

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ



КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
(УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра аналитической химии и экологии

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Методические указания и контрольные задания
для студентов заочного отделения

Кемерово 2015

Составили:

Е.В. Короткая, профессор, д.т.н.;
Л.А. Иванова, доцент, к.т.н.;
А.К. Горелкина, старший преподаватель, к.х.н.;
Н.С. Голубева, доцент, к.т.н.

Рассмотрены и утверждены на заседании кафедры
«Аналитическая химия и экология»
протокол № 9 от 13.05.2015 г.

Рекомендованы к печати редакционно-издательским советом
университета
протокол № от « » 2015 г.

Представлены методические рекомендации по изучению курса аналитической химии, рекомендуемая литература, примеры решения задач, а также варианты и задания контрольной работы для студентов заочного отделения специальностей, изучающих дисциплины «Аналитическая химия», «Химические методы исследования свойств сырья и продукции».

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия является одной из основных химических дисциплин, преподаваемых в технологических вузах, связанных с пищевыми производствами. Методы качественного и количественного анализа используют для техно-химического контроля сырья, полуфабрикатов и готовой продукции пищевой промышленности. Каждому специалисту, работающему в этой области, необходимо овладеть теоретическими знаниями важнейших методов анализа и умением производить вычисления, связанные с приготовлением растворов и обработкой результатов анализа. Выполнение контрольной работы по данным методическим указаниям поможет справиться с этой задачей. Задания, содержащие теоретические вопросы, составлены согласно программе изучения дисциплин курса аналитической химии, которая приведена в методических указаниях. Разделы заданий, в которых необходимо производить вычисления, кроме контрольных заданий содержат несколько примеров решений, облегчающих выполнение заданий.

В приложении методических указаний представлен необходимый справочный материал.

При составлении методических указаний учтены рекомендации ИЮПАК: использованы современные определения физических величин и единицы их измерения в соответствии с Международной системой единиц (СИ).

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

В учебный план изучения курса аналитической химии входят лекции, контрольная работа, лабораторный практикум, а также индивидуальные консультации.

Для успешного освоения курса в первую Вам очередь необходимо ознакомиться с теоретическим материалом согласно программе, приведенной в разделе I. Список рекомендуемой литературы приведен в конце программы. Затем приступайте к выполнению контрольной работы.

Номер варианта контрольной работы выбирается по сумме двух последних цифр в номере зачетной книжки. Например, если номер в зачетной книжке 2178, то вам следует выполнять задания под номерами ($7 + 8 = 15$) 1.2.15, 2.2.15, 3.2.15, 4.1.15...7.1.15, 7.2.15 и т.д. (и того в сумме 12 заданий).

Контрольные работы, выполненные не по своему варианту, возвращаются непроверенными.

Контрольная работа должна быть выполнена в отдельной тетради с полями. Условия задач переписываются полностью и в порядке, указанном в контрольной работе. На теоретические вопросы отвечайте полно, но кратко; уравнения химических реакций записывайте в ионно-молекулярной форме. В задачах приводите полный ход решения: уравнения химических реакций, расчетные выражения в общем виде (формулы) и с подставленными числовыми значениями, числовые значения постоянных величин. Вычисления проводите с необходимой точностью. Точность вычислений зависит от рассчитываемой величины: значения объемов и массовых долей вычисляйте с точностью до второго знака после запятой; вычисления массы и молярных концентраций проводите с точностью до четвертого знака после запятой; расчеты величины титра – с точностью до шестого знака после запятой.

Выполненную полностью контрольную работу отправляйте на проверку рецензенту.

Если контрольная работа не зачтена, то необходимо выполнить работу над ошибками в той же тетради и вновь отправить на проверку. Рецензию на контрольную работу сохраняйте до получения зачета.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

X – условное обозначение формулы частицы вещества (например HCl, MnO_4^- , H^+ и др.)

