00	15,10	15,50	16,00
pH	10,40	10,12	9,56	9,28	8,42	6,02	3,52	2,85	2,55

Вариант 2

$V(\text{HCl})$, мл	12,00	15,00	17,00	17,50	17,80	18,00	18,20	18,50	19,00
pH	10,36	9,96	9,43	9,17	8,28	5,99	3,28	2,89	2,58

7. Смесь хлороводородной и борной кислот оттитровали потенциометрически 0,1000 М NaOH последовательно: сначала оттитровали HCl (израсходовав объем титранта V_1), затем прибавили к раствору глицерин и оттитровали H_3BO_3 по первой ступени (получив суммарный объем титранта V_2).

Построить кривые титрования в координатах $pH - V$ и $\Delta pH/\Delta V - V$, определить объемы V_1 и V_2 и рассчитать концентрацию (г/л) HCl и H_3BO_3 , если для анализа было взято 20,00 мл смеси кислот и при титровании получены следующие данные:

Вариант 1

$V(NaOH)$, мл	0,00	0,20	0,30	0,40	0,46	0,50	0,55	0,60	} прибавили глицерин
pH	2,60	2,84	3,02	3,40	3,95	5,58	7,03	7,38	

$V(NaOH)$, мл	0,80	1,00	1,20	1,40	1,45	1,50	1,55	1,60	1,70
pH	5,95	6,25	6,55	7,04	7,28	7,73	8,55	9,10	9,55

Вариант 2

$V(NaOH)$, мл	0,00	0,40	0,60	0,80	1,00	1,05	1,10	1,20	} прибавили глицерин
pH	2,45	2,61	2,72	2,85	3,42	5,82	6,98	7,32	

$V(NaOH)$, мл	1,40	1,60	1,80	2,00	2,10	2,15	2,20	2,25	2,40
pH	5,88	6,26	6,70	7,28	7,67	8,10	9,03	9,75	10,28

8. Навеску серебряного сплава массой 2,157 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100,0 мл.

Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и определить массовую долю (%) серебра в сплаве, если при титровании 25,00 мл приготовленного раствора 0,1200 М $NaCl$ получили:

$V(NaCl)$, мл	16,00	18,00	19,00	19,50	19,90
E , мВ	689	670	652	634	594

$V(NaCl)$, мл	20,00	20,10	20,50	21,00
E , мВ	518	440	401	383

9. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и рассчитать концентрацию (г/л) $CaCl_2$, если при титровании 20,00 мл анализируемого раствора 0,0500 н. раствором $Hg_2(NO_3)_2$ ($f_{экр} = 1/2$) получили:

$V(Hg_2(NO_3)_2)$, мл	10,00	15,00	17,00	17,50	17,90
E , мВ	382	411	442	457	498

$V(Hg_2(NO_3)_2)$, мл	18,00	18,10	18,50	19,00
E , мВ	613	679	700	709

10. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и рассчитать концентрацию (г/л) $MgBr_2$, если при титровании 20,00 мл раствора 0,1000 н. раствором $Hg(NO_3)_2$ ($f_{экр} = 1/2$) получили:

$V(Hg(NO_3)_2)$, мл	10,00	15,00	18,00	19,00	19,50
E , мВ	501	526	552	570	589

$V(Hg(NO_3)_2)$, мл	19,90	20,00	20,10	20,50
E , мВ	629	704	737	757

11. Навеску медного сплава массой 0,7500 г растворили, объем раствора довели до 250,0 мл и 20,00 мл приготовленного раствора оттитровали потенциометрически после добавления KI раствором тиосульфата натрия с титром по меди $T(Na_2S_2O_3/Cu) = 0,01664$.

Построить кривые титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и рассчитать массовую долю (%) меди в сплаве по следующим данным:

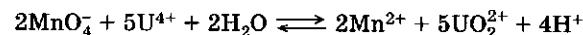
$V(Na_2S_2O_3)$, мл	1,50	1,90	2,00	2,05	2,08	2,10	2,12	2,15	2,20
E , мВ	475	445	424	405	382	305	232	186	162

12. Навеску стали массой 1,200 г растворили, железо перевели в $Fe(II)$ и оттитровали потенциометрически 1,000 М $Ce(SO_4)_2$.

Построить кривые титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и вычислить массовую долю (%) железа в сплаве по данным:

$V(Ce(SO_4)_2)$, мл	2,00	10,00	18,00	19,80	20,00	20,20	22,00
E , мВ	712	771	830	889	1110	1330	1390

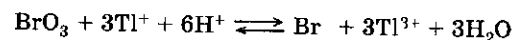
13. Навеску руды массой 0,0800 г растворили, уран перевели в уран(IV) и оттитровали потенциометрически 0,0100 н. $KMnO_4$ ($f_{экр} = 1/5$):



Построить кривые титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и вычислить массовую долю (%) урана в руде по следующим данным:

$V(KMnO_4)$, мл	2,00	10,00	16,00	17,80	18,00	18,20	20,00
E , мВ	301	330	359	389	1170	1480	1500

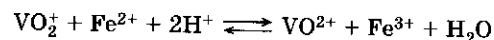
14. Навеску образца массой 2,040 г растворили и таллий(1) оттитровывали потенциометрически 0,1000 н. KBrO_3 ($f_{\text{экв}} = 1/6$) в солянокислой среде:



Построить кривые титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и вычислить массовую долю (%) таллия в сплаве по следующим данным:

$V(\text{KBrO}_3)$, мл	2,00	10,00	17,00	18,80	19,00	19,20	21,00
E , мВ	1250	1280	1310	1340	1410	1430	1450

15. Навеску стали массой 2,000 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей обработки ванадий оттитровывали потенциометрически 0,1000 М FeSO_4 :



Построить кривые титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и вычислить массовую долю (%) ванадия в стали по следующим данным:

$V(\text{FeSO}_4)$, мл	2,00	12,00	19,00	20,80	21,00	21,20	23,00
E , мВ	1060	1000	940	901	885	841	830

16. Навеску установочного вещества массой m (г) растворили в мерной колбе вместимостью 50,00 мл и довели раствор до метки ледяной уксусной кислотой. При потенциометрическом титровании 5,00 мл полученного раствора хлорной кислотой в безводной уксусной кислоте получили следующие результаты:

Вариант 1

(гидрофталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $m = 0,3996$ г)

$V(\text{HClO}_4)$, мл	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,40	2,60
E , мВ	383	389	398	420	509	547	562	568

Вариант 2

(дифенилгуанидин $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$, $m = 0,4003$ г)

$V(\text{HClO}_4)$, мл	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,40	2,60	2,80
E , мВ	382	389	402	419	473	594	622	636	644

Вариант 3

(карбонат натрия Na_2CO_3 , $m = 0,2500$ г)

$V(\text{HClO}_4)$, мл	3,60	3,80	4,00	4,20	4,40	4,60	4,80	5,00	5,20
E , мВ	431	439	450	465	486	523	550	566	575

Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора хлорной кислоты по: 1) гидрофталату калия; 2) дифенилгуанидину; 3) карбонату натрия.

17. Навеску технического гидросалицилата натрия массой 0,8606 г растворили в мерной колбе вместимостью 50,00 мл и раствор довели до метки ледяной уксусной кислотой. При потенциометрическом титровании 5,00 мл полученного раствора 0,1 М HClO_4 в ледяной уксусной кислоте ($K = 1,030$) получили следующие результаты:

$V(\text{HClO}_4)$, мл	4,00	4,20	4,40	4,60	4,80	5,00	5,20	5,40
E , мВ	440	447	458	474	512	595	615	625

Построить кривые титрования и вычислить массовую долю (%) индифферентных примесей в препарате.

18. Навеску пролина массой 0,0480 г ($M = 115,13$ г/моль) марки «ч.» растворили в ледяной уксусной кислоте и оттитровали 0,1 М ($K = 1,035$) HClO_4 в безводной CH_3COOH . Результаты потенциометрического титрования приведены ниже:

$V(\text{HClO}_4)$, мл	3,00	3,20	3,40	3,60	3,80	4,00	4,20	4,40
E , мВ	136	145	157	176	279	325	339	345

Построить кривые титрования и вычислить массовую долю (%) основного вещества в образце.

19. Навеску смеси аланина массой m (г) ($M = 89,09$ г/моль) и фенилаланина ($M = 165,2$ г/моль) растворили и раствор довели до метки ледяной уксусной кислотой в мерной колбе вместимостью 50,00 мл. При титровании аликвоты объемом 5,00 мл 0,1 М HClO_4 ($K = 0,828$) в безводной уксусной кислоте получили следующие результаты:

$V(\text{HClO}_4)$, мл	3,00	3,20	3,40	3,60	3,80	4,00	4,20
E , мВ, при $m = 0,3953$ г	432	444	466	580	624	640	650
E , мВ, при $m = 0,3702$ г	434	445	470	556	596	612	624

Вычислить массовую долю (%) компонентов смеси.

20. Навеску лекарственного препарата массой m (г), содержащего амидопирин ($M = 231,3$ г/моль) и индифферентные примеси, растворили в безводной уксусной кислоте, добавили дихлорэтан и оттитровали 0,1 М ($K = 0,9109$) HClO_4 в ледяной уксусной кислоте.

Вычислить массовую долю (%) основного вещества в препарате по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V(\text{HClO}_4)$, мл	3,80	4,00	4,20	4,40	4,60	4,80	5,00	5,20
E , мВ, при $m = 0,1260$ г	355	360	382	523	579	597	611	620
E , мВ, при $m = 0,1256$ г	344	357	381	516	587	604	617	—

Положение точки эквивалентности определить по методу Грана.

ГЛАВА 19

Полярография и амперометрическое титрование

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Начертить поляризационную кривую (полярограмму) и охарактеризовать ее отдельные участки.
2. Привести уравнение полярографической волны и пояснить смысл входящих в него величин.
3. Что называют остаточным током, предельным током, миграционным током, диффузионным током, потенциалом полуволны, потенциалом разложения?
4. Объяснить причину появления максимумов на полярографической кривой. Как они устраняются?
5. С какой целью вводится фоновый электролит при полярографических определениях? Каким требованиям должен он удовлетворять?
6. Начертить принципиальную схему полярографической установки и пояснить назначение отдельных узлов.
7. Какие электроды используют в вольтамперометрии? Каковы их особенности?
8. Каковы достоинства и недостатки: а) ртутного капельного электрода; б) твердых вращающихся электродов?
9. От каких факторов зависит потенциал полуволны? Как влияют на его величину солевой фон, pH, добавление веществ, способных к комплексообразованию с электроактивным ионом, природа растворителя, температура?
10. Как зависит величина предельного (диффузионного) тока от концентрации электроактивного иона, pH раствора, концент-

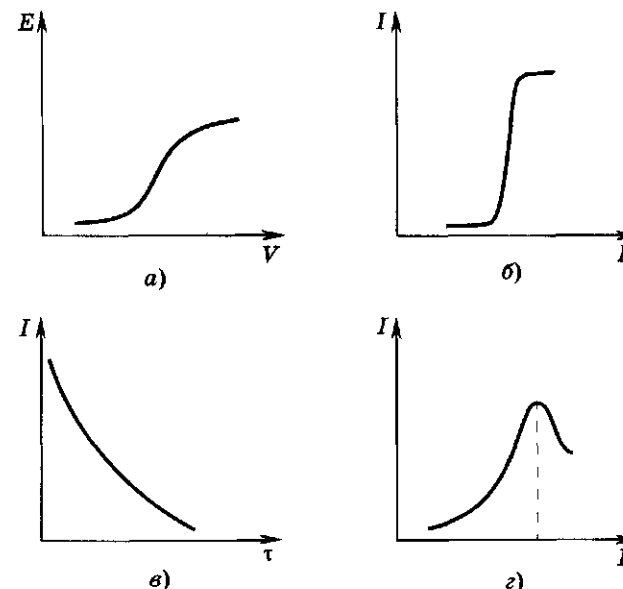


Рис. 19.1. Графики функциональных зависимостей в электрохимических методах анализа

рации индифферентного электролита, природы растворителя, температуры?

11. Вывести расчетную формулу для полярографического определения концентрации вещества (c_x) методом добавок.
12. Какой из приведенных графиков (рис. 19.1) характеризует классическую полярографическую волну?
13. Привести примеры полярографического определения: а) ионов металлов; б) органических соединений с различными функциональными группами.
14. Предложить подходящие условия (потенциал, фоновый электролит) для полярографического определения компонентов смеси: а) Pb^{2+} и Cd^{2+} ; б) Ni^{2+} и Zn^{2+} ; в) Cu^{2+} и Ni^{2+} ; г) Ni^{2+} и Pd^{2+} ; д) Fe(III) и Ti(IV) ; е) Pd^{2+} и Rh^{3+} ; ж) Sb(III) и Sn(II) ; з) V(V) и Ni^{2+} ; и) As(III) и Sn(II) ; к) Cd^{2+} и Mo(VI) , используя справочные данные.
15. В чем сущность амальгамной полярографии с накоплением? Какую форму имеет анодная полярограмма, от каких факторов зависит величина максимального тока в методе амальгамной полярографии с накоплением?
16. Что представляет собой осциллографическая полярография? Привести типичную полярографическую осциллограмму и охарактеризовать ее отдельные участки.

17. Каковы особенности переменноточковой полярографии? Какой вид имеет переменноточковая полярограмма? От каких факторов зависит максимальный ток?

18. Назвать области применения, достоинства и недостатки вольтамперометрического анализа.

19. В чем сущность амперометрического титрования: а) с одним поляризуемым электродом; б) с двумя поляризуемыми электродами?

20. Привести схему установки для амперометрического титрования с вращающимся электродом.

21. Какой вид имеют кривые амперометрического титрования с одним поляризуемым электродом: а) при титровании по току определяемого вещества; б) при титровании по току продукта реакции; в) если определяемое вещество и титрант восстанавливаются в одной и той же области потенциалов? Привести примеры, используя справочные данные.

22. Привести примеры амперометрического титрования с использованием реакций осаждения, комплексообразования, окисления—восстановления.

23. Назвать области применения, достоинства и недостатки амперометрического титрования.

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. Различие в потенциалах полуволны Ni^{2+} и Co^{2+} на фоне HCl и пиридина позволяет проводить определение никеля в солях кобальта. Навеску сульфата кобальта массой 2,500 г растворили, добавили необходимые реактивы — HCl , желатину, пиридин — и разбавили до 100,0 мл.

Аликвоту раствора объемом 50,00 мл полярографировали и получили диффузионный ток (1,35 мкА). Затем в полярографическую ячейку добавили 5,00 мл стандартного раствора, содержащего $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л NiCl_2 , и получили диффузионный ток 3,80 мкА. Вычислить массовую долю (%) Ni в препарате.

Решение В соответствии с уравнением Ильковича

$$I_1 = kc_1; \quad I_2 = kc_2,$$

где I_1, I_2 — диффузионные токи до и после прибавления стандартного раствора; c_1 — начальная концентрация никеля; c_2 — концентрация никеля после добавления стандартного раствора.

Если $c_{\text{ст}}$ — концентрация стандартного раствора, V — начальный объем раствора в полярографической ячейке, $V_{\text{ст}}$ — объем прибавленного стандартного раствора, то

$$c_2 = \frac{c_{\text{ст}}V_{\text{ст}} + c_1V}{V + V_{\text{ст}}}.$$

Отношение $I_1/I_2 = c_1/c_2 = \frac{c_1(V + V_{\text{ст}})}{c_{\text{ст}}V_{\text{ст}} + c_1V}$ преобразуем относительно

$$c_1 = \frac{c_{\text{ст}}V_{\text{ст}}I_1}{I_2(V + V_{\text{ст}}) - I_1V} \quad \text{или} \quad c_1 = \frac{c_{\text{ст}}V_{\text{ст}}I_1}{(I_2 - I_1)V + I_2V_{\text{ст}}}.$$

Подставляем числовые значения:

$$c_{1(\text{Ni})} = \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 1,35}{(3,80 - 1,35)50 + 3,80 \cdot 5} = 4,77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Массовая доля (%) никеля [$A(\text{Ni}) = 58,70$] равна:

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{4,77 \cdot 10^{-4} \cdot 100,0 \cdot 58,70 \cdot 100}{1000 \cdot 2,500} = 0,11\%.$$

ПРИМЕР 2. При полярографировании стандартных растворов свинца(II) получили следующие результаты:

$c_{\text{Pb}} \cdot 10^6$, г/мл	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
h , мм	2,0	4,0	6,0	8,0	10

Навеску алюминиевого сплава массой 4,848 г растворили и раствор разбавили до 50,00 мл. Высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалась равной $h_x = 7,0$ мм.

Вычислить массовую долю (%) свинца в образце.

Решение Строим градуировочный график (рис. 19.2) в координатах $h - c_{\text{Pb}}$. По графику находим $c_x = 0,87 \cdot 10^{-6}$ г/мл, соответствующую $h_x = 7,0$ мм, и рассчитываем массовую долю (%) свинца в сплаве:

$$\omega_{\text{Pb}} = \frac{c_x \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{m_{\text{спл}}} = \frac{0,87 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 100}{4,848} = 8,97 \cdot 10^{-4}\%.$$

ПРИМЕР 3. При амперометрическом титровании 10,00 мл раствора сульфата цинка с $T(\text{ZnSO}_4/\text{Zn}) = 3,00 \cdot 10^{-4}$ мг/мл поместили в мерную колбу вместимостью 50,00 мл и довели водой до метки. Аликвоту полученного раствора (10,00 мл) оттитровали раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Результаты титрования приведены ниже:

$V(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)$, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
I_d , мА	0	0	0	0	0	0	1	2	3

Вычислить условный титр раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ по цинку.

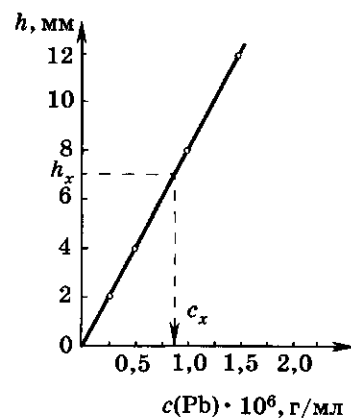


Рис. 19.2. Градуировочный график для полярографического определения свинца

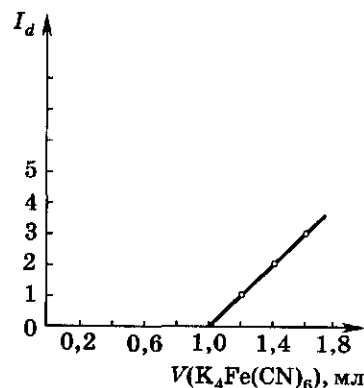


Рис. 19.3. Кривая амперометрического титрования цинка

Решение Строим кривую амперометрического титрования (рис. 19.3) в координатах $I_d - V(K_4Fe(CN)_6)$ и находим, что в точке эквивалентности объем титранта равен: $V(K_4Fe(CN)_6)_{т.э.} = 1,0$ мл.

Вычисляем условный титр раствора $K_4Fe(CN)_6$ по цинку:

$$T(K_4Fe(CN)_6/Zn) = \frac{T(ZnSO_4/Zn) \cdot V(ZnSO_4)}{V(K_4Fe(CN)_6)_{т.э.}} \cdot \frac{V_{п.}}{V_{к.}} = \frac{3,00 \cdot 10^{-4} \cdot 10 \cdot 10}{50 \cdot 1,0} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ мг/мл.}$$

ЗАДАЧИ

1. Используя зависимость $\lg(I/I_d - I) - E$, вычислить потенциал полуволны и число электронов, участвующих в катодном процессе, по следующим данным:

Pb(NO ₃) ₂ в 1 М NaOH		TiNO ₃ в растворе ЭДТА		Бензальдегид C ₆ H ₅ CHO в фос- фатном буферном растворе, pH 2,75		InCl ₃ в 1 М KCl	
-E, В	I, мкА	-E, В	I, мкА	-E, В	I, мкА	-E, В	I, мкА
0,645	0,30	0,500	0	0,800	0	0,550	0
0,695	0,30	0,650	1,00	0,900	0	0,562	0,64
0,720	0,46	0,675	2,70	0,950	0,35	0,575	2,36
0,745	1,14	0,700	6,90	1,000	1,26	0,587	8,41
0,770	2,35	0,725	15,0	1,050	2,20	0,600	20,5
0,795	2,89	0,750	26,8	1,100	2,44	0,612	30,2

Окончание табл.

Pb(NO ₃) ₂ в 1 М NaOH		TiNO ₃ в растворе ЭДТА		Бензальдегид C ₆ H ₅ CHO в фос- фатном буферном растворе, pH 2,75		InCl ₃ в 1 М KCl	
-E, В	I, мкА	-E, В	I, мкА	-E, В	I, мкА	-E, В	I, мкА
0,820	3,00	0,775	35,8	1,150	2,50	0,625	33,7
0,870	3,00	0,800	41,0	1,200	2,50	0,650	35,0
0,920	3,00	0,850	45,0	—	—	0,675	35,0
—	—	0,900	45,0	—	—	—	—

2. При полярографировании стандартных растворов свинца(II) получили следующие результаты:

$c_{Pb} \cdot 10^6$, г/мл	0,50	1,00	1,50	2,00
h , мм	4,0	8,0	12,0	16,0

Навеску алюминиевого сплава массой m (г) растворили и раствор разбавили до 50,00 мл. Высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалась равной h_x .

Вычислить массовую долю (%) свинца в анализируемых образцах:

Вариант	1	2	3
m , г	2,500	5,134	5,300
h_x , мм	6,0	9,0	11,0

3. Для построения градуировочного графика записали полярограммы четырех стандартных растворов меди(II) и измерили высоту волны h_x (мм):

$c_{Cu} \cdot 10^3$, г/мл	0,50	1,00	1,50	2,00
h_x , мм	9,0	17,5	26,2	35,0

Навеску латуни массой m (г) растворили и раствор разбавили до 50,00 мл.

Вычислить массовую долю (%) меди в анализируемых образцах, если высота волны на полярограммах оказалась равной h_x :

Вариант	1	2	3
m , г	0,0690	0,1000	0,1200
h_x , мм	11,0	18,0	23,0

4. В 0,1 М KCl (pH7) D-рибофлавин C₁₇H₂₀N₄O₆, тиамин C₁₂H₁₇N₄OSCl·HCl и никотиновая кислота C₅H₄NCOOH имеют

потенциалы полуволны $E_{1/2}$ соответственно: $-0,35$; $-1,25$; $-1,17$ В. Для построения градуировочных графиков записали полярограммы четырех стандартных растворов этих веществ с концентрацией $0,000400$; $0,000600$; $0,000800$ и $0,001000$ моль/л и измерили силу диффузионного тока I_d при соответствующих условиях ($-0,6$; $-1,5$; $-1,8$ В):

Стандартное вещество	I_d , мкА			
D Рибофлавин	2,40	3,60	4,80	6,00
Тиамин	3,60	5,40	7,20	9,00
Никотиновая кислота	2,20	3,30	4,40	5,50

Вычислить концентрации (мг/мл) D-рибофлавина, тиамина и никотиновой кислоты в анализируемом растворе, если полученная полярограмма имела при соответствующих потенциалах три волны и диффузионные токи I_d были равны:

Вещество	I_d , мкА, для вариантов		
	1	2	3
D Рибофлавин	2,80	5,20	4,90
Тиамин	7,50	3,80	3,90
Никотиновая кислота	4,10	4,80	2,80

5. Для построения градуировочного графика растворили одинаковые навески четырех стандартных образцов стали, содержащих хром, сняли их полярограммы и измерили высоту полярографической волны:

Образец	1	2	3	4
ω_{Cr} , %	0,30	0,42	0,96	1,40
h , мм	6,0	8,4	19,4	28,0

Определить массовую долю (%) хрома в анализируемом образце, если при полярографировании раствора, полученного в аналогичных условиях, высота полярографической волны оказалась равной h_x :

Вариант	1	2	3	4
h_x , мм	12,0	14,0	18,0	22,0

6. Навеску m (г) латуни растворили в азотной кислоте и после отделения олова, железа и свинца разбавили фильтрат до 250,0 мл. К аликвоте V (мл) раствора добавили равный объем фо-

нового электролита (аммонийный буфер и желатина) и после удаления воздуха полярографировали.

Диффузионный ток при $E = -0,6$ В соответствует восстановлению меди $I_{d, Cu}$, а при $E = -1,4$ В восстановлению цинка и никеля ($I_{d, Zn+Ni}$). К другой аликвоте V (мл) добавили растворы Na_2SO_3 , KCN, желатины, аммонийного буфера общим объемом 20,00 мл. Полярограмма этого раствора дает только волну никеля с величиной $I_{d, Ni}$.

Рассчитать массовую долю (%) Cu, Zn и Ni в латуни, если при выбранных условиях измерений константы диффузионного тока I_d/c (мкА/ммоль) равны: у меди 6,54, у цинка и никеля 4,23, у никеля 4,85. Результаты измерений приведены в таблице.

Вариант	Навеска, m , г	Аликвота V , мл	Диффузионный ток, мкА		
			$I_{d, Cu}$	$I_{d, Zn+Ni}$	$I_{d, Ni}$
1	0,4500	20	53,40	24,18	0,79
2	0,5000	15	58,63	25,73	0,85
3	0,7500	10	68,25	27,38	1,04

7. Для определения марганца в стали методом добавок навеску m (г) стали растворили в смеси кислот и после отделения мешающих ионов разбавили раствор до 200,0 мл. Аликвоту 20,00 мл поместили в электролизер и измерили высоту полярографической волны h_1 при $E = -1,55$ В. После добавления в электролизер $V_{ст}$ (мл) стандартного раствора $0,0500$ М $MnSO_4$ высота волны стала равной h_2 . Вычислить массовую долю марганца в следующих образцах стали:

Вариант	1	2	3	4
m , г	1,6500	1,6030	1,2900	1,2600
h_1 , мм	22,5	20,5	18,5	17,0
$V_{ст}$, мл	5	5	10	10
h_2 , мм	35,0	33,0	43,5	42,0

8. При полярографировании на фоне диметилформамида стандартных растворов диаллиламиноэтилметакрилата (ДАМА) и диаллиламиноэтилакрилата (ДАА) с концентрацией $0,40$ мг/мл каждый получили диффузионный ток I_{d1} соответственно $6,90$ и $4,32$ мкА. Затем в полярографические ячейки прибавили равные объемы раствора фенола и измерили силу диффузионного тока I_{d2} , получив $4,08$ мкА для ДАМА и $4,34$ мкА для ДАА. При условиях измерений фенол неэлектроактивен.

Навеску исследуемого образца массой m (г) растворили в 20,00 мл смеси диметилформамида с водой, поместили в ячейку и измерили I_{d1} . Добавили 20,00 мл раствора фенола и измерили I_{d2} .

Рассчитать массовую долю (%) ДАМА и ДАА в исследуемых образцах по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m , г	0,0205	0,0195	0,0232
I_{d1}	10,45	15,25	16,15
I_{d2}	10,22	9,92	8,92

9. Для определения свинца в цинковой руде методом добавок навеску руды массой m (г) растворили в смеси кислот, восстановили железо(III), добавили желатину и разбавили раствор до 200,0 мл. Аликвоту объемом 20,00 мл поместили в электролизер и измерили высоту h_1 полярографической волны при $E = -0,45$ В (НКЭ). При этих условиях ионы меди, цинка, кадмия не мешают определению свинца. После добавления в электролизер стандартного раствора $V_{ст}$ (мл) 0,0020 М $Pb(NO_3)_2$ получили высоту волны h_2 .

Рассчитать массовую долю (%) свинца в руде для следующих вариантов:

Вариант	1	2	3	4
m , г	1,000	2,266	2,268	3,073
h_1 , мм	22,0	25,0	26,5	28,5
$V_{ст}$, мл	10,00	5,00	5,00	2,00
h_2 , мм	42,0	35,0	36,5	32,5

10. Для определения кадмия в сплаве методом добавок навеску сплава массой m (г) растворили в смеси кислот и раствор разбавили до 250,0 мл. Аликвоту объемом 20,00 мл полярографировали и измерили высоту полярографической волны кадмия. Другие компоненты сплава в этих условиях не мешали определению кадмия. После добавления в электролизер стандартного раствора $V_{ст}$ (мл) 0,0300 М $CdSO_4$ высота волны увеличилась до h_2 .

Определить массовую долю (%) кадмия в сплаве для следующих вариантов:

Вариант	1	2	3	4
m , г	3,542	4,130	3,746	3,508
h_1 , мм	19,0	20,5	18,5	16,5
$V_{ст}$, мл	10,00	2,00	5,00	5,00
h_2 , мм	29,0	22,5	23,5	21,5

11. После соответствующей обработки навески биологического материала массой m (мг) получили 20,00 мл щелочного раствора, содержащего билирубин [$M(C_{33}H_{36}O_6N_4) = 584,67$ г/моль]. Измерили диффузионный ток I_{d1} катодного восстановления билирубина. В электролизер добавили 5,00 мл стандартного раствора билирубина с концентрацией $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л и измерили I_{d2} при тех же условиях.

Вычислить концентрацию (мг/г) билирубина в образцах биологических материалов:

Вариант	1	2	3
m , мг	20,0	15,0	35,0
I_{d1} , мкА	0,40	0,35	0,50
I_{d2} , мкА	0,93	0,88	1,03

12. Навеску биологического материала массой m (мг) подвергли гидролизу, к полученному гидролизату протеина добавили растворы хлорида кобальта, аммонийного буферного раствора и разбавили до 50,00 мл. Полярографическая волна этого раствора вызвана каталитическим выделением водорода на катоде в присутствии образующегося комплексного соединения кобальта(II) с цистином, содержащимся в гидролизате протеина. Измерили высоту каталитической волны I_{d1} при $E = -1,6$ В. К раствору добавили 5,00 мл стандартного раствора цистина [$M((HOOCCH(NH_2)CH_2S)_2 = 240,291$ г/моль)] с концентрацией $2,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Увеличение высоты каталитической волны при том же потенциале ΔI_d составило 7,20 мкА.

Вычислить концентрацию (мг/кг) цистина в следующих биологических материалах:

Вариант	Биологический материал	m , мг	I_{d1} , мкА
1	Шерсть	50,0	14,5
2	Альбумин крови	25,0	7,30
3	Белок	35,0	12,5
4	Мука	45,0	7,80
5	Гормоны	15,0	5,10
6	Волосы	15,0	4,20

13. Определить концентрацию (мг/л) цинка в исследуемом растворе, если при амперометрическом титровании 10,00 мл этого раствора раствором $K_4Fe(CN)_6$ с $T(K_4Fe(CN)_6/Zn) = 0,00244$ получили следующие результаты:

$V(K_4Fe(CN)_6)$, мл	I_d , мкА, для вариантов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,00	30,0	20,0	20,0	30,0	30,0	30,0	44,0	60,0	75,0	75,0
0,20	30,0	20,0	20,0	31,0	29,0	30,0	45,0	60,0	75,0	75,0
0,40	31,0	31,0	21,0	30,0	31,0	30,0	45,0	60,0	75,0	75,0
0,50	40,0	40,0	22,0	32,0	32,0	30,0	45,0	61,0	75,0	75,0
1,00	94,0	94,0	60,0	80,0	32,0	31,0	46,0	61,0	75,0	120
1,50	146	146	120	200	60,0	32,0	46,0	120	75,0	165
2,00	200	200	180	310	137	120	46,0	176	75,0	210
2,50	—	—	—	—	220	210	175	230	120	255
3,00	—	—	—	—	300	300	300	285	300	300

14. В ячейку для амперометрического титрования поместили 50,00 мл раствора, содержащего медь(II) и кальций, и титровали 0,0100 М ЭДТА при $E = -0,25$ В (НКЭ) в аммонийной буферной среде. При этих условиях восстанавливается только аммиачный комплекс меди(II). После достижения точки эквивалентности установили потенциал $E = 0,00$ В и продолжили титрование, измеряя диффузионный ток ЭДТА.

V (ЭДТА), мл	I_d , мкА, при $E = -0,25$ В для вариантов			V (ЭДТА), мл	I_d , мкА, при $E = 0,00$ В для вариантов		
	1	2	3		1	2	3
0,00	22,5	17,0	23,5	3,00	-0,50	-0,50	-0,50
0,50	16,0	11,0	17,7	3,50	-0,50	-0,50	-0,50
1,00	10,0	5,00	11,7	4,00	-0,50	-0,50	-0,50
1,50	3,75	0,50	5,75	4,50	-0,50	-2,25	-0,50
2,00	0,50	0,50	0,50	5,00	-0,50	-5,00	-2,00
2,50	0,50	0,50	0,50	5,50	-1,50	-7,50	-4,50
3,00	0,50	0,50	0,50	6,00	-3,75	-10,0	-6,75
				6,50	-5,75	-12,2	-9,25

Построить кривые титрования и рассчитать концентрацию (мг/л) меди и кальция в исследуемом растворе по данным, представленным в таблице.

15. Определить концентрацию (мг/л) никеля в исследуемом растворе, если при амперометрическом титровании 20,00 мл этого раствора спиртовым раствором диметилглиоксима (ДМГО) с $T(ДМГО/Ni) = 0,00203$ получили следующие результаты:

$V(ДМГО)$, мл	Диффузионный ток I_d , мкА, для вариантов				
	1	2	3	4	5
0,0	240	160	220	260	279
0,5	190	115	100	225	250
1,0	140	65	20	191	218
1,5	93	46	40	158	186
2,0	41	65	62	124	153
2,5	76	85	85	100	122
3,0	110	104	106	148	90
3,5	145	122	127	192	80
4,0	180	140	148	240	100

16. Определить концентрацию свинца (мг/л), если при амперометрическом титровании 10,00 мл этого раствора раствором Na_2SO_4 с $T(Na_2SO_4/Pb) = 0,00640$ получили следующие данные:

$V(Na_2SO_4)$, мл	Диффузионный ток I_d , мкА, для вариантов				
	1	2	3	4	5
0,0	215	151	260	105	308
0,5	163	106	198	72	240
1,0	113	57	137	40	172
1,5	60	31	75	30	102
2,0	40	31	43	30	42
2,5	39	30	42	29	42

ГЛАВА 20

Электрогравиметрический анализ (электролиз). Кулонометрия

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Сформулировать основные законы электролиза.
2. Что представляет собой выход по току и каким образом его учитывают в расчетах?
3. Указать особенности электролиза при постоянной силе тока. В каких случаях применяют этот метод?
4. Указать особенности электролиза при контролируемом потенциале. Какие задачи решаются с помощью этого метода?

5. Назвать основные узлы установок для электрогравиметрического анализа при постоянной силе тока и при контролируемом потенциале.

6. Какие металлы определяют путем осаждения на аноде?

7. Какое значение имеет среда (величина pH) при электрогравиметрических определениях?

8. Для каких целей при электролизе вводят в анализируемый раствор комплексообразующие вещества?

9. Какими способами можно сократить время электролиза?

10. Указать особенности и области применения: а) электролиза на ртутном катоде; б) внутреннего электролиза.

11. В чем сущность методов прямой кулонометрии и кулонометрического титрования?

12. Какие законы положены в основу кулонометрических определений?

13. Каковы особенности метода кулонометрии при контролируемом потенциале? Привести примеры аналитических определений.

14. Каковы особенности кулонометрического анализа при контролируемой силе тока? Привести примеры аналитических определений.

15. Назвать основные узлы установок потенциостатической кулонометрии и амперостатической кулонометрии.

16. Какими методами измеряют количество электричества в кулонометрии?

17. Описать устройство и принцип действия: а) медного гравиметрического кулонометра; б) серебряного титрационного кулонометра; в) газового кулонометра.

18. Привести принципиальную схему установки для кулонометрического титрования.

19. Назвать наиболее распространенные способы фиксации точки эквивалентности в кулонометрическом титровании.

20. Привести пример кулонометрического титрования с внешней генерацией титранта.

21. Какие электроды используют при кулонометрическом титровании для фиксирования точки эквивалентности, если для индикации применяется: а) амперометрический метод; б) потенциометрический метод; в) pH-метрия?

22. Привести примеры кулонометрического титрования: а) электрогенерированными окислителями; б) электрогенерированными восстановителями; в) с использованием реакций осаж-

дения и комплексообразования; г) с использованием реакций кислотно-основного взаимодействия.

23. Каким образом можно провести кулонометрическое титрование тех ионов металлов, которые в водном растворе не проявляют окислительно-восстановительных свойств (Al^{3+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} и др.)?

24. В чем сущность определения воды методом кулонометрического титрования?

25. Каковы особенности метода кулонометрического титрования в сравнении с другими методами титрования?

26. Какие из указанных металлов — Fe, Cu, Cr, Ag — будут выделяться на платиновом катоде, если в методе внутреннего электролиза в качестве анода используется свинцовая пластинка ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ = -0,126 \text{ В}$)?

27. Какой из электрохимических методов титрования позволяет исключить стандартизацию титранта: а) амперометрический; б) потенциометрический; в) кулонометрический; г) кондуктометрический?

28. Указать достоинства и недостатки кулонометрических методов анализа.

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. Навеску сплава массой 0,6578 г растворили и через полученный раствор в течение 20,0 мин пропускали ток силой 0,200 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Определить массовую долю (%) меди в сплаве, если выход по току составлял 80%.

Решение В соответствии с законом Фарадея

$$m_{\text{Cu}} = \frac{I \cdot \tau \cdot A_{\text{Cu}} \cdot \eta}{F \cdot n \cdot 100},$$

где m_{Cu} — количество выделенной меди, г; I — сила тока, А; τ — время электролиза, с; A_{Cu} — атомная масса меди; F — постоянная Фарадея; n — число электронов, участвующих в электрохимическом процессе; η — выход по току, %.

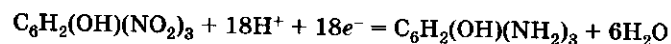
Массовая доля (%) меди в сплаве равна:

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot 100}{m_{\text{спла}}} = \frac{I \cdot \tau \cdot A_{\text{Cu}} \cdot \eta \cdot 100}{F \cdot n \cdot m_{\text{спла}}}.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{0,20 \cdot 20 \cdot 60 \cdot 63,55 \cdot 80}{96\,500 \cdot 2 \cdot 0,6578} = 9,5\%.$$

ПРИМЕР 2. Пикриновую кислоту полностью восстановили в кулонометрической ячейке по уравнению реакции



Количество затраченного электричества установили по количеству выделившегося в иодидном кулонометре иода, на титрование которого потребовалось 17,80 мл 0,02012 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить массу (мг) пикриновой кислоты ($M = 229,11$ г/моль) в растворе.

Решение. Поскольку $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(1/2 \text{I}_2) = n(1/18 \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3)$, то массу пикриновой кислоты вычисляем по формуле

$$m_{\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3} = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \cdot M(1/18 \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3);$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$m_{\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3} = \frac{17,80 \cdot 0,02012}{1000} \cdot \frac{229,11}{18} = 4,56 \text{ мг.}$$

ПРИМЕР 3. Раствор дихромата калия объемом 20,00 мл оттитровали ионами железа(II), генерируемыми при силе тока 0,350 А в течение 20 мин; конец реакции фиксировался фотометрически. Определить молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$).

Решение. Молярную концентрацию эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$) вычисляем по формуле

$$c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{I \tau 1000}{F V_n}.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,350 \cdot 20 \cdot 60}{96\,500} \cdot \frac{1000}{20,00} = 0,2176 \text{ моль/л.}$$

ЗАДАЧИ

1. Определить массовую долю (%) индифферентных примесей в образце медного купороса, если после растворения его навески массой m (г) в азотной кислоте и электролиза полученного раствора выделено на платиновом катоде m_{Cu} (г):

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,4556	0,5237	0,6274	0,5807
m_{Cu} , г	0,1145	0,1322	0,1586	0,1463

2. При электролизе раствора нитрата свинца на аноде выделилось m_{PbO_2} (г). Определить молярную концентрацию эквивалента $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$), если для анализа взяли V (мл) этого раствора:

Вариант	1	2	3	4
V , мл	20,00	25,00	40,00	10,00
$m(\text{PbO}_2)$, г	0,2506	0,1945	0,2136	0,1670

3. Навеску цветного сплава массой m (г) растворили и путем электролиза при постоянной силе тока I за время τ выделили полностью на катоде медь и на аноде свинец в виде PbO_2 .

Определить массовую долю (%) меди и свинца в сплаве, если выход по току составлял 100%:

Вариант	1	2	3	4
m , г	1,525	1,442	1,811	1,621
I , А	0,200	0,150	0,220	0,180
τ , мин	45,0	50,0	40,0	38,0

4. Определить время, теоретически необходимое для полного выделения на катоде кадмия из V (мл) раствора CdSO_4 указанной концентрации, если электролиз проводился при силе тока 0,100 А и выход по току составлял 100%:

Вариант	1	2	3	4
V , мл	20,00	40,00	50,00	25,00
$c(1/2 \text{CdSO}_4)$, моль/л ..	0,0622	0,0466	0,0435	0,0945

5. Из анализируемого раствора, содержащего ионы трехвалентного металла, в результате электролиза при силе тока 1,000 А за время τ было выделено на катоде m (г) металла:

Вариант	1	2	3
m , г	0,3772	0,6497	0,5047
τ , мин	35,0	15,0	20,0

Определить, какой металл был в растворе, если выход по току $\eta = 100\%$.

6. Навеску цинковой руды массой m (г) перевели в раствор и полностью выделили из него цинк путем электролиза при силе тока 1,000 А в течение времени τ .

Рассчитать массу выделившегося цинка (г) и массовую долю (%) ZnO в руде (выход по току составлял 100%):

Вариант	1	2	3	4
τ , мин	10,0	13,0	16,9	20,0
m , г	1,250	1,400	1,550	1,700

7. Навеску сплава m (г) обработали и получили сульфатно-аммиачный раствор, из которого электролизом при постоянной силе тока 0,5000 А полностью выделили на платиновом катоде никель за время τ . Рассчитать массовую долю (%) никеля в сплаве по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , г	1,0000	1,1000	1,2000	1,3500
τ , мин	12,0	10,0	8,0	14,0

8. В ячейку для электролиза налили 200,0 мл разбавленной азотной кислоты и опустили платиновый катод и серебряный анод. Сколько времени потребуется для электролитического растворения анода при силе тока 1,2 А, чтобы получить раствор нитрата серебра с заданным титром по хлору $[T(\text{AgNO}_3/\text{Cl})]$? (Выход по току составлял 100%):

Вариант	1	2	3	4
$T(\text{AgNO}_3/\text{Cl})$, г/мл ...	0,001775	0,002215	0,003064	0,001582

9. Электролизом раствора ZnSO_4 осаждено на катоде за время τ 0,1200 г цинка. Какую силу тока поддерживали при электролизе, если выход по току составил 90%:

Вариант	1	2	3
τ , с	786	1310	1965

10. Для получения амальгамы кадмия через раствор CdSO_4 пропускали ток силой I (А) в течение 5 мин. Рассчитать массовую долю (%) кадмия в амальгаме, если для ее получения было взято в качестве катода m (г) ртути:

Вариант	1	2	3	4
I , А	0,5	0,7	0,8	1,0
m , г	10,0	12,0	13,0	11,0

11. Из стандартного раствора AgNO_3 выделили половину серебра электролизом в течение времени τ при силе тока I . Сколько минут необходимо для выделения на катоде 99,0% серебра, если электролиз с самого начала вести при силе тока 4,0 А?

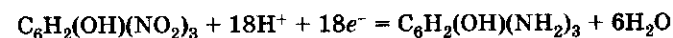
Вариант	1	2	3	4
τ , мин	10,0	15,0	20,0	25,0
I , А	2,5	2,8	3,0	3,3

12*. Навеску руды массой m (г) растворили и восстановили железо до Fe^{2+} , а затем в кулонометрической ячейке количественно окислили его на платиновом аноде при контролируемом потенциале. Количество затраченного электричества определили кулонометром, состоящим из платинового анода, который погружен в раствор KI. На титрование иода, выделившегося при прохождении тока, потребовалось V (мл) 0,0500 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Вычислить массовую долю (%) железа в руде по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,7905	0,5710	0,5886	0,4324
V , мл	22,30	20,45	18,75	19,50

13. Пикриновую кислоту полностью восстановили в кулонометрической ячейке по уравнению реакции



Количество затраченного электричества установили по количеству выделившегося в иодидном кулонометре иода, на титрование которого потребовалось V (мл) 0,0200 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Определить массу (мг) пикриновой кислоты в растворе по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
V , мл	16,50	18,70	21,15	23,35

14. Для титрования иодид-ионов использовали ионы MnO_4^- , которые генерировались в анодном пространстве кулонометрической ячейки в сернокислой среде. Точку эквивалентности установили потенциометрически.