$n(X)$ – количество вещества, моль;

$n_{\text{ЭКВ.}}(X)$ – количество эквивалента вещества, моль;

$M(X)$ – молярная масса, г/моль;

$M_{\text{ЭКВ.}}(X)$ – молярная масса эквивалента, г/моль;

$C(X)$ – молярная концентрация, моль/дм³, (M);

$C_{\text{ЭКВ.}}(X)$ – молярная концентрация эквивалента, моль/дм³;

$T(X)$ – титр раствора, г/см³;

$T(\text{РВ/ОВ})$ – титр рабочего вещества по определяемому веществу, г/см³;

ω – массовая доля, %;

$V(X)$ – моляльность раствора, моль/кг;

ρ – плотность раствора, г/см³, кг/м³;

m – масса, г, кг;

E° – стандартный потенциал, В;

E – реальный потенциал, В;

РВ – рабочее вещество;

ОВ – определяемое вещество;

ВФ – весовая форма анализируемого компонента;

ПР – произведение растворимости;

S – растворимость осадка, г/см², г/дм³, моль/дм³;

a – активность ионов;

$\gamma(A)$ – коэффициент активности;

I – ионная сила раствора, моль/дм³;

$V_{\text{МК}}$ – объем мерной колбы, см³;

$V_{\text{АЧ}}$ – объем аликвотной части, см³;

z – число эквивалентности;

Z – заряд иона;

$f_{\text{ЭКВ.}} = 1/z$ – фактор эквивалентности.

ПРОГРАММА ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИН «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ», «ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИИ»

Введение

Понятия “аналитическая химия” и “химический анализ”. Значение аналитической химии в развитии методов химического контроля производства, автоматизации, регулирования, оптимизации и управления технологическими процессами.

Качественный и количественный анализ. Химический контроль производства продукции. Государственные стандарты и методы анализа сырья и готовой продукции.

Типы химических реакций и процессов в аналитической химии

Кислотно-основные равновесия в водных растворах (гомогенных системах). Раствор как среда для проведения аналитических реакций. Динамическое равновесие в растворах. Равновесие H^+ и OH^- - ионов в водных растворах, рН раствора. Вычисление $C(H^+)$, рН растворов кислот и оснований.

Равновесие в буферных растворах. Буферные растворы, их состав и сущность буферного действия. Использование буферных растворов в химическом анализе.

Равновесие в растворах гидролизующихся солей и амфотерных соединений. Вычисление концентрации ионов водорода и величины рН водных растворов гидролизующихся солей. Проявление амфотерных свойств соединений, образующихся или применяемых в процессе химического анализа. Использование явлений амфотерности для качественного обнаружения и количественного определения ионов.

Равновесие в системе раствор - осадок. Осаждение как один из основных методов химического анализа. Состояние динамических равновесий в гетерогенной системе осадок – насы-

щенный раствор. Производство растворимости. Использование его в практике химического анализа.

Окислительно-восстановительные реакции. Окислители и восстановители, применяемые в аналитической химии. Окислительно-восстановительные (редокс) потенциалы. Связь между величиной реального потенциала реакции и ее направлением. Влияние различных факторов на величину редокс-потенциала. Связь между константами равновесия окислительно-восстановительных реакций и стандартными окислительно-восстановительными потенциалами. Вычисление реальных окислительно-восстановительных потенциалов по уравнению Нернста.

Реакции комплексообразования. Характеристика комплексных соединений, имеющих значение в химическом анализе. Динамическое равновесие в растворах комплексных соединений. Константа нестойкости комплексных соединений. Использование комплексных соединений для обнаружения, маскировки, разделения ионов, растворения осадков, изменения окислительно-восстановительных потенциалов и т.д. Особое значение внутрикомплексных соединений в аналитической химии.

Основы качественного анализа

Понятие о качественном анализе. Реакции, проводимые “мокрым” и “сухим” путем. Идентификация индивидуального вещества и анализ смеси веществ.

Специфичность и чувствительность (предел обнаружения) аналитических реакций. Условия выполнения аналитических реакций (температура, концентрация, рН раствора). Способы повышения чувствительности реакций.

Анализ катионов и анионов. Деление катионов и анионов на аналитические группы. Дробный и систематический ход анализа. Наиболее важные качественные реакции обнаружения катионов и анионов. Подготовка вещества к анализу. Оценка содержания составных частей в анализируемом объекте в соответствии с ГОСТом и ТУ.