Вычислить массу (мг) иодида в растворе, если титрование продолжалось τ (с) при постоянной силе тока I (мА).

Вариант	1	2	3	4
τ , с	272	240	225	308
I , мА	18,0	16,0	14,0	20,0

15. Раствор дихромата калия объемом V (мл) оттитровали ионами железа(II), генерируемыми при силе тока I (А) в течение времени τ (мин); конец реакции фиксировался по фотометрическим измерениям:

* В задачах 12—26 выход по току принят равным 100%.

Вариант	1	2	3	4
V , мл	20,00	25,00	30,00	40,00
I , А	0,200	0,250	0,250	0,300
τ , мин	15,0	20,0	35,0	33,0

Определить молярную концентрацию эквивалента $K_2Cr_2O_7$ ($f_{эkv} = 1/6$).

16. Навеску сурьмы массой m (г) перевели в раствор и содержащийся в качестве примеси алюминий выделили в виде оксихинолината. После промывания и растворения осадка в хлороводородной кислоте провели кулонометрическое титрование оксихинолина бромом, генерируемым из KBr при постоянной силе тока 8,5 мА. Точка эквивалентности, найденная биамперометрически, соответствовала времени электролиза τ .

Рассчитать массовую долю (%) алюминия в сурьме по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,5000	0,5346	0,7015	0,6712
τ , с	114	102	92	176

17. Навеску алюминия массой m (г) растворили и содержащиеся в виде примеси ионы Fe^{3+} оттитровывали ионами Sn^{2+} , получаемыми при постоянной силе тока 4,0 мА. Точка эквивалентности фиксировалась потенциометрическим методом, время электролиза τ определялось хронометром.

Определить массовую долю (%) железа в алюминии по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , г	1,000	1,224	1,513	1,358
τ , с	100	80	60	176

18. Кальций в растворе оттитровывали ионами этилендиаминтетраацетата, которые генерировались в кулонометрической ячейке из соответствующего ртутного комплекса. Конец реакции установили потенциометрически.

Вычислить массу (мкг) кальция в растворе, если титрование велось при силе тока I (мА) в течение времени τ (с) (в генерировании 1 моль ЭДТА участвуют два электрона):

Вариант	1	2	3	4
I , мА	3,0	4,0	5,0	6,0
τ , с	65	80	100	120

19. Раствор 8-оксихинолина титровали бромом, генерируемым из KBr в присутствии H_2SO_4 при постоянной силе тока I . Конец реакции определили биамперометрически.

Определить массу (мг) 8-оксихинолина, если время электролиза составило τ , а для окисления 1 моль оксихинолина требуется 2 моль Br_2 :

Вариант	1	2	3	4
I , мА	6,0	5,0	7,0	8,0
τ , с	75	68	112	125

20. Пиридин в растворе определили кулонометрическим титрованием с помощью ионов H^+ , образующихся при электролизе воды. Окончание реакции установили потенциометрически.

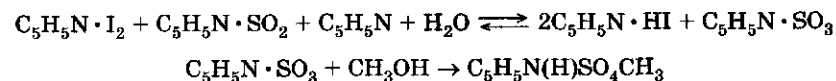
Определить массу (мг) пиридина, если электролиз проходил при силе тока I (мА) в течение времени τ (мин) по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
I , мА	50,0	100,0	125,0	75,0
τ , мин	10,0	12,0	6,5	4,0

21. В анодную камеру кулонометрической ячейки ввели раствор SO_2 в пиридине и раствор KI в метаноле. Установив силу тока генерационной цепи I (мА), провели генерирование иода из KI до достижения заданного значения тока в индикационной цепи. Затем внесли в ячейку пробу органического растворителя массой m (г), включили секундомер и провели титрование воды до получения такого же значения индикаторного тока, измерив время τ (мин):

Вариант	1	2	3	4	5
Вещество	CH_3COOH	C_2H_5OH	C_6H_6	CCl_4	$(CH_3)_2NCOH$
m , г	0,8021	0,4608	0,5106	0,3300	0,3020
I , мА	50,0	75,0	40,0	35,0	80,0
τ , мин	2,0	4,5	2,5	4,0	5,0

Вычислить массовую долю (%) воды в органическом растворителе, если на 1 моль воды при взаимодействии с получаемым при генерировании реактивом Фипера (SO_2 , I_2 , C_5H_5N) приходится два электрона:



22. Уксусную кислоту в ацетонитриле титровали кулонометрически с помощью OH^- -ионов, образующихся при электролизе воды в катодном пространстве. Точку эквивалентности установили потенциометрически.

Вычислить молярную концентрацию CH_3COOH , если при силе тока 25,0 мА время электролиза составило τ (с) и объемы V (мл) исследованных растворов:

Вариант	1	2	3	4
τ , с	107	92	85	75
V , мл	40,0	50,0	60,0	80,0

23. Пробу сточной воды объемом V (мл), содержащей фенол, оттитровали бромом, генерируемым из KBr по уравнению реакции



Рассчитать концентрацию (мкг/мл) фенола в сточной воде, если электролиз длился в течение времени τ при силе тока 0,035 А, по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
V , мл	100,0	50,00	200,0	250,0
τ	4 мин 35 с	2 мин 42 с	7 мин 4 с	6 мин 16 с

24. Таблетку витамина С растворили в воде и объем раствора довели до V (мл). Аликвотную часть объемом 10,00 мл поместили в кулонометрическую ячейку, добавили раствор KBr и провели титрование аскорбиновой кислоты генерируемым бромом при 80,0 мА в течение времени τ . Какая масса аскорбиновой кислоты содержалась в таблетке, если на окисление 1 моль кислоты ($M = 176,13$ г/моль) до дегидроаскорбиновой кислоты затрачивается 1 моль Br_2 ?

Вариант	1	2	3	4
V , мл	200,0	100,0	250,0	500,0
τ , мин	5,72	9,08	4,55	1,84

25. Цианид натрия в объеме V (мл) определили титрованием электрогенерированными ионами водорода в присутствии метилового оранжевого. Окраска индикатора изменилась через время τ при силе тока 45 мА. Рассчитать концентрацию (г/л) NaCN по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
τ ,	5 мин 12 с	3 мин 5 с	9 мин 25 с	6 мин 24 с
V , мл	20,0	10,0	25,0	15,0

26. Титрование раствора, содержащего уран(IV), провели кулонометрическим методом с помощью ионов церия(IV), которые генерировали в сернокислом растворе при постоянной силе тока 5,0 мА. Точку эквивалентности определили амперометрически, при этом время электролиза τ составило:

Вариант	1	2	3	4
τ , с	102	120	140	180

Какая масса урана содержалась в растворе?

ГЛАВА 21 Хроматография

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

- В чем сущность методов хроматографии?
- В чем сущность хроматографического разделения по методу: а) газодсорбционной хроматографии; б) газожидкостной хроматографии; в) распределительной жидкостной хроматографии; г) осадочной хроматографии; д) тонкослойной хроматографии; е) ионообменной хроматографии?
- Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии?
- Какие требования предъявляются к адсорбентам и растворителям? Назовите наиболее распространенные растворители и адсорбенты в жидкостной хроматографии.
- Какие способы применяют для определения эффективности хроматографических разделений?
- Каковы области применения, достоинства и недостатки методов газовой хроматографии?
- Какие устройства используют в качестве дозаторов?
- Что представляют собой: а) дифференциальные детекторы; б) интегральные детекторы?
- Каков принцип работы дифференциальных детекторов: а) катарометра; б) термохимического; в) ионизационного (или пламенно-ионизационного); г) селективного (термоионного)?
- Какие требования предъявляются к жидкой фазе в газожидкостной хроматографии? Какие вещества используют в качестве жидкой фазы, в качестве твердого носителя?
- В чем сущность капиллярной газожидкостной хроматографии?

12. Дать определения следующих понятий: а) высота хроматографического пика; б) ширина хроматографического пика; в) приведенный удерживаемый объем; г) общий удерживаемый объем.

13. Что такое коэффициент селективности работы колонки? Каково условие количественного разделения двух компонентов смеси?

14. Коэффициент распределения K для вещества А в данной хроматографической колонке больше, чем для вещества В. Какое вещество выйдет из колонки первым?

15. В чем сущность качественного хроматографического анализа по величине удерживаемого объема?

16. В чем сущность методов количественного анализа: а) абсолютной калибровки; б) внутренней нормализации (нормировки); в) внутреннего стандарта?

17. В чем сущность ионообменной хроматографии?

18. Как определяют: а) статическую обменную емкость ионита; б) динамическую емкость ионита?

19. Коэффициенты распределения ионов на катионите КУ-2 из 5 М CH_3COOH составляют: Zn^{2+} — 3,3; Co^{2+} — 4,5; Fe^{3+} — 3; In^{3+} — 3; Ga^{3+} — 3,3; Pb^{2+} — 5; Bi^{3+} — 2. Какие из ионов могут быть выделены в отдельные фракции в результате пропускания через катионит следующих смесей: а) Bi^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} ; б) Zn^{2+} , Ga^{3+} , Co^{2+} ; в) Fe^{3+} , In^{3+} , Pb^{2+} ?

20. В чем сущность распределительной хроматографии на бумаге? Дать определение R_f .

21. Как выполняют качественный анализ методом распределительной жидкостной хроматографии на бумаге: а) смеси катионов; б) смеси органических соединений (аминокислот)?

22. Значения R_f при хроматографическом разделении ионов на бумаге в среде бутанола, насыщенного 2 М HCl , составляют: Cd — 0,6; Zn — 0,6; Bi — 0,5; Al — 0,1; Co — 0,1, Ca — 0,0. Какие из ионов не могут быть четко идентифицированы из смеси: а) Zn , Al , Co ; б) Cd , Zn , Co ; в) Bi , Al , Ca ?

23. Как выполняют количественный анализ методом распределительной жидкостной хроматографии на бумаге?

24. Каковы области применения, достоинства и недостатки а) тонкослойной хроматографии; б) осадочной хроматографии; в) ионообменной хроматографии?

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. Определить массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компонент смеси	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
S , мм ²	175	203	182	35
k	0,68	0,68	0,69	0,85

Решение. Расчеты проводим по методу внутренней нормализации, согласно которому

$$\omega_i = \frac{S_i k_i}{\sum_i S_i k_i} 100\%,$$

где ω_i — массовая доля i -го компонента в смеси, %; S_i — площадь пика i -компонента; k_i — поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора хроматографа к i -му компоненту.

Найдем приведенную суммарную площадь пиков:

$$\sum_i^n S_i k_i = 175 \cdot 0,68 + 203 \cdot 0,68 + 182 \cdot 0,69 + 35 \cdot 0,85 = 412,4.$$

Отсюда массовая доля (%) пропана равна

$$\omega(\text{пропана}) = \frac{175 \cdot 0,68}{412,4} 100\% = 28,6\%.$$

Аналогично находим массовые доли ω (%) остальных компонентов смеси: ω (бутана) = 33,46%, ω (пентана) = 30,46%, ω (циклогексана) = 7,22%.

При выполнении анализа по методу внутреннего стандарта расчет проводят по формуле

$$\omega = \frac{S_i k_i}{S_{\text{ст}} k_{\text{ст}}} R 100\%,$$

где $S_{\text{ст}}$ — площадь пика вещества, введенного в качестве внутреннего стандарта; $k_{\text{ст}}$ — его поправочный коэффициент; R — отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

ПРИМЕР 2. Ширина основания хроматографического пика (μ) метанола составляет 16 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика метанола (l) составляет 8 см. Вычислить число теоретических тарелок данной колонки.

Решение. Число теоретических тарелок вычисляем во формуле

$$n = 16 \left(\frac{l}{\mu} \right)^2,$$

где l — расстояние удерживания вещества в единицах длины диаграммной ленты; μ — ширина основания хроматографического пика.

Подставляем числовые значения и получаем:

$$n = 16 \left(\frac{80}{16} \right)^2 = 400.$$

ПРИМЕР 3. Через колонку, содержащую 5,0 г катионита, пропустили 250,0 мл 0,050 М ZnSO_4 . Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50,0 мл, в каждой порции определяли содержание ионов цинка и получили следующие значения концентрации (моль/л): 1 — 0,008; 2 — 0,029; 3 — 0,038; 4 — 0,050; 5 — 0,050.

Определить полную динамическую емкость (ммоль/г) катионита.

Решение Вычисляем количество эквивалента Zn^{2+} , поглощенное катионитом из каждой порции раствора, принимая молярную массу эквивалента равной M ($1/2\text{Zn}^{2+}$):

$$1. \frac{(0,050 - 0,008) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 4,20 \text{ ммоль } (1/2\text{Zn}^{2+});$$

$$2. \frac{(0,050 - 0,029) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 2,10 \text{ ммоль } (1/2\text{Zn}^{2+});$$

$$3. \frac{(0,050 - 0,038) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 1,20 \text{ ммоль } (1/2\text{Zn}^{2+});$$

$$4. 5,0 \text{ ммоль } (1/2\text{Zn}^{2+}).$$

Всего в пяти порциях раствора поглощено:

$$4,20 + 2,10 + 1,20 = 7,50 \text{ ммоль } (1/2\text{Zn}^{2+}).$$

Отсюда динамическая емкость катионита для ионов цинка равна:

$$k = \frac{7,50}{5} = 1,50 \text{ ммоль } (1/2\text{Zn}^{2+})/\text{г}.$$

ЗАДАЧИ

1. Ширина основания хроматографического пика этанола составляет 20 мм. Число теоретических тарелок для этанола на данной колонке равно 2000. Скорость движения диаграммной ленты самописца 1200 мм/ч. Вычислить время удерживания этанола.

2. Ширина основания хроматографического пика азота составляет 12 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика азота составляет 14 см. Вычислить число теоретических тарелок в данной колонке.

3. Рассчитать массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Вариант	Газ	S , мм ²	k
1	Этанол	3524	0,64
	Метанол	13	0,58
2	Метан	207	1,23
	Этан	4	1,15
3	Динитробензол	305	1,22
	Нитробензол	12	1,07
4	Этилацетат	305	0,79
	Этанол	12	0,64

4. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные:

m , мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
h , мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 г исследуемого раствора получен пик высотой 57 мм. Вычислить массовую долю (%) этилового спирта.

5. Для определения углеродсодержащих примесей в сере навеску серы массой m (г) обработали кислородом при 800 °С, полученную CO_2 пропустили через хроматографическую колонку и определили площадь пика S_x на хроматограмме.

На основе результатов анализа стандартных растворов рассчитали градуировочный коэффициент $K_{\text{CO}_2} = 1,01 \cdot 10^6$ моль/мм².

Определить массовую долю (%) углерода в сере по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m , г	10,0	5,0	1,0
S_x , мм ²	866	4660	82,5

6. При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика $S_{\text{фурфурола}}$ сравнивали с площадью пика α -ксилола $S_{\text{ксилола}}$, который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, и исследуемого образца получили следующие результаты:

Вариант	Стандартный образец		Исследуемый образец	
	$S_{\text{фурфурола}}$, мм ²	$S_{\text{ксилола}}$, мм ²	$S_{\text{фурфурола}}$, мм ²	$S_{\text{ксилола}}$, мм ²
1	11	25	18,5	22
2	15	28	19,5	24
3	21	35	25	32

Принять k равным единице для обоих компонентов. Определить массовую долю (%) фурфурола в исследуемом образце.

7. Рассчитать массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Вариант 1			Вариант 2			Вариант 3		
Газ	S , мм ²	k	Газ	S , мм ²	k	Газ	S , мм ²	k
Бензол	20,6	0,78	о Ксилол	16,7	0,84	Бензол	85	1,0
Толуол	22,9	0,79	м-Ксилол	20,3	0,81	Гексан	27	1,1
Этилбензол	30,5	0,82	п Ксилол	8,5	0,81	Пропилен	34	1,1
Кумол	16,7	0,84	Этилбензол	30,4	0,82	Этанол	11	1,8

8. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта.

Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Вариант	Взято		$S_{\text{толуола}}^*$, мм ²	k	$S_{\text{этилбензола}}^*$, мм ²	k
	$m_{\text{толуола}}^*$, г	$m_{\text{этилбензола}}^*$, г				
1	12,75	1,25	307	1,01	352	1,02
2	15,26	1,09	108	0,79	158	0,82
3	25,16	1,28	80	0,79	109	0,82

9. Цис-1,2-дихлорэтилен в винилиденхлориде определили методом газовой хроматографии, используя толуол в качестве внутреннего стандарта, и получили следующие данные для градировочного графика:

S_x/S_r	0,72	0,90	1,08	1,28
$\omega, \%$	0,5	1,0	1,5	2,0

Рассчитать массовую долю (%) цис-1,2-дихлорэтлена в исследуемом образце по следующим данным о пиках определяемого и стандартного вещества (принять $k = 1$):

Вариант	Пик цис 1,2-дихлорэтилен		Пик толуола	
	основание	высота	основание	высота
1	18	35	15	52
2	14	42	18	45
3	12	60	15	50

10. К V (мл) 0,05 н. $M(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) прибавили m (г) катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до c' .

Определить статическую обменную емкость (ммоль/г) катиона, принимая молярную массу эквивалента M ($1/2 M^{2+}$):

Вариант	V , мл	M^{2+}	m , г	c' , моль/л
1	50	Cd	3	0,003
2	75	Ni	5	0,008
3	100	Zn	10	0,006

11. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную m (г) катионита, пропустили V (мл) раствора CoSO_4 с концентрацией $c_{\text{нач}}$. Полная динамическая емкость в условиях разделения равна 1,6 ммоль/г [молярная масса эквивалента равна $M(1/2 \text{Co}^{2+})$]. Получили следующие данные:

Вариант	1	2	3
V , мл	200	250	500
m , г	5,0	5,0	10,0
$c_{\text{нач}}$, моль/л	0,050	0,050	0,100

12. Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250,0 мл 0,08 М CuSO_4 . Выходящие из колонки порции раствора по 50,0 мл титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия ($f_{\text{экв}} = 1$) и получили следующие результаты:

Порция раствора	1	2	3	4	5
Расход тиосульфата на титрование, мл	0	12,00	25,00	39,20	39,20

Вычислить динамическую емкость (ммоль/г) катионита по меди, если молярная масса эквивалента составляет $M(1/2 \text{Cu}^{2+})$.

13. Для определения концентрации электролита 10,00 мл раствора поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, довели водой до метки; 10,00 мл раствора пропустили через колонку с катионитом в H^+ -форме. Элюат и промывные воды собрали в стакан и оттитровали потенциометрически на автотитраторе 0,1000 М раствором NaOH , затратив V (мл) раствора титранта.

Рассчитать концентрацию электролита (г/л) по следующим данным:

Электролит	KNO_3	NaNO_3	CuSO_4	NiSO_4
$V(\text{NaOH})$, мл	1,98	2,15	1,67	0,89

14. Для определения SO_3 в цементе навеску цемента массой m (г) растворили, отфильтровали и раствор пропустили через хроматографическую колонку, содержащую катионит в H^+ -форме. Элюат и промывные воды собрали в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, довели водой до метки. 25,00 мл полученного раствора оттитровали потенциометрически на автотитраторе 0,1000 М раствором NaOH и получили следующие результаты:

Вариант	1	2	3
m , г	1,000	0,8500	1,0075
$V(\text{NaOH})$, мл	1,56	1,05	0,98

Определить массовую долю (%) SO_3 в цементе.

15. Для определения содержания Cu(II) в присутствии Fe(III) медь предварительно отделили на катионите в H^+ -форме. В хроматографическую колонку внесли 5,00 мл исследуемого раствора. Для извлечения меди промыли колонку 0,5 М раствором HCl и поместили раствор в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. Отобрали 25,00 мл полученного раствора и внесли в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, добавили 15 мл 25%-го NH_3 , довели водой до метки и измерили оптическую плотность.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 мл CuSO_4 [$T(\text{Cu}) = 1 \cdot 10^{-3}$ г/мл], добавили 15 мл 25%-го NH_3 , довели водой до метки и измерили оптическую плотность стандартных растворов:

V , мл	2,0	5,0	10,0	15,0
$A_{\text{ст}}$	0,05	0,15	0,30	0,45

Определить концентрацию (мг/мл) меди в анализируемом растворе для следующих вариантов: 1) $A_x = 0,36$; 2) $A_x = 0,27$; 3) $A_x = 0,12$.

16. Разбавленный раствор меди концентрировали, пропуская 250,0 мл этого раствора через хроматографическую колонку с катионитом в H^+ -форме, промыли колонку хлороводородной кислотой и раствор довели до метки водой в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Отобрали 20,00 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, добавили 15 мл 25%-го NH_3 , довели до метки водой и измерили оптическую плотность $A_x = 0,48$ при $\lambda = 590$ нм и $l = 2$ см.

При тех же условиях измерили оптическую плотность $A_{\text{ст}}$ стандартного раствора, содержащего 2 мг/мл Cu, поместили 10,00 мл

раствора в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, добавили 15 мл 25%-го NH_3 , довели до метки водой и получили $A_{\text{ст}} = 0,56$.

Определить массу меди в исследуемом растворе.

17. При определении адипиновой кислоты в продукте гидрокарбоксилирования бутадиена методом бумажной хроматографии полученные пятна, проявленные метиловым красным, вырезали, высушили и взвесили. Для стандартных смесей с различным содержанием адипиновой кислоты получили данные:

Масса кислоты, мг	5	10	15	20
Масса бумаги с пятном, мг	61	106	146	186

Навеску анализируемого образца m_1 (мг) растворили в V (мл) воды и порции полученного раствора по 0,05 мл хроматографировали. Масса полученных пятен составила m_2 (мг).