Количественный анализ

Понятие о количественном анализе. Значение количественного анализа и перспективы его развития. Современные успехи в области количественного анализа.

Классификация, методы количественного анализа. Ошибки, встречающиеся при количественных аналитических определениях. Математическая обработка результатов измерений. Рациональные правила вычисления и статистическая обработка экспериментальных данных.

Титриметрический (объемный) анализ

Сущность титриметрического анализа. Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в объемном анализе. Способы количественного выражения состава раствора. Подготовка проб для анализа. Способы титрования: прямое, обратное, титрование заместителя. Классификация методов объемного анализа.

Техника титриметрического анализа. Измерительная аналитическая посуда. Расчеты в титриметрическом анализе. Типовые примеры расчетов. Связь между точностью измерений и точностью вычислений.

Метод нейтрализации (кисотно-основное титрование). Характеристика метода. Установление точки эквивалентности. Кисотно-основные индикаторы. Теория кислотно-основных индикаторов. Интервал перехода индикатора, показатель титрования. Кривые титрования. Выбор индикатора. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Индикаторные ошибки и их вычисление. Применение метода нейтрализации в пищевой промышленности для определения кислотности и щелочности пищевых продуктов.

Методы осаждения и комплексообразования. Общая характеристика методов. Кривые титрования. Способы определения точки эквивалентности. Важнейшие индикаторы, применяемые в методах осаждения и комплексообразования. Классификация методов осаждения и комплексонометрического титрования. Применение метода комплексонометрии в пищевой

промышленности для определения ионов кальция и магния в пищевых продуктах, жесткости воды в виноделии и при производстве безалкогольных напитков, поваренной соли в пищевых продуктах.

Методы окисления-восстановления (редоксиметрии).

Общая характеристика методов окисления-восстановления. Требования, предъявляемые к реакциям, применяемым в методах окисления-восстановления. Классификация методов окисления-восстановления. Измерение окислительно-восстановительного потенциала раствора в процессе титрования. Кривые окислительно-восстановительного титрования. Методы установления точки эквивалентности. Специфические и окислительно-восстановительные индикаторы.

Метод перманганатометрии. Общая характеристика метода перманганатометрии. Приготовление титрованного раствора перманганата калия, условия хранения, установочные вещества, применяемые для установки концентрации $KMnO_4$. Преимущества и недостатки метода перманганатометрии в пищевой промышленности для определения содержания сахара в различных пищевых продуктах, окисляемости воды.

Метод иодометрии. Общая характеристика метода. Рабочие растворы, их приготовление, условия хранения. Установление точки эквивалентности. Ошибки при иодометрических определениях и меры их устранения. Преимущества и недостатки иодометрического метода. Применение метода иодометрии в пищевой промышленности для исследования консервов и вспомогательных материалов на содержание в них солей тяжелых металлов (меди, свинца, олова). Определение сернистой кислоты после сульфитации, определение содержания редуцирующих веществ (общего сахара и сахарозы в хлебобулочных изделиях).

Гравиметрический (весовой) анализ

Сущность гравиметрического (весового) анализа. Классификация методов анализа. Значение метода. Требования, предъявляемые к осаждаемой и весовой формам. Факторы, влияющие на их свойства. Приемы обработки осадков. Техника работы и вычисления в гравиметрическом анализе.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн.1: Титриметрический и гравиметрический методы анализа. – М.: Дрофа, 2009. – 366 с.
2. Цитович, И.К. Курс аналитической химии. – СПб.: Лань, 2007. - 496 с.
3. Харитонов, Ю. Я., Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2005. - 615 с.
4. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Альянс, 2007. – 448 с.