Определить массовую долю (%) адипиновой кислоты в анализируемом продукте по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m_1 , мг	100	150	200
V , мл	10	20	25
m_2 , мг	85	107	165

18. Навеску природного продукта массой m (г) растворили в V (мл) спирта и 0,05 мл раствора нанесли на бумагу. После хроматографического разделения полученные пятна уридилловой кислоты, рибозо-1,5-дифосфата и адениловой кислоты вырезали, сплавляли с KOH и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; после растворения плава определили фосфор фотометрически, получив значения оптической плотности $A_{\text{урид}}$, $A_{\text{риб}}$ и $A_{\text{аденил}}$ соответственно; из стандартного раствора фосфата, содержащего 20 мкгР/мл, приготовили раствор с оптической плотностью $A_{\text{ст}}$.

Определить массовую долю (%) этих производных в природном продукте.

Вариант	m , г	V , мл	$A_{\text{урид}}$	$A_{\text{риб}}$	$A_{\text{аденил}}$	$A_{\text{ст}}$
1	0,560	50	0,350	0,520	0,120	0,730
2	0,780	100	0,450	0,630	0,180	0,850
3	1,050	100	0,580	0,790	0,230	0,950

19. Для хроматографического определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили три стандартных раствора. Навеску $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой m (г) растворили в мерной колбе вместимостью 50,0 мл. Для построения

градуировочного графика 5,00; 10,00 и 20,00 мл полученного раствора разбавили водой до 50,0 мл. Анализируемый раствор, содержащий никель, также разбавили водой до 50,0 мл и измерили высоту пиков, образовавшихся при хроматографировании:

Вариант	m, г	Высота пиков, мм			
		h_1	h_2	h_3	h_x
1	0,2780	28,5	42,3	70,0	47,5
2	0,2200	22,5	39,0	71,5	65,0
3	0,3720	38,0	50,0	76,0	59,0
4	0,1950	20,0	35,0	65,0	53,0
5	0,2284	23,5	31,5	47,2	37,5
6	0,2480	25,5	37,5	61,3	49,0

Определить массу (мг) никеля в исследуемом растворе.

20. Для определения содержания красителя кислотного фиолетового в чернилах «Радуга» приготовили стандартные растворы: в мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили 0,50; 1,00; 2,00 и 3,00 мл стандартного раствора красителя ($T = 0,0003$), довели до метки дистиллированной водой, измерили оптическую плотность и получили следующие данные:

V, мл	0,5	1,0	2,0	3,0
A	0,07	0,12	0,23	0,35

Пробу анализируемого раствора чернил объемом 0,004 мл поместили на хроматографическую бумагу. После разделения на красный и фиолетовый компоненты зону красителя кислотного фиолетового вырезали, экстрагировали, разбавили в мерной колбе вместимостью 50,0 мл и измерили оптическую плотность полученного раствора. Определить концентрацию (мг/мл) красителя в исследуемом растворе по следующим данным: 1) 0,28; 2) 0,11; 3) 0,19.

ГЛАВА 22

Математическая обработка результатов анализа

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Какими причинами вызываются систематические и случайные ошибки анализа, грубые ошибки?
2. Как вычислить стандартное отклонение среднего результата?

3. Что характеризует коэффициент Стьюдента $t_{\alpha, f}$? От каких факторов зависит величина t коэффициента?

4. Чему равна статистическая надежность α для серийных анализов?

5. Чему равен доверительный интервал и что он характеризует?

6. Как используется доверительный интервал для обнаружения систематической ошибки метода?

7. Как используется t критерий для проверки значимости различия двух средних значений $\bar{X}$ и μ ?

8. Как с помощью критерия t устанавливают число параллельных измерений, необходимое для получения среднего результата с заданной точностью ϵ_{α} ?

9. Какие методы обнаружения грубых ошибок (промахов) используются в математической статистике?

10. Что такое Q -критерий и от каких факторов он зависит?

11. Чем характеризуется случайная погрешность анализа?

12. Как используется доверительный интервал для обнаружения систематической погрешности?

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. При определении содержания свинца в сплаве были получены следующие результаты (%): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,49. Оценить наличие грубых ошибок, рассчитать среднее арифметическое значение и его доверительный интервал.

Решение Наличие грубых ошибок оцениваем по Q критерию. Располагаем экспериментальные данные в порядке возрастания величин: 14,25; 14,40; 14,43; 14,44; 14,45; 14,49; 14,50; 14,52; 14,54; 14,58.

Предполагаем, что значения 14,25 и 14,58 являются результатами грубой ошибки.

Рассчитываем критерий Q для этих величин по формуле

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R},$$

где R — размах варьирования, $R = x_{\max} - x_{\min}$ — разница между двумя крайними значениями в ряду величин x_i (расположенных в порядке возрастания); x_1 — подозрительно выделяющееся значение; x_2 — соседнее с ним значение.

$$Q_1 = (14,40 - 14,25)/(14,58 - 14,25) = 0,45;$$

$$Q_2 = (14,58 - 14,54)/(14,58 - 14,25) = 0,12.$$

Для $\alpha = 0,95$ и $n = 10$ табличное значение $Q = 0,42$. $Q_1 > 0,42$, поэтому значение $x_1 = 14,25$ считаем недостоверным и исключаем из числа статистически обрабатываемых величин.

В измерении $x_{10} = 14,58$ грубая ошибка отсутствует, так как $Q_2 < 0,42$.

Вычисляем среднее арифметическое значение из 9 определений по формуле

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n},$$

где $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n$ — результаты измерений величины, истинное значение которой равно μ (генеральное среднее).

$$\bar{X} = (14,40 + 14,43 + 14,44 + 14,45 + 14,49 + 14,50 + 14,52 + 14,54 + 14,58)/9 = 14,48.$$

Находим стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n-1}},$$

где $(x_i - \bar{X})$ — единичное отклонение, т. е. отклонение отдельного измерения от среднего арифметического; $n-1 = f$ — число степеней свободы.

$$S = \sqrt{\frac{0,08^2 + 0,05^2 + 0,04^2 + 0,03^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,04^2 + 0,06^2 + 0,10^2}{9-1}} = 5,82 \cdot 10^{-2}.$$

Стандартное отклонение среднего результата равно:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}};$$

$$S_{\bar{X}} = 5,82 \cdot 10^{-2} / \sqrt{9} = 1,94 \cdot 10^{-2}.$$

Вычисляем доверительный интервал, принимая по приложению 1 $t_{\alpha, f} = 2,31$ ($\alpha = 0,95$); $f = 9 - 1 = 8$;

$$\varepsilon_{\alpha} = t_{\alpha, f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} = t_{\alpha, f} \cdot S_{\bar{X}}; \quad \varepsilon_{\alpha} = 2,31 \cdot 1,94 \cdot 10^{-2} = 4,48 \cdot 10^{-2}.$$

Оцениваем еще раз наличие грубых ошибок по критерию $3S$:

$$3S = 3 \cdot 5,82 \cdot 10^{-2} = 0,17.$$

Сравнивая величины $(x_i - \bar{X})$ и $3S = 0,17$, видим, что ни одно из отклонений от среднего не выходит за пределы $3S$. Следовательно, величины x_i не содержат грубых ошибок.

Среднее значение результата анализа свинца при $\alpha = 0,95$ определяется доверительным интервалом

$$\bar{X} \pm t_{\alpha, f} \cdot S_{\bar{X}} = \bar{X} \pm \varepsilon_{\alpha},$$

т. е. $14,48 \pm 0,04\% \text{ Pb}$. Результат определения должен быть числом с двумя значащими цифрами после запятой, так как это соответствует полученной точности анализа.

ПРИМЕР 2. Вычислить стандартное отклонение единичного определения никеля в четырех пробах стали с различным содержанием Ni, если получены следующие результаты анализа, %: 1) 1,22; 1,18, 1,22; 1,21; 2) 2,01; 1,98; 2,02; 1,99; 3) 3,25; 3,23; 3,22; 3,26; 4) 4,49; 4,47; 4,50; 4,46. Рассчитать коэффициенты вариации для каждого образца.

Решение. Находим среднее значение содержания Ni в каждой пробе по формуле

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n},$$

$$1) \bar{X} = (1,22 + 1,18 + 1,22 + 1,21)/4 = 1,21;$$

$$2) \bar{X} = (2,01 + 1,98 + 2,02 + 1,99)/4 = 2,00;$$

$$3) \bar{X} = (3,25 + 3,23 + 3,22 + 3,26)/4 = 3,24;$$

$$4) \bar{X} = (4,49 + 4,47 + 4,50 + 4,46)/4 = 4,48.$$

Рассчитываем для каждой пробы $\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2$:

$$1) 0,01^2 + 0,03^2 + 0,01^2 + 0,00^2 = 11 \cdot 10^{-4};$$

$$2) 0,01^2 + 0,02^2 + 0,02^2 + 0,01^2 = 10 \cdot 10^{-4};$$

$$3) 0,01^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,02^2 = 10 \cdot 10^{-4};$$

$$4) 0,01^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,02^2 = 10 \cdot 10^{-4}.$$

Рассчитываем стандартное отклонение единичного определения по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{j=m} \sum_{i=1}^{i=n} (x_{ji} - \bar{X}_j)^2}{n-m}},$$

где S — общее стандартное отклонение.

$$S = \sqrt{(11 \cdot 10^{-4} + 10 \cdot 10^{-4} + 10 \cdot 10^{-4} + 10 \cdot 10^{-4}) / (4 \cdot 4 - 4)} = 1,848 \cdot 10^{-2};$$

$$S = 0,019.$$

Вычисляем коэффициент вариации по формуле

$$V = \frac{S}{\bar{X}} 100.$$

- 1) $V = 0,019 \cdot 100 / 1,21 = 1,57\%$;
- 2) $V = 0,019 \cdot 100 / 2,00 = 0,95\%$;
- 3) $V = 0,019 \cdot 100 / 3,24 = 0,59\%$;
- 4) $V = 0,019 \cdot 100 / 4,48 = 0,42\%$.

ПРИМЕР 3. При анализе стандартного образца, содержащего 1,47% Ag, были получены следующие результаты (%): 1,31; 1,45; 1,42; 1,32; 1,30. Определить S , $\varepsilon_{0,95}$ и сделать выводы о возможности систематической ошибки в использованном методе определения серебра.

Решение. Находим среднее арифметическое значение:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n};$$

$$\bar{X} = (1,31 + 1,45 + 1,42 + 1,32 + 1,30) / 5 = 1,36.$$

Вычисляем стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n - 1}};$$

$$S = \sqrt{[(0,05)^2 + (0,09)^2 + (0,06)^2 + (0,04)^2 + (0,06)^2] / (5 - 1)} = 6,96 \cdot 10^{-2}.$$

Рассчитываем доверительный интервал значения $\bar{X}$:

$$\bar{X} \pm t_{\alpha, f} \cdot S_{\bar{X}} = \bar{X} \pm \varepsilon_{\alpha},$$

$$\bar{X} \pm t_{\alpha, f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} = 1,36 \pm 2,78 \cdot 6,96 \cdot 10^{-2} / \sqrt{5} = 1,36 \pm 0,09.$$

$t_{\alpha, f} = 2,78$ принимаем по табл. 1 для $\alpha = 0,95$ и $f = 5 - 1 = 4$.

Истинное значение содержания серебра не попадает в доверительный интервал. Следовательно, этот метод определения серебра имеет систематическую ошибку.

ПРИМЕР 4. Определить, существует ли значимое различие между выборочной средней величиной при определении массовой доли (%) серы в каменном угле: 2,10; 2,12; 2,13; 2,15; 2,15 и средней генеральной совокупности (для $n = 80$) $\mu = 2,15\%$.

Решение. Вычисляем среднее выборочное значение по формуле

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n};$$

$$\bar{X} = (2,10 + 2,12 + 2,13 + 2,15 + 2,15) / 5 = 2,13.$$

Рассчитываем стандартное отклонение отдельного определения:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n - 1}};$$

$$S = \sqrt{(0,03^2 + 0,01^2 + 0,00^2 + 0,02^2 + 0,02^2) / (5 - 1)} = 2,12 \cdot 10^{-2}.$$

Находим значение t :

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu| \sqrt{n}}{S}; \quad t = (2,15 - 2,13) \sqrt{5} / (2,12 \cdot 10^{-2}) = 2,11.$$

В таблице значений коэффициента Стьюдента (см. приложение 1) для $f = 4$ и $\alpha = 0,95$ приведено $t_{\alpha, f} = 2,78$, что больше рассчитанного.

Следовательно, средняя величина $\bar{X}$ не отличается значимо от средней генеральной совокупности.

ПРИМЕР 5. При определении ванадия кинетическим методом были получены результаты: $8,0 \cdot 10^{-4}$; $8,4 \cdot 10^{-4}$ мкг. Чему равны ε_{α} и Δ ? Сколько параллельных определений необходимо провести для достижения относительной ошибки 5%? Оправдано ли будет применение этого способа для достижения такой точности?

Решение. Находим среднее значение:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n};$$

$$\bar{X} = (8,0 \cdot 10^{-4} + 8,4 \cdot 10^{-4}) / 2 = 8,2 \cdot 10^{-4}.$$

Вычисляем стандартное отклонение единичного результата:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n}};$$

$$S = \sqrt{[(0,2 \cdot 10^{-4})^2 + (0,2 \cdot 10^{-4})^2] / (2 - 1)} = 0,283 \cdot 10^{-4}.$$

По приложению 1 находим для $\alpha = 0,95$ и $f = 1$ $t_{\alpha, f} = 12,7$ и вычисляем ε_{α} :

$$\varepsilon_{\alpha} = t_{\alpha, f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} = t_{\alpha, f} S_{\bar{X}};$$

$$\varepsilon_{\alpha} = 12,7 \cdot 0,283 \cdot 10^{-4} / \sqrt{2} = 2,54 \cdot 10^{-4}.$$

В относительных единицах это составляет:

$$\Delta = 2,54 \cdot 10^{-4} \cdot 100 / (8,2 \cdot 10^{-4}) = 30,98\%.$$

Если требуется получить $\Delta = 5\%$, то необходимо, чтобы

$$\varepsilon_a = \Delta \cdot \bar{X} = 5 \cdot 8,2 \cdot 10^{-4} / 100 = 0,41 \cdot 10^{-4}$$

или

$$|\bar{X} - \mu| = 0,41 \cdot 10^{-4}.$$

Рассчитываем значение t :

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu| \sqrt{n}}{S};$$

$$t = 0,41 \cdot 10^{-4} \sqrt{n} / (0,283 \cdot 10^{-4}) = 1,45 \sqrt{n}.$$

Если принять $n = 4$, то $t = 2,90$, а по приложению 1 для $\alpha = 0,95$ и $f = 4 - 1 = 3$ $t_{\alpha, f} = 3,18$, что не обеспечивает относительную ошибку 5% с вероятностью $\alpha = 0,95$.

Если $n = 5$, то $t = 1,45 \cdot \sqrt{5} = 3,24$. По приложению 1 для $\alpha = 0,95$ и $f = 5 - 1 = 4$ $t_{\alpha, f} = 2,78$, что меньше рассчитанного $t = 3,24$. Следовательно, при $n = 5$ величина $t = 3,24$ дает большую вероятность, чем 0,95.

Таким образом, для достижения относительной ошибки 5% необходимо провести 5 параллельных определений. Так как $n < 8$ ($n = 5$), то можно считать, что данный метод вполне оправдан для достижения точности 5%.

ПРИМЕР 6. Массовую долю (%) CuO в минерале определили методом иодометрии и методом комплексонометрии. По первому методу получили результаты (%): 38,20; 38,00; 37,66. По второму (%): 37,70; 37,65; 37,55. Значимо ли различаются результаты данных методов?

Решение. Вычисляем среднее для каждого метода:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n};$$

$$\bar{X}_1 = (38,20 + 38,00 + 37,66) / 3 = 37,95;$$

$$\bar{X}_2 = (37,70 + 37,65 + 37,55) / 3 = 37,63.$$

Рассчитываем дисперсии:

$$S^2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n - 1}};$$

$$S_1^2 = [(38,20 - 37,95)^2 + (38,00 - 37,95)^2 + (37,66 - 37,95)^2] / (3 - 1) = 0,07458;$$

$$S_2^2 = [(37,70 - 37,63)^2 + (37,65 - 37,63)^2 + (37,55 - 37,63)^2] / (3 - 1) = 0,00583.$$

Проводим сравнение точности обоих методов, используя F -распределение.

$$\text{Вычисляем значение } F_{\text{эксп}} = S_1^2 / S_2^2 = 0,07458 / 0,00583 = 12,78.$$

Полученное значение $F_{\text{эксп}}$ сопоставляем с табличным значением F -распределения (см. приложение 3) при $\alpha = 0,95$ и числа степеней свободы $f_1 = 2$ и $f_2 = 2$.

$F_{0,95; 2; 2} = 19,00$. Так как $F_{0,95; 2; 2} > F_{\text{эксп}}$, то расхождение между дисперсиями незначимо и, следовательно, методы обладают одинаковой точностью.

С помощью t -критерия оцениваем расхождение между x_1 и x_2 . Среднее взвешенное двух дисперсий рассчитываем по формуле

$$S_2 = [(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2] / (n_1 + n_2 - 2) = (2 \cdot 0,07458 + 2 \cdot 0,00583) / (3 + 3 - 2) = 0,04018.$$

Величина

$$t_{\text{эксп}} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{S^2}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{37,95 - 37,63}{\sqrt{0,04018}} \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{3 + 3}} = 1,96.$$

Сопоставляем полученное значение $t_{\text{эксп}}$ с табличным $t_{0,95; 4} = 2,776$ (при $\alpha = 0,95$ и $f = 3 + 3 - 2 = 4$). Так как $t_{\text{эксп}} < t_{0,95; 4}$, то различие между $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$ незначимо. Следовательно, все результаты обоих методов отражают истинное содержание CuO в минерале. Поэтому данные анализа могут быть представлены в виде:

$$\bar{X} \pm t_{\alpha, f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}},$$

где $\bar{X}$ — среднее арифметическое из всех ($n_1 + n_2$) результатов.

Следовательно,

$$\bar{X} = (38,20 + 38,00 + 37,66 + 37,70 + 37,65 + 37,55) / 6 = 37,79;$$

$$t_{\alpha, f} = 2,571; S = 0,25.$$

Результат анализа: $(37,79 \pm 0,26)\%$.

ПРИМЕР 7. Вычислить параметры уравнения градуировочной прямой по следующим данным оптической плотности (УФ) стандартных растворов бензола в этаноле:

Концентрация бензола $\bar{X}_i$, г/л	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50
Оптическая плотность ...	0,37	0,64	0,93	1,22	1,50

Рассчитать результат анализа и его доверительный интервал (при $\alpha = 0,95$) для раствора бензола, если в трех параллельных измерениях оптическая плотность раствора была равна: 0,90; 0,94; 0,88.

Решение. Сначала вычисляем величины, входящие в следующие уравнения:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m y_i \sum_{i=1}^m x_i^2 - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m x_i y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2}; \quad b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2},$$

$$\sum_{i=1}^5 x_i = 7,5; \quad \sum_{i=1}^5 x_i^2 = 13,75; \quad \sum_{i=1}^5 y_i = 4,66; \quad \sum_{i=1}^5 y_i^2 = 5,1498; \quad \sum_{i=1}^5 x_i y_i = 8,41;$$

затем рассчитываем параметры a и b :

$$a = \frac{4,66 \cdot 13,75 - 7,5 \cdot 8,41}{5 \cdot 13,75 - (7,5)^2} = \frac{1}{12,5} = 0,080;$$

$$b = \frac{5 \cdot 8,41 - 7,5 \cdot 4,66}{5 \cdot 13,75 - (7,5)^2} = \frac{7,1}{12,5} = 0,568.$$

Рассчитываем дисперсии:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - Y)^2}{m - 2};$$

сумму квадратов определяем по уравнению

$$\sum_{i=1}^m (y_i - Y)^2 = \sum_{i=1}^m y_i^2 - a \sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m x_i y_i;$$

$$S_y^2 = \frac{5,1498 - 0,08 \cdot 4,66 - 0,568 \cdot 8,41}{5 - 2} = \frac{0,00012}{3} = 0,00004;$$

$$S_a^2 = S_y^2 \frac{\sum_{i=1}^m x_i^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2};$$

$$S_a^2 = 0,00004 \frac{13,75}{5 \cdot 13,75 - (7,5)^2} = 0,000044;$$

$$S_b^2 = S_y^2 \frac{m}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2};$$

$$S_b^2 = 0,00004 \frac{5}{5 \cdot 13,75 - (7,5)^2} = 0,000016.$$

При $\alpha = 0,95$, $f = 5 - 2 = 3$ $t_{0,95; 3} = 3,182$ (см. приложение 1).

Вычисляем ε_a и ε_b :

$$\varepsilon_a = t_{\alpha, f} \cdot S_a; \quad \varepsilon_b = t_{\alpha, f} \cdot S_b;$$

$$\varepsilon_a = 3,182 \sqrt{0,000044} = 0,021; \quad \varepsilon_b = 3,182 \sqrt{0,000016} = 0,013.$$

Градуировочная прямая выражается уравнением

$$y = (0,080 \pm 0,021) + (0,568 \pm 0,013)x.$$

Если в уравнении градуировочной прямой числовое значение коэффициента a невелико, возникает подозрение, что уравнение имеет вид $y = b'x$. В этом случае следует рассчитать коэффициент b' и сравнить оба уравнения с помощью критерия F . Коэффициент b' рассчитываем по формуле

$$b' = \frac{\sum_{i=1}^m x_i y_i}{\sum_{i=1}^m x_i^2}; \quad b' = \frac{8,41}{13,75} = 0,612.$$

Получаем уравнение $y = 0,612x$.