Учебные пособия и методические указания

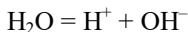
5. Юстратова, В.Ф., Микилева, Г.Н., Мочалова, И.А. Аналитическая химия. Количественный химический анализ: учеб. пособие. – Кемерово, 2005. – 160 с.
6. Мельченко Г.Г., Юнникова Н.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Количественный анализ: учеб. пособие. – Кемерово, 2005. – 104 с.
7. Сизова, Л.С., Гуськова, В.П. Химические методы исследования свойств сырья и продукции: учеб. пособие. – Кемерово, 2007. – 94 с.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ

1. Концентрация водородных ионов в водных растворах. Гидролиз солей

Вычисление рН и рОН в водных растворах электролитов

Большинство реакций применяемых в аналитической химии, протекают в водных растворах. Молекулы воды, будучи электролитическими диполями, оказывают существенное влияние на процессы растворения и диссоциации. Вода в незначительной степени диссоциирует с образованием ионов водорода и гидроксид – ионов:



В чистой воде концентрация ионов водорода равняется концентрации гидроксид – ионов:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

В воде и разбавленных водных растворах произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов - величина постоянная при постоянной температуре, ее называют ионным произведением воды:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (1)$$

Концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов принято выражать в логарифмических единицах, в виде водородного показателя рН и гидроксильного показателя рОН:

$$\text{pH} = - \lg [\text{H}^+] \quad (2)$$

$$\text{pOH} = - \lg [\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$pH + pOH = 14 \quad (4)$$

Кислотность водных растворов характеризуют следующим образом:

в нейтральных растворах $[OH^-] = [H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$, $pH = pOH = 7$;

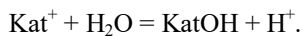
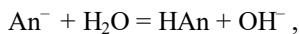
в кислых растворах $[H^+] > [OH^-]$, $pH < 7$;

в щелочных растворах $[H^+] < [OH^-]$, $pH > 7$.

При растворении некоторых солей в воде нарушается равновесие диссоциации воды, что приводит к существенному изменению состава раствора и его pH.

Процесс обратимого взаимодействия вещества с водой, при котором, составные части вещества соединяются с составными частями воды, называют гидролизом. Гидролизу подвергаются различные вещества: соли, галогенангидриды, карбиды, углеводы, белки, жиры и т.д. Весьма важное значение имеет гидролиз солей. Он протекает только в тех случаях, когда из ионов соли и воды может образоваться хотя бы одно слабодиссоциирующее или малорастворимое вещество. Образование такого вещества сопровождается связыванием одного из ионов воды и изменением pH раствора. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой гидролизу не подвергаются, так как ионы этих солей не могут образовывать с ионами воды слабодиссоциирующие или малорастворимые соединения.

Гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят анионы слабой кислоты или катионы слабого основания:



В первом случае образуются недиссоциированные молекулы слабой кислоты и гидроксид-ионы ($pH > 7$), во втором случае – недиссоциированные молекулы слабого основания и ионы водорода ($pH < 7$). В зависимости от характера солей различают три основных вида гидролиза.

Расчеты pH водных растворов необходимы при построении кривых титрования, выборе условий проведения аналитических реакций, выборе индикаторов. При вычислении pH необходимо иметь сведения о составе раствора. В табл. 1 приведены формулы для расчета pH в растворах сильных и слабых кислот и оснований, буферных растворах и растворах солей, подвергающихся гидролизу.

Таблица 1.

Формулы для вычисления pH растворов
в зависимости от их состава

Состав раствора	Формула расчета pH
Сильная кислота (HCl, HNO ₃ , HBr, HI)	$pH = -\lg C_{\text{кис}}$ (5)
Сильное основание (NaOH, KOH)	$pOH = -\lg C_{\text{осн}}$; $pH = 14 - pOH$; $pH = 14 + \lg C_{\text{осн}}$ (6)
Слабая кислота	$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{кис}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кис}}$ (7)
Слабое основание	$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}$ (8)
Буферный раствор, состоящий из слабой кислоты и ее соли	$pH = pK_{\text{кис}} - \lg \frac{C_{\text{кис}}}{C_{\text{соли}}}$ (9)
Буферный раствор, состоящий из слабого основания и его соли	$pH = 14 - pK_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$ (10)
Раствор соли, подвер- гающейся гидролизу по аниону	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кис}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$ (11)
Раствор соли, подвер- гающейся гидролизу по катиону	$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$ (12)

Если в растворе присутствует смесь сильной и слабой кислот, то ионизация слабой кислоты практически подавлена сильной кислотой. Поэтому при приближенном расчете рН в таких растворах пренебрегают присутствием слабых кислот (имеющих $pK > 4$) и используют формулу расчета, применяемую для сильных кислот (5). Эти же рассуждения верны, если в растворе присутствует смесь сильного и слабого основания, в этом случае вычисление рН раствора ведут по формуле (6).