Для обоих уравнений рассчитываем сумму квадратов $\sum_{i=1}^m (y_i - Y)^2$ и находим разность Δ :

$$\sum_{i=1}^m (y_i - Y)^2 = \sum_{i=1}^m y_i^2 - a \sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m x_i y_i;$$

$$\Delta = \sum (y_i - Y_i)^2 - \sum (y_i - Y)^2; \quad \Delta = 0,00288 - 0,00012 = 0,00276.$$

Вычисляем $F_{\text{эксп}}$:

$$F_{\text{эксп}} = \frac{\Delta}{S_y^2} = \frac{0,00288 - 0,00012}{0,00004} = \frac{0,00276}{0,00004} = 69,0.$$

Для перехода к уравнению $y = b'x$ имеются основания, если $F_{\text{эксп}} < F_{0,95; 1; 3}$. При $\alpha = 0,95$, $f_1 = 1$ и $f_2 = m - 2 = 3$ в приложении 3 приводится $F_{0,95; 1; 3} = 10,13$. Так как $F_{\text{эксп}} > F_{0,95; 1; 3}$, то нет оснований для перехода к уравнению $y = b'x$.

Среднее значение оптической плотности раствора

$$\bar{Y}_a = \frac{0,90 + 0,94 + 0,88}{3} = 0,907.$$

По уравнению $y = 0,080 + 0,568x$ находим $x = 1,456$ г/л.

Рассчитаем S :

$$S = \frac{1}{b} \sqrt{S_y^2 \left[\frac{1}{n_j} + \frac{1}{m} + \frac{(\bar{Y}_a - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^m (x_i - x_j)^2} \right]} = \frac{1}{b} \sqrt{S_y^2 \left[\frac{1}{n_j} + \frac{1}{m} + \frac{(\bar{Y}_a - \bar{y})^2}{b^2 \left[m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2 \right]} \right]}.$$

$$S = \frac{1}{0,568} \sqrt{0,00004 \cdot \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{5} + \frac{5(0,907 - 4,66/5)^2}{0,568^2 [5 \cdot 13,75 - (7,5)^2]} \right)} = 0,00814.$$

Доверительный интервал равен:

$$\varepsilon_a = t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}} = t_{\alpha, f} S;$$

$$\varepsilon_{0,95; 3} = 3,182 \cdot 0,00814 = 0,0259 = 0,03.$$

Содержание бензола в исследуемой пробе равно: $(1,46 \pm 0,03)$ г/л.

ЗАДАЧИ

1. При определении кальция гравиметрическим методом получили следующие результаты CaO (%): 12,86; 12,90; 12,93; 12,84. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания кальция.

2. В серебряной монете при анализе параллельных проб получили следующее содержание серебра (%): 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).

3. При определении сурьмы в сплаве объемным методом получили следующие данные (%): 11,95; 12,03; 1,98; 12,04. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).

4. При фотометрическом определении меди в растворе получили следующие результаты (г/л): $5,1 \cdot 10^{-3}$; $5,5 \cdot 10^{-3}$; $5,4 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,2 \cdot 10^{-3}$. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).

5. При фотометрическом определении висмута получены следующие значения концентраций (моль/л): $8,35 \cdot 10^{-5}$; $8,00 \cdot 10^{-5}$; $8,50 \cdot 10^{-5}$; $8,45 \cdot 10^{-5}$; $8,05 \cdot 10^{-5}$; $7,90 \cdot 10^{-5}$; $8,17 \cdot 10^{-5}$. Вычислить стандартное отклонение и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).

6. При определении содержания марганца в почве получили следующие результаты (%): $5,3 \cdot 10^{-2}$; $5,9 \cdot 10^{-2}$; $7,3 \cdot 10^{-2}$; $12,0 \cdot 10^{-2}$; $6,9 \cdot 10^{-2}$; $4,3 \cdot 10^{-2}$; $3,8 \cdot 10^{-2}$; $6,3 \cdot 10^{-2}$; $10,0 \cdot 10^{-2}$; $4,8 \cdot 10^{-2}$. Вычислить стандартное отклонение и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).

7. При определении молярной концентрации эквивалента перманганата калия тремя студентами получены следующие результаты (моль/л): 1) 0,1013; 0,1012; 0,1012; 0,1014; 2) 0,1015; 0,1012; 0,1012; 0,1013; 3) 0,1013; 0,1015; 0,1015; 0,1013. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).

8. При анализе почв на содержание цинка в пяти пробах одного образца (2 анализа для каждой пробы) получены следующие результаты (%): 1) $8,5 \cdot 10^{-3}$; $9,2 \cdot 10^{-3}$; 2) $10,4 \cdot 10^{-3}$; $10,9 \cdot 10^{-3}$; 3) $7,2 \cdot 10^{-3}$; $7,3 \cdot 10^{-3}$; 4) $9,4 \cdot 10^{-3}$; $8,9 \cdot 10^{-3}$; 5) $7,3 \cdot 10^{-3}$; $6,7 \cdot 10^{-3}$. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания цинка (для $\alpha = 0,95$).

9. Содержание марганца в четырех образцах ферромарганца по результатам анализов составляет (%): 1) 21,34; 21,32; 21,31; 21,35; 2) 34,45; 34,41; 34,42; 34,43; 3) 50,17; 50,14; 50,13; 50,16; 4) 65,57; 65,56; 65,59; 65,50. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания марганца.

10. При анализе топаза получили следующие данные о содержании в нем Al_2O_3 , %: 53,96; 54,15; 54,05; 54,03; 54,32. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.

11. При анализе апатита получили следующие данные о содержании в нем P_2O_5 (%): 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.

12. При определении сульфат-иона гравиметрическим методом были получены следующие данные о содержании SO_3 (%): 15,51; 15,45; 15,48; 15,58; 16,21. Определить, является ли последний результат грубой ошибкой.

13. При исследовании раствора получили следующие значения pH: 5,48; 5,45; 5,30; 5,50; 5,55. Определить, является ли значение pH 5,30 грубой ошибкой.

14. Имеется ли систематическая ошибка в определении платины новым методом, если при анализе стандартного образца платиновой руды, содержащего 85,97% Pt, были получены следующие результаты Pt (%): 85,97; 85,71; 85,84; 85,79?

15. При титровании 0,1285 н. стандартного раствора серной кислоты раствором гидроксида натрия получили следующие значения молярной концентрации эквивалента (моль экв/л): 0,1274; 0,1278; 0,1280; 0,1275. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении молярной концентрации эквивалента серной кислоты.

16. При определении цинка методом амперометрического титрования два студента при титровании одной пробы получили следующие значения массы Zn (мг): 1) 15,10; 15,05; 14,97; 2) 14,00; 13,50; 13,00 при истинном значении 15,00 мг цинка. Имеется ли систематическая ошибка в полученных результатах?

17. При контрольном определении хрома по методу трех этапов в стандартном образце стали, содержащем 15,10% Cr, на двух фотопластинках получили следующее содержание Cr, (%): 1) 13,50; 14,00; 14,50; 2) 17,00; 16,00; 18,20. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении содержания хрома.

18. Содержание активного хлора в хлорной извести составляет (%): 37,11; 37,18; 37,23; 37,15. Значение средней генеральной совокупности ($n = 50$) 37,02. Установить, существует ли значи-

мое различие между выборочной средней и средней генеральной совокупностями.

19. Содержание азота в аммиачной селитре равно 34,90%. При анализе этой селитры были получены следующие результаты параллельных определений (%): 34,52; 34,72; 34,68; 35,64. Установить, существует ли значимое различие между выборочной средней и средней генеральной совокупностями.

20. При определении содержания сульфида сурьмы в различных образцах сурьмяного блеска получили следующие результаты (%): 1) 54,28; 54,52; 54,41; 54,35; 2) 67,59; 67,46; 67,66; 67,45; 3) 84,14; 83,93; 84,11; 83,98. Вычислить квадратичную ошибку отдельного измерения и установить, как зависит коэффициент вариации от содержания определяемого компонента.

21. Установить число параллельных проб, необходимое для определения олова в баббите с точностью 3%, если известно, что при анализе двух проб получено содержание олова 9,87 и 10,01%.

22. Содержание молибдена в почве по результатам трех параллельных определений составляет (%): $6,8 \cdot 10^{-4}$; $7,0 \cdot 10^{-4}$; $7,2 \cdot 10^{-4}$. Какова точность метода и оправдано ли применение этого способа анализа для достижения относительной ошибки 3%?

23. При анализе марганца в стали получили 48,35 и 48,00%. Установить количество параллельных проб, необходимое для определения марганца с точностью $\pm 1\%$.

24. При анализе цинка в почве получено Zn (%): $8,5 \cdot 10^{-3}$; $10,4 \cdot 10^{-3}$; $7,9 \cdot 10^{-3}$. Установить число параллельных проб, необходимое для определения цинка с относительной ошибкой $\pm 10\%$.

25. Содержание Fe_2O_3 в руде определяли двумя методами: перманганатометрии и комплексонометрии. Получили результаты (%): 1) 60,12; 61,00; 61,25; 2) 58,75; 58,90; 59,50. Значимо ли различаются точность этих методов и среднеарифметические величины результатов анализа?

26. Измерение pH буферного раствора выполняли с помощью двух потенциометров разных типов и получили результаты: 1) 3,70; 3,90; 4,12; 2) 4,20; 4,00; 4,15. Значимо ли различается точность данных приборов? Является ли значимым различие между среднеарифметическими величинами pH, полученными с помощью этих приборов?

27. При определении кадмия в образце полярографическим и экстракционно-фотометрическим методами получили следующие

результаты ($\% \cdot 10^{-3}$): 1) 1,25; 1,26; 1,28; 2) 1,10; 1,25; 1,35. Значимо ли различается точность использованных методов?

28. Используя метод наименьших квадратов, рассчитать параметры уравнения градуировочного графика и их доверительный интервал, если относительные оптические плотности стандартных растворов, содержащих P_2O_5 (мг/мл): 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08, равны соответственно: 0,21; 0,31; 0,40; 0,50, 0,60. Раствор сравнения содержит 0,02 мг/мл P_2O_5 .

29. Используя метод наименьших квадратов, получить градуировочное уравнение по результатам полярографических измерений стандартных растворов меди(II):

Концентрация меди, мг/мл	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
Высота полярографической волны, мм	4,00	9,00	17,50	26,25	35,00

30. Используя метод наименьших квадратов, вычислить параметры градуировочного уравнения по следующим результатам кинетических определений иридия по методу тангенсов:

Концентрация Ig в стандартном растворе ($c \cdot 10^{-8}$), моль/л	1	2	4	6	8
Тангенс на кинетической кривой ($tg \alpha$)	0,120	0,175	0,295	0,420	0,525

Рассчитать концентрацию иридия в исследуемом растворе, если три параллельных определения дали результаты $tg \alpha = 0,325$; 0,335; 0,350. Какова относительная ошибка выполненного анализа?

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Коэффициенты нормированных отклонений (коэффициенты Стьюдента) при $\alpha = 0,95$ — доверительной вероятности

Число степеней свободы f	$t_{\alpha, f}$	Число степеней свободы	$t_{\alpha, f}$
1	12,706	6	2,447
2	4,303	7	2,365
3	3,182	8	2,306
4	2,776	9	2,262
5	2,571	10	2,228

2. Критерий Q при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$

Число измерений	$Q_{\alpha, n}$	Число измерений	$Q_{\alpha, n}$
3	0,94	7	0,51
4	0,77	8	0,48
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,42

3. F -распределение при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ в зависимости от числа степеней свободы f_1 и f_2

f_2	f_1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,36	19,37	19,38	19,39
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,88	8,84	8,81	8,78
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,78	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,63
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,34
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,97

4. Константы ионизации важнейших кислот

Название	Формула	K_a	pK_a
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
		$5,3 \cdot 10^{-6}$	5,28
Азотистая	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Азотистоводородная	HN_3	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
Азотноватистая	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$2,9 \cdot 10^{-12}$	11,54
Акриловая	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	4,26
Аминоуксусная (глицин)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Аскорбиновая	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} = \text{C}(\text{OH})\text{CO}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
		$4,6 \cdot 10^{-12}$	11,34
Винная	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,89
		$3,0 \cdot 10^{-5}$	4,52
Лимонная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
		$2,2 \cdot 10^{-4}$	4,66
		$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
		$1 \cdot 10^{-16}$	16,00
Масляная (норм.)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Масляная (изо-)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Миндальная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,37
Молибденовая	H_2MoO_4	$2,9 \cdot 10^{-3}$	2,54
		$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
Надперекись водорода	H_2O_4	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,2
о-Нитробензойная	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}(1,2)$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	2,17
м-Нитробензойная	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}(1,3)$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,49
п-Нитробензойная	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}(1,4)$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43
8-Оксихинолин	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Пикриновая кислота	$\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,38
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	4,51
		$4,9 \cdot 10^{-6}$	5,31
Пирогаллол	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3(1,2,3)$	$8,9 \cdot 10^{-10}$	9,05
		$6,5 \cdot 10^{-12}$	11,19
		$1 \cdot 10^{-14}$	14
Пирокатехин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(1,2)$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	9,45
		$1,6 \cdot 10^{-13}$	12,80

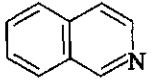
Продолжение табл.

Название	Формула	K_a	pK_a
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Резорцин	$C_6H_4(OH)_2(1,3)$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
		$8,7 \cdot 10^{-12}$	11,06
Роданистоводородная	$HSCN$	≈ 10	≈ -1
Салициловая	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
		$2,6 \cdot 10^{-14}$	13,59
Себациновая	$HOOC(CH_2)_8COOH$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
		$6,0 \cdot 10^{-6}$	5,22
Селенистая	H_2SeO_3	$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,75
		$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
Селенистоводородная	H_2Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
		$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,00
Селеновая	H_2SeO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Серная	H_2SO_4	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Сульфаминовая	H_2NSO_3H	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,99
Сульфаниловая	$H_2NC_6H_4SO_3H$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	3,20
Сульфосалициловая	$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	2,51
		$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Сурьмяная	$H[Sb(OH)_6]$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
Теллуристая	H_2TeO_3	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,57
		$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74
Теллуристоводородная	H_2Te	$2,3 \cdot 10^{-3}$	2,64
		$6,9 \cdot 10^{-13}$	12,16
Теллуровая	H_6TeO_6	$2,45 \cdot 10^{-8}$	7,61
		$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,95
		$1 \cdot 10^{-15}$	15
Тиосерная	$H_2S_2O_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
		$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Угольная	$CO_2(ag) + H_2O$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол	C_6H_5OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфористая	H_3PO_3	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79

Окончание табл.

Название	Формула	K_a	pK_a
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,0
Фосфорная (пиро)	$H_4P_2O_7$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,91
		$7,9 \cdot 10^{-2}$	2,10
		$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,70
		$4,8 \cdot 10^{-10}$	9,32
Фосфорноватая	$H_4P_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
		$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,81
		$5,4 \cdot 10^{-8}$	7,27
		$9,3 \cdot 10^{-11}$	10,03
Фосфорноватистая	H_3PO_2	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
о-Фталевая	$C_6H_4(COOH)_2(1,2)$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,93
		$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
м-Фталевая	$C_6H_4(COOH)_2(1,3)$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70
		$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60
п-Фталевая	$C_6H_4(COOH)_2(1,4)$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	3,54
		$3,5 \cdot 10^{-5}$	4,46
Фтористоводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Фторофосфорная	$H_2[PO_3F]$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	0,55
		$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Фурмаровая	$HOOCCH=CHCOOH$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	3,03
		$4,2 \cdot 10^{-5}$	4,38
Хлористая	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорноватистая	$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлороуксусная	$CH_2ClCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Хромовая	H_2CrO_4	$1,6 \cdot 10^{-41}$	0,8
		$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,5
Хромотроповая	$C_{10}H_6(OH)_2(SO_3H)_2$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	5,36
		$2,5 \cdot 10^{-10}$	15,60
Циановая	$HOCN$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	3,57
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		$5,4 \cdot 10^{-8}$	4,27
Энантовая	$CH_3(CH_2)_5COOH$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,89
Этилендиамин-тетрауксусная	$CH_2-N \begin{matrix} \swarrow CH_2COONa \\ \searrow CH_2COOH \end{matrix} \cdot 2H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
		$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
		$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
		$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Яблочная	$HOOCCH(OH)CH_2COOH$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,46
		$8,9 \cdot 10^{-6}$	5,05
Янтарная	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,21
		$2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63

5. Константы ионизации важнейших оснований

Название	Формула	K_b	pK_b
Аммиак раствор	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бария гидроксид	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Бензидин	$H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2 + H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	9,03
	$+H_3NC_6H_4C_6H_4NH_2 + H_2O$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Бензиламин	$C_6H_5CH_2NH_2 + H_2O$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Бутиламин	$CH_3(CH_2)_3CH_2NH_2 + H_2O$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,22
Гексаметиленди-амин (1,6-гександиамин)	$CH_2NH_2(CH_2)_4CH_2NH_2 + H_2O$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,9
		$1 \cdot 10^{-4}$	4,0
Гидразин	$N_2H_4 + H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин	$NH_2OH + H_2O$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Гуанидин	$(H_2N)_2CNH + H_2O$	$3,55 \cdot 10^{-1}$	0,55
Диизопропиламин	$(C_3H_7)_2NH + H_2O$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	2,85
Диметиламин	$(CH_3)_2NH + H_2O$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH + H_2O$	$6,2 \cdot 10^{-14}$	13,21
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,91
Изохинолин	 $+ H_2O$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	8,62
Кальция гидроксид	$Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Лития гидроксид	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Метиламин	$CH_3NH_2 + H_2O$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Морфолин	$OCH_2CH_2NHCH_2CH_2 + H_2O$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	5,67
Мочевина	$CO(NH_2)_2 + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Пиридин	$C_5H_5N + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Свинца гидро-ксид	$Pb(OH)_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Семикарбазид	$H_2NCONHNH_2 + H_2O$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	10,57
Серебра гидроксид	$AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Тиомочевина	$CS(NH_2)_2 + H_2O$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Триметиламин	$(CH_3)_3N + H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N + H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,99
Уротропин (гексаметилентетрамин)	$(CH_2)_6N_4 + H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Фенилгидразин	$C_6H_5NHNH_2 + H_2O$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
Этаноламин	$H_2NCH_2CH_2OH + H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2 + H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Этилендиамин	$H_2NCH_2CH_2NH_2 + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	3,92
		$9,8 \cdot 10^{-8}$	7,01

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

ГЛАВА 1

1. 1) pH 0,7; 2) pH 2,91; 3) pH 12,41. 2. pH 2,38; $[H^+] = [HCOO^-] = 4,15 \cdot 10^{-3}$. 3. pH ~ 8,0. 4. pH ~ 5,0. 5. pH ~ 5,5. 6. pH 2,97. 7. $[H^+] = [HC_2O_4^-] = 0,1058$ моль/л; $[C_2O_4^{2-}] = 5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 8. $[H^+] = [HSO_3^-] = 5,22 \cdot 10^{-2}$; $[SO_3^{2-}] = 6,20 \cdot 10^{-8}$. 9. pH 1,63. 10. $[H^+] = [H_2AsO_4^-] = 2,10 \cdot 10^{-2}$; $[HAsO_4^{2-}] = 1,7 \cdot 10^{-7}$. 11. $[AsO_4^{3-}] = 2,39 \cdot 10^{-17}$. 12. $3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 13. 0,0055 моль/л. 14. 0,01515 моль/л. 15. 0,20 моль/л. 16. 0,018 моль/л. 17. 0,175 моль/л. 18. $2,0 \cdot 10^{-5}$. 19. $1,20 \cdot 10^{-3}$. 20. $9,8 \cdot 10^{-7}$. 21. $[CH_3COO^-] = 1,09 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\alpha = 0,011\%$. 22. $[HCOO^-] = 1,96 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\alpha = 0,078\%$. 23. $[NH_4^+] = 5,54 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\alpha = 0,055\%$. 24. 0,019%. 25. 0,034%. 26. 0,023%. 27. 0,087%. 28. pH 2,73 и $\alpha = 0,74\%$. 29. pH 2,20 и $\alpha = 2,89\%$; pH 3,55 и $\alpha = 0,43\%$. 30. pH 1,78 и $\alpha = 7,85\%$; pH 2,74 и $\alpha = 1,39\%$. 31. 1) 3,47%, красный; 2) 95,1%, желтый. 32. 1) 92,6%, синий; 2) 8%, желтый. 33. 1) 0,02%, красный; 2) 92,1%, желтый. 34. 1) 99,4%, малиновый; 2) 95,6%, малиновый. 35. 1) 91,9%, синий; 2) 98,4%, синий. 36. 4,28. 37. 4,24. 38. 4,76. 39. 3,95. 40. 3,45. 41. 1) 3,32; 2) 12,4; 3) 4,8; 4) 9,7; 5) 1,3; 6) 12,8; 7) 9,6; 8) 2,0. 42. 0,96 г. 43. 7,1 мл. 44. 5,0 мл. 45. 100 мл. 46. 7,5 мл. 47. 6,37 г. 48. 3,86 г. 49. 5,5 г. 50. 0,47 г. 51. 121 мл. 52. 3,74; 1) 3,74; 2) 3,97. 53. 4,44; 1) 4,43; 2) 4,45. 54. 1) 10,62; 2) 6,73. 55. 8,5 мл. 56. 27,0 мл. 57. 0,13 г. 58. 1,93 г. 59. 5,35 г. 60. 6,15 г. 61. 2,5 мл. 62. 4,41 г. 63. 2,2 г. 64. 0,6 г. 65. 7,6 мл. 66. 117,8 мл. 67. 27,3 мл. 68. 3,6 г. 69. 0,71 г. 70. 13,22 г. 71. 0,59 г. 72. 14,3 мл. 73. 1,7 г. 74. 9,0 мл. 75. 6,0 мл. 76. 0,82 г. 77. 0,83 г. 78. 23,8 г. 79. 67,5 мл. 80. 14,2 мл. 81. 8,7 мл. 82. 1) pH 8,88; $h = 7,5 \cdot 10^{-3}\%$; 2) pH 11,0; $h = 2,0\%$; 3) pH 8,47; $h = 6,7 \cdot 10^{-4}\%$; 4) pH 11,5; $h = 6,6\%$. 83. 1) pH 8,37; $h = 2,36 \cdot 10^{-3}\%$; 2) pH 11,25; $h = 0,9\%$; 3) pH 8,48; $h = 6,1 \cdot 10^{-3}\%$; 4) pH 12,7; $h = 1,1 \cdot 10^{-7}\%$; 5) pH 13,0; $h = 0,2\%$. 84. pH 11,48 и $h = 6\%$; pH 11,15. 85. pH 8,48 и $h = 6 \cdot 10^{-3}\%$; pH 7,98. 86. 1) pH 5,32; $h = 1,20 \cdot 10^{-2}\%$; 2) pH 3,97; $h = 1,06\%$; 3) pH 5,91; $h = 1,24 \cdot 10^{-3}\%$; 4) pH 4; $h = 5,7 \cdot 10^{-4}\%$. 87. 0,78 г. 88. 1,48 г; $h = 46,9\%$. 89. 0,066 г, $h = 9,7 \cdot 10^{-3}\%$. 90. 0,064 г. 91. 0,24 г. 92. 0,011 моль/л. 93. 1) pH 4,98; $h = 0,11\%$; 2) pH 5,82; $h = 1,5 \cdot 10^{-2}\%$; 3) pH 6,29; $h = 5,07 \cdot 10^{-3}\%$; 4) pH 4,5; $h = 3,16 \cdot 10^{-2}\%$; 5) pH 1,75; $h = 35,52\%$; 6) pH 2,55; $h = 14,1\%$; 7) pH 2,36; $h = 14,5\%$; 8) pH 5,69; $h = 4,08 \cdot 10^{-3}\%$; 9) pH 3,33; $h = 2,34\%$; 10) pH 5,25; $h =$

$= 5,62 \cdot 10^{-2}\%$; 11) 2,05; $h = 44,6\%$. 94. 1) $4,78 \cdot 10^{-11}$; 2) $5,03 \cdot 10^{-4}$; 3) $6,10 \cdot 10^{-10}$. 95. 1) pH 11,66, синий; 2) pH 8,88, красный; 3) pH 8,52, синий; 4) pH 12,5, красный; 5) pH 1,7, красный; 6) pH 3,74, желтый; 7) pH 5,12, оранжевый. 96. 1) 9,76; 2) 3,30; 3) 8,33; 4) 5,63; 5) 4,51; 6) 4,68; 7) 9,80; 8) 9,15; 9) 4,15; 10) 4,40; 11) 4,98; 12) 4,42; 13) 8,01; 14) 1,50; 15) 8,46. 97. 1) 9,75; 2) 4,68; 3) 8,01; 4) 4,40; 5) 2,38; 6) 8,21; 7) 1,50; 8) 8,01. 98. 1) pH 4,51, синий; 2) pH 8,33, синий; 3) pH 4,68, желтый; 4) pH 2,76, желтый.

ГЛАВА 2

1. 1) $1,367 \cdot 10^{-6}$; 2) $6,247 \cdot 10^{-12}$; 3) $8,2657 \cdot 10^{-50}$; 4) $1,767 \cdot 10^{-19}$; 5) $9,977 \cdot 10^{-11}$; 6) $3,597 \cdot 10^{-9}$. 2. 1) $6,877 \cdot 10^{-7}$; 2) $7,147 \cdot 10^{-7}$; 3) $3,607 \cdot 10^{-12}$; 4) $4,7957 \cdot 10^{-5}$; 5) $2,927 \cdot 10^{-2}$. 3. 1) BaCO_3 в 2 раза; 2) $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ в 256 раз; 3) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в $2,57 \cdot 10^5$ раз; 4) PbBr_2 в $5,47 \cdot 10^5$ раз; 5) SrCrO_4 в 550 раз; 6) $\text{Cd}(\text{CN})_2$ в 34 раза; 7) $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ в 140 раз; 8) FeC_2O_4 в 8,2 раза; 9) CaSO_4 в 476 раз; 10) $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ в 221 раз. 4. 1) $1,33 \cdot 10^{-5}$ и $1,78 \cdot 10^{-8}$ моль/л; 2) $4,79 \cdot 10^{-5}$ и $2,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л; 3) $5,65 \cdot 10^{-4}$ и $3,20 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 4) $6,88 \cdot 10^{-6}$ и $1,30 \cdot 10^{-16}$ моль/л; 5) $1,73 \cdot 10^{-4}$; $3,00 \cdot 10^{-7}$ и $1,50 \cdot 10^{-7}$ моль/л; 6) $1,05 \cdot 10^{-6}$; $1,00 \cdot 10^{-11}$ и $5,5 \cdot 10^{-12}$ моль/л; 7) $2,15 \cdot 10^{-4}$; $4,00 \cdot 10^{-10}$ и $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 8) $1,34 \cdot 10^{-7}$; $1,80 \cdot 10^{-13}$ и $9,00 \cdot 10^{-14}$ моль/л. 5. $2,447 \cdot 10^{-9}$ моль/л. 6. 0,36 г/л. 7. $1,357 \cdot 10^{-8}$ моль/л. 8. $8,327 \cdot 10^{-6}$ моль/л. 9. $1,307 \times 10^{-5}$ моль/л. 10. $8,57 \cdot 10^{-3}$ г. 11. 1) $1,747 \cdot 10^{-7}$, выпадет; 2) $3,027 \cdot 10^{-17}$, не выпадет. 12. Не произойдет. 13. $5 \cdot 10^{-7}$, образуется. 14. $4 \cdot 10^{-4}$, осаждается. 15. $1,5 \cdot 10^{-13}$, не выпадет. 16. $1,64 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 17. $9,51 \cdot 10^{-6}$ моль/л. 18. Образуется. 19. Не образуется. 20. PbCrO_4 , разделить нельзя. 21. PbCrO_4 . 22. AgCl . 23. AgCl , можно разделить. 24. При pH 3,57. 25. Не образуется. 26. 0,21 моль/л. 27. 2 раза. 28. $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,65$ моль/л. 29. 50 мг. 30. 1 мл. 31. $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,58$ моль/л; $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,42$ моль/л. 32. 41,5 мг. 33. $2,2 \cdot 10^{-4}$ мг. 34. $7,69 \cdot 10^{-2}$ г. 35. 48 мг. 36. 1) $2,64 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2) $1,37 \cdot 10^{-7}$ моль/л; 3) 0,88 моль/л; 4) $2,82 \cdot 10^{-9}$ моль/л; 5) $7,89 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 6) $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 7) $1,71 \times 10^{-3}$ моль/л; 8) 0,266 моль/л; 9) $9,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 10) $1,42 \times 10^{-2}$ моль/л. 37. $1,76 \cdot 10^{-6}$ моль/л. 38. От $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 6×10^{-8} моль/л. 39. 1) $3 \cdot 10^3$ моль/л; 339 моль/л; 2) $1,3 \cdot 10^4$ моль/л; 1,3 моль/л; 3) $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $9,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 40. 1) Нет; 2) да; 0,15 г; 3) да; 1,46 г. 41. 2,91 мл. 42. 1) 11,02; 2) 8,48; 3) 9,37; 4) 7,74; 5) 9,55; 6) 9,07; 7) 9,86; 8) 9,22.

ГЛАВА 3

1. $3,63 \cdot 10^{-9}$; 0,05. 2. $3,29 \cdot 10^{-16}$; 0,05. 3. $6,30 \cdot 10^{-10}$; 0,02. 4. $9,10 \cdot 10^{-11}$; 0,1. 5. $5,83 \cdot 10^{-15}$; 0,1. 6. $1,88 \cdot 10^{-14}$; 0,05. 7. $1,02 \cdot 10^{-10}$; 0,05. 8. $1,53 \cdot 10^{-32}$; 0,01. 9. $8,70 \cdot 10^{-10}$; 0,4. 10. $1,0 \cdot 10^{-18}$; 0,01.

11. $3,53 \cdot 10^{-22}$; $9,55 \cdot 10^{-19}$; 0,1. 12. $1,48 \cdot 10^{-27}$; $2,46 \cdot 10^{-12}$; 0,1. 13. $1,40 \cdot 10^{-16}$; $1,61 \cdot 10^{-13}$; 0,1. 14. 0,400; $8,91 \cdot 10^{-5}$. 15. 0,402; $2,07 \cdot 10^{-3}$. 16. 0,418; $1,75 \cdot 10^{-2}$. 17. 0,277; $7,66 \cdot 10^{-2}$. 18. 1,22; 0,817. 19. 0,2 г. 20. $1,0 \cdot 10^{-28}$; 0,1; 0,132. 21. 1,02. 22. 0,902. 23. 1) 0,090; $4,95 \cdot 10^{-3}$; 2) 0,994; $2,98 \cdot 10^{-3}$; 3) 1,0; $3,76 \cdot 10^{-5}$; 4) 0,0951; 0,00247; 5) 0,758; 0,242; 6) 0,998; $2,37 \cdot 10^{-3}$; 7) 0,1; $8,83 \cdot 10^{-5}$; 8) 0,1; $2,08 \cdot 10^{-5}$; 9) 0,01; $9,95 \cdot 10^{-8}$; 10) 0,01; $3,50 \cdot 10^{-9}$; 11) 0,1; $1,09 \cdot 10^{-8}$; 12) $6,55 \cdot 10^{-7}$; $2,92 \cdot 10^{-7}$; 13) $5,0 \cdot 10^{-4}$; 0,025; 14) 0,109; 0,223; 15) 0,797; $4,40 \cdot 10^{-4}$. 28. Нет. 29. Нет. 30. 1) Да; 2) да; 3) да; 4) да; 5) да. 31. 1) 0,97; 2) 0,58; 3) 0,09. 32. 0,10; $2,82 \cdot 10^{-5}$; $2,98 \cdot 10^{-6}$. 33. 0,464; 0,263; $6,94 \cdot 10^{-4}$. 34. 0,05; $1,35 \cdot 10^{-6}$; $1,23 \cdot 10^{-11}$. 35. 0,301; $5,55 \cdot 10^{-4}$; $4,65 \cdot 10^{-7}$. 36. 0,225; $6,49 \cdot 10^{-3}$; $2,63 \cdot 10^{-2}$. 37. 0,103; $3,02 \cdot 10^{-3}$; $1,18 \cdot 10^{-7}$. 38. 0,400; $2,99 \cdot 10^{-4}$; $1,58 \cdot 10^{-9}$. 39. 0,60; $7,40 \cdot 10^{-9}$; $3,16 \cdot 10^{-9}$. 40. 1) $2,08 \cdot 10^{-13}$; $1,14 \cdot 10^{-7}$; 0,0345; 0,0308; 0,0345; 2) $6,51 \cdot 10^{-7}$; $7,83 \cdot 10^{-5}$; $2,74 \cdot 10^{-3}$; $1,01 \cdot 10^{-2}$; 0,087; 3) $7,96 \cdot 10^{-14}$; $8,27 \cdot 10^{-6}$; 0,0565; 0,0435; 0,157. 41. 0,00620; 0,02890; 0,0648; 2,04. 42. 1) $4,97 \cdot 10^{25}$; $1,59 \cdot 10^{-4}$; 0,0211; 0,0788; 0,022; 2) $1,11 \cdot 10^{-3}$; $9,46 \cdot 10^{-3}$; $9,43 \cdot 10^{-3}$; 0,112; 3) $3,12 \cdot 10^{-4}$; $1,96 \cdot 10^{-3}$; $4,96 \cdot 10^{-2}$; 0,003; 4) $1,62 \cdot 10^{-4}$; $6,10 \cdot 10^{-3}$; $4,37 \cdot 10^{-2}$; 0,106. 43. $1,09 \cdot 10^{-14}$; $1,02 \cdot 10^{-10}$; $2,13 \cdot 10^{-7}$; $1,11 \cdot 10^{-4}$; $9,89 \cdot 10^{-3}$; 0,9603. 44. 1) $8,03 \cdot 10^{-3}$; $3,88 \cdot 10^{-6}$; $3,23 \cdot 10^{-4}$; $4,28 \cdot 10^{-3}$; $3,41 \cdot 10^{-3}$; 1,997; 2) $2,35 \cdot 10^{-6}$; $1,78 \cdot 10^{-9}$; $1,96 \cdot 10^{-7}$; $1,96 \cdot 10^{-6}$; $1,96 \cdot 10^{-7}$; 0,1. 45. 1) $4,90 \cdot 10^{-3}$; $3,64 \cdot 10^{-8}$; $6,77 \cdot 10^6$; $4,90 \cdot 10^{-3}$; 0,090; 2) $2,99 \cdot 10^{-4}$; $3,69 \cdot 10^{-7}$; $2,98 \cdot 10^{-4}$; 0,0994; 3) $3,76 \times 10^{-6}$; $4,62 \cdot 10^{-9}$; $3,76 \cdot 10^{-6}$; 0,1. 46. $4,92 \cdot 10^{-13}$; $4,80 \cdot 10^{-11}$; $1,07 \cdot 10^{-10}$; $5,66 \cdot 10^{-9}$; $5,26 \cdot 10^{-9}$; 0,01.

ГЛАВА 4

1. 1) $2,65 \cdot 10^{15}$; 2) $4,07 \cdot 10^{96}$; 3) $4,76 \cdot 10^{12}$; 4) $5,15 \cdot 10^{12}$; 5) $1,12 \times 10^{-3}$; 6) $4,24 \cdot 10^{62}$; 7) $1,2 \cdot 10^5$; 8) $6,77 \cdot 10^{79}$; 9) $1 \cdot 10^{360}$; 10) 0,31; 11) $1,17 \cdot 10^{-17}$; 12) $2,95 \cdot 10^{118}$; 13) $4,90 \cdot 10^{221}$. 2. 1) 1,239 В; 2) 1,042 В; 3) 1,974 В; 4) 0,739 В. 3. 1) 1,16 В; 2) 2,39 В; 3) 0,68 В; 4) 0,244 В; 5) 0,677 В; 6) 0,50 В; 7) 0,529 В; 8) 0,357 В; 9) 0,77 В. 4. -0,547 В. 5. -0,419 В. 6. -0,617 В. 7. 0,363 В. 8. 0,314 В. 9. -0,55 В. 10. -0,063 В. 11. 0,224 В. 12. -0,254 В. 13. -0,747 В. 14. -0,275 В. 15. 0,116 В. 16. $3,25 \cdot 10^{-13}$. 17. $7,79 \cdot 10^{-18}$. 18. -0,764 В. 19. -0,628 В. 20. -0,528 В. 21. -0,413 В. 22. -0,413 В. 23. -0,0335 В. 24. -0,767 В. 25. -0,295 В. 26. -0,549 В. 27. -0,690 В. 28. -0,332. 29. -0,298 В. 30. -0,298 В. 31. -0,54 В. 32. $[\text{MnO}_4^-] = 4,765 \cdot 10^{-13}$; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,05$; $[\text{Fe}^{2+}] = 2,382 \times 10^{-12}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05$. 33. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,2 \cdot 10^{-15}$; $[\text{I}^-] = 8,4 \cdot 10^{-15}$; $[\text{I}_2] = 0,1$. 34. $[\text{Cr}^{3+}] = 1,74 \cdot 10^{-11}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,61 \cdot 10^{-11}$; $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1$. 35. $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{I}^-] = 1,8 \cdot 10^{-3}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$; $[\text{I}_2] = 0,05$. 36. $[\text{Mn}^{2+}] = 1,66 \cdot 10^{-27}$; $[\text{MnO}_4^-] = 0,2$; $[\text{BiO}^+] = 0,5$. 37. $[\text{HNO}_2] = 4,3 \cdot 10^{-15}$; $[\text{ClO}_3^-] = 1,7 \cdot 10^{-15}$;

$[\text{NO}_3^-] = 0,05$; $[\text{Cl}_2] = 0,01$. 38. $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3,92 \cdot 10^{-9}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 2,35 \cdot 10^{-8}$; $[\text{Cr}^{3+}] = 0,02$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,06$. 39. $[\text{Mn}^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-19}$; $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 4,25 \cdot 10^{-19}$; $[\text{MnO}_4^-] = 0,02$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1$. 40. $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3,2 \cdot 10^{-11}$; $[\text{I}^-] = 1,9 \cdot 10^{-10}$; $[\text{Cr}^{3+}] = 0,2$; $[\text{I}_2] = 0,3$. 41. 0,75 моль/л. 42. 0,103 г. 43. 4,35 г.

ГЛАВА 5

1. 1) $\alpha = 0,09$, pH 2,05; 2) $\alpha = 1,0$, pH 3,02; 3) $\alpha_1 = 1,0$, $\alpha_2 = 0,22$, pH 0,61; 4) $\alpha = 0,268$, pH 1,61; 5) $\alpha = 0,138$, pH 2,87; 6) $\alpha = 0,0441$, pH 2,88; 7) $\alpha = 0,001$, pH 4,0. 2. 1) 6,89; 2) 6,85; 3) 6,84; 4) 6,87; 5) 6,87; 6) 6,84; 7) 6,85. 3. 1) $\alpha = 0,017$, pH 2,77; 2) $\alpha = 0,0186$, pH 2,77; 3) $\alpha = 0,0174$, pH 2,76; 4) $\alpha = 0,0191$, pH 2,72; 5) $\alpha = 0,0186$, pH 2,73; 6) $\alpha = 0,191$, pH 2,72; 7) $\alpha = 0,0186$, pH 2,73. 4. 1) 4,54; 2) 4,44; 3) 4,46. 5. 1) 9,46; 2) 9,56; 3) 9,54. 6. 3,74. 7. 10,26. 8. 0,136 моль/л. 9. 1) $2,85 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2) $4,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3) $2,85 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 4) $4,5 \times 10^{-5}$ моль/л; 5) $9,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л; 6) $9,9 \cdot 10^{-9}$ моль/л. 10. 1) $1,3 \times 10^{-2}$ моль/л; 2) $9,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 11. $2,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

ГЛАВА 6

1. 1) 0,3387; 2) 0,5884; 3) 0,5293; 4) 0,5303; 5) 0,01495; 6) 0,7352; 7) 0,5603; 8) 1,8437; 9) 0,8998; 10) 0,3251; 11) 0,8806; 12) 0,03406; 13) 0,03782; 14) 0,7535; 15) 0,9666; 16) 0,06311; 17) 0,6540; 18) 0,1938; 19) 0,8084; 20) 0,9205; 21) 0,4488; 22) 0,3622; 23) 0,3056; 24) 0,9109; 25) 0,8667. 2. 1) 0,1746; 2) 0,2140; 3) 0,2236; 4) 0,3774; 5) 0,4030; 6) 0,2939; 7) 1,8046; 8) 0,01611; 9) 1,1273; 10) 3,5367. 3. 0,14 г. 4. 0,14 г. 5. 0,19 г. 6. 0,96 г. 7. 0,13 г. 8. 2,5 г. 9. 0,47 г. 10. 2,8 г. 11. 0,32 г. 12. 37,0 мл. 13. 1,3 мл. 14. 5,5 мл. 15. 6,0 мл. 16. 25,0 мл. 17. 0,56 мл. 18. 189,7 мл. 19. 22,1 мл. 20. 10,7 мл. 21. 9,6 мл. 22. 7,5 мл. 23. 1,5 мл. 24. 21,7 мл. 25. 7,1 мл. 26. 1,3 г. 27. 0,71 г. 28. 0,31 г. 29. 2,6 г. 30. $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $1,10 \cdot 10^{-8}$ моль/л. 31. $1,21 \cdot 10^{-5}$ г; $2,00 \cdot 10^{-3}\%$. 32. $4,46 \cdot 10^{-8}$ г; $4,46 \cdot 10^{-5}\%$. 33. $1,54 \cdot 10^{-3}$ г; 0,51%. 34. 0,32%. 35. 1,06%. 36. $2,62 \cdot 10^{-7}$ г. 37. 16,2 мл. 38. 0,92 мл. 39. 0,53 мл. 40. $6,71 \cdot 10^{-5}\%$. 41. 77,12%. 42. 24,89%; 96,32%. 43. 37,79%; 41,08%. 44. 86,70 мг/л. 45. 73,62%. 46. 35,38%. 47. 80,78%; 34,11%. 48. 38,98%; 45,59%. 49. 47,52% и 45,95%; 50,24% и 48,58%. 50. 37,07%; 40,51%. 51. 40,53%; 41,57%. 52. 87,50% и 1,53%; 98,29% и 1,71%. 53. 8,17%. 54. 1,44% и 5,65%. 55. 4,52%. 56. 98,93%. 57. 1) 0,0768 г; 2) 0,1174 г; 3) 0,0866 г; 4) 0,0702 г. 58. 1) 2,0; 2) 7,0; 3) 18,0; 4) 7,0; 5) 18,0; 6) 12,0; 7) 5,0; 8) 6,0; 9) 8,0; 10) 6,0. 59. CuFeS_2 . 60. Fe_3O_4 . 61. Cu_2O . 62. $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. 63. 49,46%; 6,16%. 64. 76,26%; 23,74%. 65. 2,06%; 3,95%. 66. 22,48%; 52,83%. 67. 26,55%; 31,36%. 68. 2,73%; 2,32%. 69. 50,68%; 49,32%. 70. 97,15%; 2,85%. 71. 24,31%; 59,09%. 72. 77,78%; 22,22%. 73. 1,72%; 63,34%. 74. 69,36%; 7,29%. 75. 18,13%; 81,87%. 76. 30,90%; 69,10%.

77. 93,22%; 6,78%. 78. 19,81%; 14,56%. 79. 10,96%. 80. 75,51%; 24,49%. 81. 1) 52,08%; 13,12%; 34,80% $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; 2) 59,95%; 13,44%; 26,61% $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; 3) 54,50%; 9,14%; 36,36% $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

ГЛАВА 7

1. 1) 0,4988 н., $f_{\text{экв}} = 1/2$; 2) 0,1005 моль/л; 3) 0,2412 моль/л; 4) 0,1039 моль/л; 5) 0,5431 моль/л; 6) 0,004943 г/мл; 7) 0,003992 г/мл; 8) 0,004615 г/мл; 9) 0,004087 г/мл; 10) 0,002751 г/мл; 11) 0,04906 г/мл; 12) 0,005005 г/мл; 13) 0,004932 г/мл; 14) 0,003999 г/мл; 15) 0,0004474 г/мл; 16) 0,002398 г/мл; 17) 0,003814 г/мл; 0,002933 г/мл; 18) 0,04947 моль/л; 0,09895 н., $f_{\text{экв}} = 1/2$; 0,002774 г/мл; 19) 0,04904 моль/л; 0,004810 г/мл; 0,003923 г/мл. 2. $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,005316$; 1) 0,1003 н., $f_{\text{экв}} = 1/2$, $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,003658$; 2) 0,05016 моль/л; $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,001829$. 3. 1,003 моль/л. 4. 0,2307 моль/л; 0,008412 г/мл. 5. 60 мл. 6. 135 мл. 7. 14,05 мл. 8. 32,9 мл. 9. 8,0 мл. 10. 14,0 мл. 11. 0,5000 моль/л. 12. 0,8163 г. 13. 0,1934 н., $f_{\text{экв}} = 1/2$. 14. 0,1264 моль/л; 0,004608 г/мл. 15. 0,1038 моль/л; 0,004673 г/мл. 16. 0,09600 моль/л; 0,003840; 0,003500 г/мл. 17. 0,09454 моль/л; $T(\text{HCl}) = 0,003447$; $T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,003781$. 18. 0,09792 моль/л. 19. 500 мл. 20. 0,1735 г. 21. 0,21 г. 22. 0,13 г. 23. 0,12 г. 24. 0,09978 г. 25. 2,6 г. 26. 0,27 г. 27. 87,52% H_3PO_4 ; 63,39% P_2O_5 . 28. 95,86%. 29. 42,70%. 30. 0,07318 моль/л. 31. 39,44% CaCO_3 ; 60,56% BaCO_3 . 32. КОН. 33. 88,58%. 34. 88,91% Na_2CO_3 ; 9,00% NaHCO_3 . 35. 2,62%. 36. 1,26 г. HCl ; 32,73 г. H_3PO_4 . 37. 123,95 г/л H_2SO_4 ; 263,13 г/л H_3PO_4 . 38. 259,88 г/л H_3PO_4 ; 42,97 г/л $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. 39. 80,67 г/л H_2SO_4 ; 232,90 г/л H_3PO_4 . 40. 275,36 г/л H_3PO_4 ; 35,23 г/л $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. 41. 43,24%. 42. 2,87%. 43. 259,2 г/л. 44. 0,14 г. 45. 0,17 г. 46. 86,82%. 47. 1,218 г. 48. 0,1468 г. 49. 9,65%. 50. 26,05%. 51. 21,49%. 52. $c(\text{HClO}_4) = 0,2498$ моль/л; $c(\text{NaOH}) = 0,2732$ моль/л. 53. 3,766 ммоль/л ($1/2\text{Ca}^{2+} + 1/2\text{Mg}^{2+}$). 54. 39,59% SrCO_3 ; 60,41% Li_2CO_3 . 55. 45 мл. 56. 20,01%. 57. 6,70 г/л. 58. 4,246 г/л. 59. 24,21% KCl ; 15,30% K_2O . 60. 0,5853 моль/л. 61. 33,05 мл. 62. 39,82% $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 60,18% Na_2HPO_4 . 63. 12,61%. 64. 1,05%. 65. 23,08 мл. 66. 45,03%. 67. 269,64 г/л. 68. 97,79%. 69. 0,3232 г. 70. 23,19 мл. 71. 39,07%. 72. 0,41% CH_3CHO ; 0,91% $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. 73. 126,83. 74. 24,90%. 75. 92,01%. 76. 0,55 г. 77. 5,61% N; 78,98% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5$. 78. 1,304 г/л. 79. 0,01493 моль/л; 93,87%. 80. 0,04851 г. 81. 0,09909 моль/л. 82. 0,04592 г. 83. 89,68%. 84. 2,205 г. 85. 0,1040 моль/л. 86. 0,42 г. 87. 98,95%. 88. 1) 0,2%; 2) 0,02%; 3) -0,2%; 4) -0,01%; 5) -0,015%; 6) 2,0%; 7) -85,05%; 8) -35,90%; 9) 0,02%. 89. -3,2%; нет. 90. 0,01%; да. 91. -36,31%; нет. 92. Метилловый красный. 93. Фенолфталеин, тимолфталеин. 94. -0,57%; нет.

ГЛАВА 8

1. 1) 0,93 г; 2) 7,02 г; 3) 1,46 г; 4) 4,25 г; 5) 3,07 г.
 2. 1) 0,1097 моль/л; 0,01864 г/мл; 0,01644 г/мл; 2) 0,08983 моль/л;
 $\frac{1}{2}\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; 0,02359 г/мл; 0,01069 г/мл; 3) 0,05005 моль/л;
 $\frac{1}{2}\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; 0,01314 г/мл; 0,003731 г/мл; 4) 0,2214 моль/л;
 $\frac{1}{3}\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; 0,02718 г/мл; 0,01787 г/мл. 3. 1) 0,04908 моль/л;
 0,008337 г/мл; 0,004769 г/мл; 2) 0,06858 моль/л; $\frac{1}{2}\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$;
 0,01801 г/мл; 0,007057 г/мл; 3) 0,08071 моль/л; $\frac{1}{3}\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$;
 0,009917 г/мл; 0,002640 г/мл. 4. 0,04265 моль/л; $\frac{1}{2}\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$;
 0,01120 г/мл. 5. 0,1576 моль/л. 6. 2,33 г. 7. 1,59 г. 8. 7,8 мл. 9. KBr.
 10. 0,36 г. 11. 0,16 г. 12. 87,44%. 13. 10,46 мл. 14. 20,23 мл.
 15. 23,52 мл. 16. 22,51 мл. 17. 1,8787 г. 18. 0,4807 г. 19. 285,44 г.
 20. 43,761 г. 21. 0,6656 г. 22. 4,1844 г. 23. 2,7177 г. 24. 64,80 г/л.
 25. 97,40%. 26. 70,53%. 27. 67,87%. 28. 73,81%. 29. 99,02%.
 30. 97,55%. 31. 67,55%. 32. 45,37%; 46,83% (теор.). 33. 73,41%.
 34. 99,02%. 35. 0,21%. 36. 60,53%; 39,47%. 37. 41,02%. 38. 4,41%.
 39. 83,63%. 40. 53,97% KCl; 46,03% NaCl. 41. 6,279 г/л. 42. 60,96%.
 43. 73,84%. 44. 90,26%. 45. 4,63%. 46. 0,38%. 47. 0,91 г.
 48. 0,4115 г. 49. 7,44 г. 50. 0,8660 г. 51. 0,5854 г. 52. 0,2957 г.
 53. 0,6654 г. 54. 0,008188 г/л. 55. 23,66%. 56. 0,2028 г. 57. 0,4061 г.
 58. 98,12%. 59. 97,92%. 60. 94,15%. 61. 26,78%; 27,58% (теор.).
 62. 0,38%. 63. 21,99%. 64. 80,21%; 81,57% (теор.).

ГЛАВА 9

1. 2,14 г. 2. 1,86 г. 3. 0,16 г. 4. 1) 0,02703 моль/л; 0,008774 г/мл;
 0,006433 г/мл; 2) 0,01085 моль/л; 0,004039 г/мл; 0,006394 г/мл;
 3) 0,05132 моль/л; 0,01910 г/мл; 0,002878 г/мл; 4) 0,04987 моль/л;
 0,01856 г/мл; 0,01042 г/мл. 5. 1) 0,1076 моль/л; 0,04005 г/мл;
 0,01295 г/мл; 2) 0,04655 моль/л; 0,01511 г/мл; 0,01545 г/мл.
 6. 0,02046 моль/л; 0,006775 г/мл. 7. 0,17 г. 8. 0,87 г. 9. 0,31 г.
 10. 1,31 г. 11. 0,25 г. 12. 0,40 г. 13. 0,1249 г. 14. 21,59 мл. 15. 422,3 мг.
 16. 0,0516 г. 17. 145,4 мг. 18. 0,0168 г Ca; 0,0127 г Mg. 19. 2,840 г/л.
 20. 23,54 г/л. 21. 16,99 г/л. 22. 18,64 г/л. 23. 441 мг. 24. 7,90 мг/л.
 25. 0,01070 моль/л. 26. 1,897 г/л. 27. 361,4 мг/л. 28. 67,16 мг/л.
 29. 76,04%; 77,66% (теор.). 30. 3,49%. 31. 85,00%; 85,25% (теор.).
 32. 1,33%. 33. 95,78%. 34. 0,2974 г/л. 35. 5,245 г/л. 36. 2,6828 г/л.
 37. 5,05; 13,48 и 8,43 ммоль/л. 38. 1,32, 4,49 и 3,17 ммоль/л. 39. 7,28%.
 40. 5,01%. 41. 2,93%. 42. 0,77%. 43. 39,56%. 44. 3,18%. 45. 21,41%.
 46. 13,41%. 47. 1) 0,5556 г/л Fe; 0,8362 г/л Cu; 2) 0,5342 г/л Fe;
 0,7877 г/л Cu; 3) 1,306 г/л Fe; 2,022 г/л Cu; 4) 1,718 г/л Fe; 2,413 г/л Cu;
 5) 0,6460 г/л Fe; 4,136 г/л Cu; 6) 0,5281 г/л Fe; 4,043 г/л Cu. 48. 16,10%
 CaCO₃; 28,15% MgCO₃. 49. 35,75% CaO; 20,80% MgO. 50. 1,41%.
 51. 9,87% Pb; 5,21% Mg; 12,65% Zn. 52. 6,37% Pb; 14,70% Zn; 77,57%

Cu. 53. 13,44% Fe₂O₃; 43,23% NiO; 43,33% Al₂O₃. 54. 6,18% BaO;
 93,82% Fe₂O₃. 55. 13,36% NiO; 0,59% CoO; 86,05% Fe₂O₃. 56. 100,0 мл.
 57. 0,46 г. 58. 1) 3,486 г/л; 2) 2,759 г/л; 3) 1,383 г/л; 4) 1,630 г/л.
 59. 23,98%. 60. 36,09%. 61. 1) 2,49%; 2) 2,19%; 3) 2,07%; 4) 9,86%;
 5) 6,71%; 6) 11,34%. 62. 10,24%.

ГЛАВА 10

1. а) 0,7902 г; б) 1,6786 г; в) 1,4783 г. 2. а) 115,35 мл; б) 25,07 мл.
 3. а) 625,1 мл; б) 558,5 мл. 4. а) 2,4818 г; б) 2,5157 г; в) 1,3132 г.
 5. 250 мл. 6. 0,1019 моль/л; $f_{\text{экр}} = \frac{1}{2}$. 7. 0,01366 моль/л; $\frac{1}{2}\text{Na}_3\text{AsO}_3$;
 0,0001501 г/мл. 8. 0,02214 моль/л; $\frac{1}{2}\text{I}_2$; 0,001095 г/мл. 9. ~0,3 г.
 10. 2,649 г. 11. 0,27 г. 12. 0,3699 г. 13. 17,90 мл. 14. 2,672 г.
 15. 0,005925 г/мл; 0,0006495 г/мл. 16. 0,01332 г/мл. 17. 0,08749 моль/л.
 18. ~0,1 г. 19. 0,006339 г/мл. 20. 0,06161 моль/л. 21. 0,03359 моль/л
 $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,01980 моль/л $\frac{1}{2}\text{I}_2$. 22. 99,44%. 23. 23,99 мл.
 24. 37,81%; 0,003161 г/мл. 25. 0,09957 моль/л. 26. 0,1531 моль/л;
 0,02420 г/мл. 27. 0,1012 моль/л. 28. 79,14%. 29. 42,26%. 30. 1,41%
 Fe₂O₃; 4,75% V₂O₅. 31. 6,37%. 32. 1,17%. 33. 3,90%. 34. 4,17%.
 35. 80,53%. 36. 84,57%. 37. 0,2393 г. 38. 3,50 мл. 39. 19,08%.
 40. 23,2745 г/л. 41. 98,28%. 42. 23,88 мл. 43. 48,03%.
 44. 0,0290 моль/л. 45. 2,03%. 46. 0,0191 г. 47. 0,1308 г. 48. 1) 0,0405 г
 Fe; 0,0212 г Cr; 2) 0,0508 г Fe; 0,0198 г Cr; 3) 0,0635 г Fe; 0,0179 г Cr;
 4) 0,0527 г Fe; 0,0160 г Cr; 5) 0,0349 г Fe; 0,0274 г Cr; 6) 0,0755 г Fe;
 0,0114 г Cr. 49. 91,15%. 50. 0,5603 г. 51. 28,63%. 52. 74,18% Fe;
 25,82% Fe₂O₃. 53. 2,50%. 54. Fe₂O₃. 55. 92,21%. 56. 3,61%. 57. 3,59%.
 58. 69,23%. 59. 0,2523 г. 60. 5,04 г/л. 61. 2,61 мг/мл. 62. 98,23%.
 63. 74,91%. 64. 0,1588 г. 65. 0,0684 г. 66. 0,7415 г. 67. 80,53%.
 68. 0,5150 г/л. 69. 18,16%. 70. 0,2023 г/л. 71. 2,5868 г/л. 72. 18,21%.
 73. 0,03848 г. 74. 1) 0,004156 моль/л и 1,423 мг/мл; 2) 0,007505 моль/л
 и 1,598 мг/мл; 3) 0,006658 моль/л и 2,630 мг/мл; 4) 0,005750 моль/л
 и 2,293 мг/мл; 5) 0,01185 моль/л и 1,891 мг/мл; 6) 0,005669 моль/л
 и 1,254 мг/мл; 7) 0,005411 моль/л и 0,761 мг/мл; 8) 0,01034 моль/л
 и 1,301 мг/мл; 9) 0,01189 моль/л и 3,867 мг/мл; 10) 0,008369 моль/л
 и 1,909 мг/мл; 11) 0,01130 моль/л и 1,539 г/мл; 12) 0,004096 моль/л
 и 1,581 мг/мл. 75. 1) 85,79%; 2) 89,94%; 3) 77,82%; 4) 83,71%;
 5) 78,63%; 6) 92,05%; 7) 85,39%; 8) 96,67%; 9) 97,93%; 10) 91,19%;
 11) 98,04%; 12) 94,39%. 76. 1) 70,07%; 2) 45,25%; 3) 99,98%.
 77. 25,44%. 78. 1,4324 г/л KIO₃; 1,0194 г/л KBrO₃. 79. 2,38%.
 80. 6,26%. 81. 0,0434 мг/мл. 82. 0,0217 г. 83. 0,0402 г. 84. 99,98%.
 85. 21,68 мг/л. 86. 0,3992 г/л. 87. 99,67%. 88. 0,0213 г.
 89. 0,6335 мг/л. 90. 0,6738 г/л. 91. 0,1343 мг/мл. 92. 11,43%.
 93. 0,1025 г. 94. 2,24%. 95. 1) $\leq 0,01\%$; 2) $\ll 0,01\%$; 3) $-0,01\%$.
 96. а) $< 0,01\%$; б) $\ll 0,01\%$; в) $\ll 0,01\%$. 97. а) $\ll 0,01\%$; б) 32,4%.

ГЛАВА 11

1. 1) 374,143 нм; 2) 361,771 нм; 3) 486,699 нм; 4) 248,643 нм; 5) 327,345 нм. 2. 1) Zn; 2) Pb; 3) Al; 4) Cu. 3. 1) 247,642 нм; 2) 308,467 нм; 3) 350,101 нм; 4) 487,028 нм; 5) 282,427 нм. 4. 1) Fe, Mo; 2) Fe, W; 3) Al, Cr, Co; 4) Al, Fe; 5) Al, Zn, Cr; 6) Mg, Zn; 7) Cu, Pb; 8) Cu, Sn; 9) Sn, Pb; 10) Pb. 5. 1) 1,2%; 2) 0,22%; 3) 0,23%. 6. 2,57%. 7. 0,66%. 8. 2,50%. 9. 2,04%. 10. 1,44%. 11. 0,73%. 12. 0,85%. 13. 3,30%. 14. 1,66%. 15. 1,12%. 16. 7,08%. 17. 0,83%. 18. 1,12%. 19. 0,36%. 20. 1) 18,0%; 2) 0,26; 3) 0,56%; 4) 0,40% 5) 1,80%. 21. 1) 6,80%; 2) 7,60%; 3) 11,00%; 4) 10,00% 5) 8,60%. 22. 1) 3,20%; 2) 3,82%; 3) 4,03%; 4) 4,52%; 5) 2,98%. 23. 1) 3,75%; 2) 5,50%; 3) 6,75%. 24. 1) 10,00%; 2) 14,40%; 3) 16,25%. 25. 1) 400,0 мг/л; 2) 980,0 мг/л; 3) 1300,0 мг/л.

ГЛАВА 12

1. $1,4 \cdot 10^{-5}\%$. 2. $4,0 \cdot 10^{-6}\%$. 3. 1) 0,3928 г; 2) 0,1964 г; 3) 0,0393 г. 4. 1) 8,0978 г; 2) 2,6993 г; 3) 4,0489 г. 5. 1) 1,71 г/л; 2) 1,00 г/л; 3) 0,76 г/л; 4) 0,71 г/л. 6. 1) 1,07%; 2) 0,94%; 3) 0,90%; 4) 0,78%. 7. 1) 0,49%; 2) 0,45%; 3) 0,50%; 4) 0,46%. 8. 34,3 мг/л. 9. $2,231 \times 10^{-3}$ мг/мл. 10. 1) 74,78%; 2) 72,46%; 3) 65,92%. 11. 1) 58,20%; 2) 60,50%; 3) 64,00%. 12. 1) 16,48%; 2) 16,96%; 3) 17,20%. 13. 1) 12,19%; 2) 13,29%; 3) 14,17%. 14. 1) 1,51%; 2) 1,65%; 3) 1,75%. 15. 1) 1,76%; 2) 1,12%; 3) 0,53%. 16. 1) 17,00%; 2) 20,00%; 3) 30,00%. 17. 1) 2,69 мг/мл Pr, 3,84 мг/мл Sm; 2) 3,52 мг/мл Pr, 2,07 мг/мл Sm; 3) 1,86 мг/мл Pr, 2,98 мг/мл Sm. 18. 1) 0,0006625 моль/л; 2) 0,0006250 моль/л; 3) 0,0005625 моль/л. 19. 1) 0,34%; 5,45%; 2) 0,39%; 4,73%; 3) 0,44%; 4,20%. 20. 1) 0,95%; 1,05%; 2) 0,70%, 0,90%; 3) 0,97%; 0,47%. 21. 1) 16,27; 95,37 мг/л; 2) 7,44; 43,44 мг/л; 3) 5,08; 29,67 мг/л. 22. 1) 0,191; 0,0821 мкг/мл; 2) 0,210; 0,0834 мкг/мл; 3) 0,249; 0,114 мкг/мл. 23. 1) 28,5; 6,23 мкг/мл; 2) 17,2; 20,4 мкг/мл; 3) 25,8; 13,8 мкг/мл. 24. 1) 1,30 мг; 2) 1,53 мг; 3) 1,88 мг. 25. 1) 0,452; 0,146 г/л; 2) 0,274; 0,351 г/л; 3) 0,369; 0,418 г/л. 26. 1) 8,32%; 2) 7,00%; 3) 6,83%. 27. 1) 5,02%; 2) 2,84%; 3) 6,07%. 28. 0,08669. 29. 99,48%. 30. 1) 3,45 мг/л; 2) 6,45 мг/л; 3) 9,45 мг/л. 31. 1) 55,05; 43,10%; 2) 39,94; 26,52%; 3) 41,33; 47,74%; 4) 45,04; 47,52%. 32. 1) 6,06%; 2) 9,79%; 3) 3,84%. 33. 1) 95,76%; 2) 66,19%; 3) 97,06%; 4) 91,02%; 5) 98,73%. 34. 1) 93,07%; 2) 78,68%; 3) 86,04%; 4) 93,68%; 5) 95,77%. 35. 79,01%. 36. 1) 1,15%; 2) 2,85%; 3) 1,30%; 4) 4,10%. 37. 1) 69 г/л; 2) 60 г/л; 3) 26 г/л. 38. 1) 80,45%; 2) 83,90%; 3) 77,80%; 4) 88,90%; 5) 83,95%; 6) 86,40%; 7) 83,55%; 8) 87,30%; 9) 80,25%; 10) 78,70%. 39. 1) 30%; 70%; 2) 45%; 70%; 3) 50%; 50%; 4) 60,5%; 38%; 5) 81,5%; 18,5%. 40. 1) 81,2%; 17,2%; 2) 84,0%; 6,0%; 3) 90,6%; 5,6%; 4) 72,7%; 10%; 5) 88%; 9%. 41. 1) 3,5 г/100 мл; 2) 4,5 г/100 мл; 3) 29 г/100 мл; 4) 2,55 г/100 мл. 43. 1) 64,4%; 35,6%; 2) 67,3%; 32,7%; 3) 72,5%; 27,5%. 44. 1) 3,48 г/200 мл; 94 г/200 мл; 2) 2,28 г/200 мл; 83 г/200 мл; 3) 1,52 г/200 мл; 69 г/200 мл;

4) 1,36 г/200 мл; 53 г/200 мл; 5) 3,74 г/200 мл; 77 г/200 мл. 45. 1) 33,87% 2) 23,13%; 3) 30,00%; 4) 5,0%. 46. 1) 16%; 2) 27%; 3) 35,5%. 47. 1) 4,35%; 2) 3,5%; 3) 1,95%. 48. 1) 77%; 2) 75,5%; 3) 83,5%. 49. 1) 0,09; 0,0095 моль/л; 2) 0,085; 0,0165 моль/л; 3) 0,05; 0,0065 моль/л.

ГЛАВА 13

1. 1) $0,70 \cdot 10^{-2}\%$; 2) $0,59 \cdot 10^{-2}\%$; 3) $0,36 \cdot 10^{-2}\%$. 2. 1) 0,31; 0,72; 0,67; 1,75 г/т; 2) 0,49; 0,90; 0,63; 2,90 г/т; 3) 0,70; 1,06; 0,47; 3,50 г/т. 3. 1) 50,0 мг/кг; 2) 50,0 мг/кг; 3) 60,0 мг/кг. 4. 1) 6,6%; 2) 2,9%; 3) 8,98%; 4) 5,94%.

ГЛАВА 14

1. 1) $8,2 \cdot 10^{-3}\%$; 2) $1,15 \cdot 10^{-2}\%$; 3) $2,95 \cdot 10^{-2}\%$. 2. 1) $4,5 \times 10^{-3}$ моль/л; 2) $4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3) $5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 3. 1) 1,03%; 2) 0,44%; 3) 1,29%. 4. 54,35%. 5. 1) $3,34 \cdot 10^{-3}\%$; 2) $3,29 \cdot 10^{-3}\%$; 3) $3,10 \cdot 10^{-3}\%$. 6. 1) $7,2 \cdot 10^{-3}\%$; 2) $4,6 \cdot 10^{-3}\%$; 3) $3,5 \cdot 10^{-3}\%$. 7. 1) 433 мг/л; 2) 388 мг/л; 3) 280 мг/л. 8. 25,42%. 9. 0,077%.

ГЛАВА 15

1. а) $5 \cdot 10^{-3}\%$; б) $1 \cdot 10^{-2}\%$; в) $5 \cdot 10^{-2}\%$; 2. 1) $6,24 \cdot 10^{-4}\%$; 2) $5,87 \cdot 10^{-4}\%$; 3) $3,15 \cdot 10^{-4}\%$. 3. а) 0,238 мкг; б) 1,19 мкг; в) 2,38 мкг. 4. 1) $7,9 \cdot 10^{-2}$ мкг; 2) $7,9 \cdot 10^{-3}$ мкг; 3) $7,9 \cdot 10^{-4}$ мкг. 5. 1) $9,90 \cdot 10^{-4}\%$; 2) $2,18 \cdot 10^{-3}\%$; 3) $3,16 \cdot 10^{-3}\%$. 6. 1) $3,36 \cdot 10^{-6}\%$; 2) $3,36 \cdot 10^{-6}\%$; 3) $1,20 \cdot 10^{-6}\%$. 7. 1) $1,65 \cdot 10^{-6}\%$; 2) $2,42 \cdot 10^{-6}\%$; 3) $1,88 \cdot 10^{-6}\%$. 8. 1) $1,257 \cdot 10^{-3}\%$; 2) $1,154 \cdot 10^{-3}\%$; 3) $2,162 \cdot 10^{-3}\%$. 9. $4,85 \cdot 10^{-3}\%$. 10. 1) $3,8 \cdot 10^{-3}$ мг/мл; 2) $6,7 \cdot 10^{-3}$ мг/мл; 3) $9,4 \cdot 10^{-3}$ мг/мл; 4) $5,8 \cdot 10^{-3}$ мг/мл. 11. 1) 4,50%; 2) 5,06%; 3) 5,59%; 4) 6,00. 12. 1) 0,80%; 2) 0,53%; 3) 1,02%; 4) 0,82%. 13. $3 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл; 2) $7 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл; 3) $4 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл. 14. 1) $5,21 \cdot 10^{-6}\%$; 2) $1,01 \cdot 10^{-5}\%$; 3) $1,44 \cdot 10^{-5}\%$. 15. 1) $61,64 \cdot 10^{-7}\%$; 2) $2,46 \cdot 10^{-7}\%$; 3) $1,42 \cdot 10^{-7}\%$. 16. 1) $1,51 \cdot 10^{-2}\%$; 2) $1,18 \cdot 10^{-2}\%$; 3) $7,74 \cdot 10^{-2}\%$. 17. 1) $2,67 \cdot 10^{-2}\%$; 2) $2,96 \cdot 10^{-2}\%$; 3) $3,14 \cdot 10^{-2}\%$. 18. 0,44%. 19. 1,14%. 20. 2,96 мг/мл. 21. 0,73%.

ГЛАВА 16

1. 1) 6,41%; 2) 11,60%; 3) 17,95%; 4) 23,25. 2. 1) 14,0%; 2) 18,0%; 3) 27,0%; 4) 34,0%. 3. 1) 350 мг/л; 2) 356 мг/л; 3) 351 мг/л; 4) 350 мг/л. 4. 1) 5,56 г; 2) 5,75 г; 3) 5,75 г; 4) 5,75 г. 5. 1) 0,0937 г; 2) 0,1304 г; 3) 0,1745 г; 4) 0,2266 г. 6. 66,02%; 2) 62,46%; 3) 70,33%; 4) 59,42%. 7. 1) $2,838 \cdot 10^{-7}$ г/мл; 2) $2,537 \cdot 10^{-8}$ г/мл; 3) $2,932 \times 10^{-9}$ г/мл. 8. 1) $1,40 \cdot 10^{-8}\%$; 2) $6,00 \cdot 10^{-5}\%$; 3) $2,71 \cdot 10^{-5}\%$. 9. 1,7 мг и 1,200 мг. 10. 1) 1,263 мг/мл; 2) 1,572 г/мл; 3) 0,794 мг/мл.

11. $7,153 \cdot 10^{-3}$ г и $3,187 \cdot 10^{-3}$ г. 12. 1) $0,04008$ г/л; 2) $0,03607$ г/л; 3) $0,03006$ г/л. 13. $1,804 \cdot 10^{-2}$ г/л и $8,507 \cdot 10^{-3}$ г/л. 14. 1) $0,1429$ мг/мл; 2) $0,0988$ мг/мл.

ГЛАВА 17

1. 1) 36,10%; 2) 26,84%; 3) 34,43%. 2. 1) 16,38%; 2) 30,05%; 3) 70,57%. 3. 1) 17,34%; 2) 11,49%; 3) 12,21%; 4) 11,47%. 4. 1) $0,02800$ г/л NaOH; $0,01363$ г/л NH_3 ; 2) $0,02400$ г/л NaOH; $0,01669$ г/л NH_3 ; 3) $0,04000$ г/л NaOH; $0,008852$ г/л NH_3 . 5. 1) $0,1812$ г HCl; $0,1160$ г CH_3COOH ; 2) $0,1912$ г HCl; $0,1210$ г CH_3COOH ; 3) $0,1902$ г HCl; $0,1376$ г CH_3COOH . 6. 1) $0,0064$ моль/л; 2) $0,034$ моль/л; 3) $0,066$ моль/л; 4) $0,112$ моль/л; 5) $0,190$ моль/л. 7. 1) $0,00098$ моль/л; 2) $0,01036$ моль/л; 3) $0,0561$ моль/л; 4) $0,0867$ моль/л; 5) $0,1420$ моль/л. 8. 1) $0,02363$ г H_2SO_4 ; $0,01538$ г CuSO_4 ; 2) $0,02263$ г H_2SO_4 ; $0,01922$ г CuSO_4 ; 3) $0,02292$ г H_2SO_4 ; $0,01653$ г CuSO_4 . 9. 1) $0,1229$ г; 2) $0,1208$ г; 3) $0,1208$ г. 10. 1) $0,0006028$ г/мл; 2) $0,0005936$ г/мл; 3) $0,0005966$ г/мл. 11. 1) $0,03486$ г; 2) $0,03316$ г. 12. 1) 95,84%; 2) 94,63%; 3) 99,84%. 13. 93,82%. 14. 1) 99,09%; 2) 23,99% диэтиламина; 47,57% дифениламина; 3) 28,74% диэтиламина; 45,17% *n*-нитроанилина, 21,07% мочевины; 4) 19,35% диэтиламина; 21,94% *n*-хлоранилина; 44,77% дифениламина; 13,28% ацетамида.

ГЛАВА 18

1. 1) 2,69; 2) 7,83; 3) 4,99; 4) 7,91; 5) 5,27; 6) 3,08. 2. 1) $8,90 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2) $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3) $2,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4) $1,58 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 3. 1) 34,80%; 2) 27,47%; 3) 19,55%; 4) 6,94%. 4. 1) 36,5 мг; 2) 31,0 мг. 5. 1) $12,01$ г/л; 2) $9,01$ г/л. 6. 1) $0,7500$ моль/л; 2) $0,9000$ моль/л. 7. 1) $0,0912$ г/л HCl и $0,3246$ г/л H_3BO_3 ; 2) $0,1914$ г/л HCl и $0,3555$ г/л H_3BO_3 . 8. 48,00%. 9. 2,50 г/л. 10. 9,21 г/л. 11. 58,24%. 12. 93,08%. 13. 26,78%. 14. 9,52%. 15. 5,35%. 16. 1) $0,1030$ моль/л; 2) $0,09028$ моль/л; 3) $0,1046$ моль/л. 17. 6,12%. 18. 97,98%. 19. 1) 28,76% аланина; 71,24% фенилаланина; 2) 1) 45,40% аланина, 54,60% фенилаланина. 20. 1) 71,90%; 2) 72,13%.

ГЛАВА 19

1. 1) $-0,755$ В; 2) $-0,742$ В; 1; 3) $-1,00$ В; 1; 4) $-0,597$ В; 3. 2. 1) $1,52 \cdot 10^{-3}\%$; 2) $1,09 \cdot 10^{-3}\%$; 3) $1,30 \cdot 10^{-3}\%$. 3. 1) 44,93%; 2) 52,00%; 3) 55,00%. 4. 1) 0,177; 0,283; 0,0923 мг/мл; 2) 0,324; 0,145; 0,108 мг/мл; 3) 0,309; 0,148; 0,0628 мг/мл. 5. 1) 0,60%; 2) 0,70%; 3) 0,90%; 4) 1,10%. 6. 1) 53,65%; 40,43%; 1,06%; 2) 56,97%; 38,62%; 1,20%; 3) 44,21%; 27,28%; 1,26%. 7. 1) 8,81%; 2) 8,46%; 3) 8,43%; 4) 8,06%. 8. 1) 3,81%; 88,32%; 2) 77,69%; 20,74%; 3) 62,46%; 12,16%. 9. 1) 2,22%; 2) 1,22%; 3) 1,27%; 4) 2,65%. 10. 1) 9,23%; 2) 8,80%;

3) 9,57%; 4) 9,56%. 11. 1) 38,34 мг/г; 2) 45,47 мг/г; 3) 26,52 мг/г. 12. 1) 743,7 мг/кг; 2) 811,2 мг/кг; 3) 935,9 мг/кг; 4) 478,7 мг/г; 5) 969,1 мг/кг; 6) 806,3 мг/кг. 13. 1) 98 мг/л; 2) 73 мг/л; 3) 165 мг/л; 4) 195 мг/л; 5) 323 мг/л; 6) 366 мг/л; 7) 488 мг/л; 8) 244 мг/л; 9) 586 мг/л; 10) 122 мг/л. 14. 1) 22,56; 27,86 мг/л; 2) 17,48; 22,24 мг/л; 3) 24,78; 22,24 мг/л. 15. 1) 203 мг/л; 2) 132 мг/л; 3) 86 мг/л; 4) 249 мг/л; 5) 335 мг/л. 16. 1) 1120 мг/л; 2) 832 мг/л; 3) 1008 мг/л; 4) 736 мг/л; 5) 1248 мг/л.

ГЛАВА 20

1. 1) 1,26%; 2) 0,82%; 3) 0,68%; 4) 1,01%. 2. 1) $0,1048$ моль/л; 2) $0,0651$ моль/л; 3) $0,0446$ моль/л; 4) $0,1396$ моль/л. 3. 1) 11,66% Cu и 38,02% Pb; 2) 10,28% Cu и 33,51% Pb; 3) 9,60% Cu и 31,30% Pb; 4) 8,34% Cu и 27,18% Pb. 4. 1) 20 мин; 2) 30 мин; 3) 35 мин; 4) 38 мин. 5. 1) Cr; 2) Bi; 3) Sb. 6. 1) $0,2033$ г; 20,24%; 2) $0,2642$ г; 23,49%; 3) $0,3252$ г; 26,12%; 4) $0,4065$ г; 29,76%. 7. 1) 10,95%; 2) 8,30%; 3) 6,08%; 4) 9,46%. 8. 1) 13 мин 25 с; 2) 16 мин 45 с; 3) 23 мин 45 с; 4) 11 мин 58 с. 9. 1) 0,50 А; 2) 0,30 А; 3) 0,20 А; 4) 0,25 А. 10. 1) 0,87%; 2) 1,02%; 3) 1,08%; 4) 1,59%. 11. 1) 12,38 мин; 2) 20,79 мин; 3) 29,70 мин; 4) 40,84 мин. 12. 1) 7,88%; 2) 10,00%; 3) 9,25%; 4) 12,11%. 13. 1) 4,20 мг; 2) 4,76 мг; 3) 5,38 мг; 4) 5,94 мг. 14. 1) 6,44 мг; 2) 5,05 мг; 3) 4,14 мг; 4) 8,10 мг. 15. 1) $0,0933$ моль/л; 2) $0,1244$ моль/л; 3) $0,1813$ моль/л; 4) $0,1539$ моль/л. 16. 1) $4,52 \cdot 10^{-3}\%$; 2) $3,78 \cdot 10^{-3}\%$; 3) $2,60 \cdot 10^{-3}\%$; 4) $5,20 \cdot 10^{-3}\%$. 17. 1) $2,32 \cdot 10^{-2}\%$; 2) $1,51 \cdot 10^{-2}\%$; 3) $9,18 \cdot 10^{-3}\%$; 4) $3,00 \cdot 10^{-2}\%$. 18. 1) 40,5 мкг; 2) 66,5 мкг; 3) 103,7 мкг; 4) 149,5 мкг. 19. 1) 0,169 мг; 2) 0,128 мг; 3) 0,295 мг; 4) 0,376 мг. 20. 1) 24,6 мг; 2) 59,0 мг; 3) 40,0 мг; 4) 14,8 мг. 21. 1) 0,07%; 2) 0,41%; 3) 0,11%; 4) 0,24%; 5) 0,74%. 22. 1) $6,93 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2) $4,77 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3) $3,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4) $2,43 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 23. 1) 15,64 мкг/мл; 2) 18,43 мкг/мл; 3) 12,06 мкг/мл; 4) 8,53 мкг/мл. 24. 1) $0,5011$ г; 2) $0,3987$ г; 3) $0,4982$ г; 4) $0,4030$ г. 25. 1) $0,3565$ г/л; 2) $0,4228$ г/л; 3) $0,5165$ г/л; 4) $0,5850$ г/л. 26. 1) 0,63 мг; 2) 0,74 мг; 3) 0,86 мг; 4) 1,11 мг.

ГЛАВА 21

1. 11 мин. 2. 2780. 3. 1) 99,67%; 0,33%; 2) 98,26%; 1,74%; 3) 96,52%; 3,48%. 4. 3,58%. 5. 1) 0,105%; 2) 1,13%; 3) 0,1%. 6. 1) 47,78%; 2) 37,92%; 3) 32,55%. 7. 1) 21,95%; 24,72%; 34,17%; 19,16%; 2) 22,52%; 26,40%; 11,05%; 40,03%; 3) 49,45%; 17,28%; 21,75%; 11,52%. 8. 1) 8,47%; 2) 4,70%; 3) 3,60%. 9. 1) 0,75%; 2) 2,93%; 3) 1,15%. 10. 1) $0,78$ ммоль/г; 2) $0,63$ ммоль/г; 3) $0,44$ ммоль/г. 11. 1) 0,29 г/л; 2) 0,53 г/л; 3) 2,00 г/л. 12. 1,69 ($1/2 \text{ Cu}^{2+}$)/г. 13. 1) $20,02$ г/л; 2) $18,27$ г/л; 3) $13,33$ г/л; 4) $6,89$ г/л. 14. 1) 2,5%; 2) 1,98%; 3) 1,56%. 15. 1) 24 мг/мл; 2) 18 мг/мл; 3) 8 мг/мл. 16. 85,7 мг. 17. 1) 1,60%; 2) 2,93%; 3) 4,37%. 18. 1) 1,71%; 2,54%;

0,59%; 2) 2,71%; 3,80%; 1,09%; 3) 2,33%; 3,17%; 0,92%. 19. 1) 16 мг; 2) 19,7 мг; 3) 26,8 мг; 4) 16,3 мг; 5) 16,2 мг; 6) 18 мг. 20. 1) 90 мг/мл; 2) 36,25 мг/мл; 3) 62,5 мг/мл.

ГЛАВА 22

1. 0,04. 2. 0,078; 0,08. 3. 0,04; 0,07. 4. $0,3 \cdot 10^{-3}$; $0,4 \cdot 10^{-3}$. 5. $0,23 \cdot 10^{-5}$; $0,22 \cdot 10^{-5}$. 6. $2,6 \cdot 10^{-2}$; $1,8 \cdot 10^{-2}$. 7. $1,2 \cdot 10^{-4}$; $0,8 \cdot 10^{-4}$. 8. $0,4 \cdot 10^{-3}$. 9. 0,02. 10. Нет. 11. Да. 12. Да. 13. Нет. 14. Нет. 15. Имеется. 16. Имеется у второго студента. 17. Нет. 18. Различие значимо при $\alpha = 0,95$. 19. Различие значимо при $\alpha = 0,95$. 20. 0,10; 0,187%; 0,151%; 0,121%. 21. 3 пробы. 22. 7,10%; да при $n = 6$. 23. 4 пробы. 24. 11 проб. 25. Точность различается незначимо; различие $\bar{X}$ значимо. 26. Точность различается незначимо; различие $\bar{X}$ незначимо. 27. Различие значимо. 28. $a = -0,18 \pm 0,02$; $b = 9,70 \pm 0,32$. 29. $y = (-0,01 \pm \pm 0,7) + (17,6 \pm 0,6)x$; допустимо уравнение $y = (17,50 \pm 0,2)x$. 30. $y = (0,061 \pm 0,015) + (0,059 \pm 0,003) \cdot 10^{-8} x$; $4,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л; 4,6%.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
-------------------	---

часть 1

Ионные равновесия в растворе

глава 1.	Равновесия в водных растворах кислот и оснований	
	Вопросы и упражнения	4
	Решение типовых задач	6
	Задачи	12
глава 2.	Равновесия в растворах малорастворимых соединений	
	Вопросы и упражнения	19
	Решение типовых задач	20
	Задачи	24
глава 3.	Равновесия в растворах координационных соединений	
	Вопросы и упражнения	28
	Решение типовых задач	30
	Задачи	34
глава 4.	Равновесия при протекании окислительно-восстановительных процессов	
	Вопросы и упражнения	39
	Решение типовых задач	42
	Задачи	44
глава 5.	Влияние ионной силы на равновесия в растворах электролитов	
	Вопросы и упражнения	48
	Решение типовых задач	49
	Задачи	52

часть 2

Количественный анализ

глава 6.	Гравиметрический анализ	
	Вопросы и упражнения	53
	Решение типовых задач	57
	Задачи	64

глава 7.	Кисотно-основное титрование	
	Вопросы и упражнения	74
	Решение типовых задач	80
	Задачи	87
глава 8.	Осадительное титрование	
	Вопросы и упражнения	100
	Решение типовых задач	103
	Задачи	108
глава 9.	Методы комплексообразования	
	Вопросы и упражнения	117
	Решение типовых задач	123
	Задачи	125
глава 10.	Окислительно-восстановительное титрование	
	Вопросы и упражнения	136
	Решение типовых задач	145
	Задачи	151

часть 3

Физико-химические методы анализа

глава 11.	Эмиссионный спектральный анализ	
	Вопросы и упражнения	167
	Решение типовых задач	169
	Задачи	172
глава 12.	Абсорбционная спектроскопия	
	Вопросы и упражнения	179
	Решение типовых задач	183
	Задачи	188
глава 13.	Атомно-абсорбционный спектральный анализ	
	Вопросы и упражнения	206
	Решение типовых задач	207
	Задачи	207
глава 14.	Нефелометрия и турбидиметрия	
	Вопросы и упражнения	209
	Решение типовых задач	210
	Задачи	211
глава 15.	Люминесцентный анализ	
	Вопросы и упражнения	214
	Решение типовых задач	216
	Задачи	218

глава 16.	Радиометрические методы анализа	
	Вопросы и упражнения	226
	Решение типовых задач	227
	Задачи	229
глава 17.	Кондуктометрический анализ. Высоочастотное титрование	
	Вопросы и упражнения	233
	Решение типовых задач	236
	Задачи	237
глава 18.	Потенциометрические методы анализа	
	Вопросы и упражнения	243
	Решение типовых задач	247
	Задачи	249
глава 19.	Полярография и амперометрическое титрование	
	Вопросы и упражнения	256
	Решение типовых задач	258
	Задачи	260
глава 20.	Электрогравиметрический анализ (электролиз). Кулонометрия	
	Вопросы и упражнения	267
	Решение типовых задач	269
	Задачи	270
глава 21.	Хроматография	
	Вопросы и упражнения	277
	Решение типовых задач	279
	Задачи	280
глава 22.	Математическая обработка результатов анализа	
	Вопросы и упражнения	286
	Решение типовых задач	287
	Задачи	296
	Приложение	300
	Ответы к задачам	305

Учебное издание

**Васильев Владимир Павлович,
Кочергина Людмила Александровна,
Орлова Татьяна Дмитриевна**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Сборник вопросов, упражнений и задач

Пособие для вузов

Зав. редакцией Б. В. Понкратов
Ответственный редактор В. Н. Бораненкова
Художественное оформление Л. П. Копачева
Технический редактор Н. И. Герасимова
Компьютерная верстка В. В. Ивлиева
Корректор Н. С. Соболева

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 77.99.02.953.Д.006315.08.03 от 28.08.2003.
Подписано к печати 10.09.04. Формат 60×90 ¹/₁₆. Бумага типографская.
Гарнитура «Школьная». Печать офсетная. Усл. печ. л. 20,0.
Тираж 3000 экз. Заказ № 4437.

ООО «Дрофа». 127018, Москва, Сушеvский вал, 49.

По вопросам приобретения продукции
издательства «Дрофа» обращаться по адресу:
127018, Москва, Сушеvский вал, 49.
Тел.: (095) 795-05-50, 795-05-51. Факс: (095) 795-05-52.

Торговый дом «Школьник».
109172, Москва, ул. Малые Каменщики, д. 6, стр. 1А.
Тел.: (095) 911-70-24, 912-15-16, 912-45-76.

Магазины «Переплетные птицы»:
127018, Москва, ул. Октябрьская, д. 89, стр. 1.
Тел.: (095) 912-45-76;

140408, Московская обл., г. Коломна, Голутвин,
ул. Октябрьской революции, 366/2.
Тел.: (095) 741-59-76.

Отпечатано с готовых диапозитивов на ФГУП ордена «Знак Почета»
Смоленская областная типография им. В. И. Смирнова.
214000, г. Смоленск, проспект им. Ю. Гагарина, 2.