Если в растворе присутствует смесь сильных оснований или сильных кислот, то вычисление рН ведут по формулам расчета рН для сильных оснований или кислот (5, 6), предварительно просуммировав концентрации компонентов.

Если же раствор содержит сильную кислоту и ее соль или сильное основание и его соль, то рН зависит только от концентрации сильной кислоты или основания.

Если в растворе присутствует слабая кислота и ее соль или слабое основание и его соль, то эта смесь представляет собой буферный раствор, рН которых рассчитывают по формулам (9, 10).

В растворах солей подвергающихся гидролизу расчет рН ведут по формулам (11, 12).

1.1. Примеры вычислений рН водных растворов

При вычислении рН водных растворов придерживаемся следующей последовательности.

1. Определяют природу веществ, входящих в состав раствора, и подбирают формулу для расчета рН (табл. 1).

2. Если в растворе присутствует слабая кислота или основание, находят по справочнику Лурье [4] или в приложении 1 значение pK этого соединения.

3. Подставляют численные значения молярной концентрации и pK в расчетную формулу и вычисляют значение рН раствора.

В случае, смешивания растворов двух веществ, реагирующих между собой, рассчитывают концентрацию вещества, взятого в избытке (при $z = 1$) по формуле:

$$C(A) = \frac{C(A) \cdot V(A) - C(B) \cdot V(B)}{V(A) + V(B)}, \text{ моль/дм}^3 \quad (13)$$

где А – вещество, которое находится в избытке.

Пример 1. Вычислите рН раствора, в состав которого входит азотная кислота, $C(\text{HNO}_3) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ и борная кислота, $C(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0,1000$ моль/дм³.

Решение. Азотная кислота относится к сильным кислотам. Борная кислота – слабая кислота, значение $pK(\text{H}_3\text{BO}_3) = 9,15$ (см. справочник Лурье или Приложение 1). Так как $pK(\text{H}_3\text{BO}_3) > 4$, то рН раствора зависит лишь от концентрации азотной кислоты. Рассчитываем рН по формуле (5).

$$pH = -\lg C(\text{HNO}_3), \quad pH = -\lg(1 \cdot 10^{-2}) = 2$$

Пример 2. Вычислите рН раствора, состоящего из смеси гидроксида натрия, $C(\text{NaOH}) = 0,0250$ моль/дм³, и гидроксида калия, $C(\text{KOH}) = 0,0750$ моль/дм³.

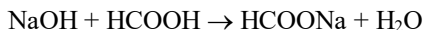
Решение. Гидроксид натрия и гидроксид калия относятся к сильным основаниям (щелочам), поэтому прежде, чем вычислять значение рН по формуле (6), необходимо суммировать концентрации щелочей.

- 1) $C(\text{NaOH}) + C(\text{KOH}) = 0,0250 + 0,0750 = 0,1000$ моль/дм³;
- 2) $pOH = -\lg 0,1 = 1, \quad pH = 14 - 1 = 13.$

Пример 3. К 15,00 см³ раствора гидроксида натрия, $C(\text{NaOH}) = 0,2000$ моль/дм³ прибавили 50,00 см³ раствора муравьиной кислоты, $C(\text{HCOOH}) = 0,1050$ моль/дм³. Вычислите рН полученного раствора.

Решение.

1. Записываем уравнение химической реакции:



2. При вычислении рН в растворе муравьиной кислоты следует учитывать, что диссоциация кислоты протекает не полностью, поэтому по справочнику находим значение $pK(\text{HCOOH})$.

3. Чтобы определить состав раствора, полученного после смешивания необходимо знать соотношение количеств реагирующих веществ:

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = C_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCOOH}) = C_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCOOH}) \cdot V(\text{HCOOH})$$

$$0,2000 \cdot 15 < 0,1050 \cdot 50.$$

Количество гидроксида натрия меньше, чем муравьиной кислоты. Он весь вступит в химическую реакцию образования соли HCOONa . Кроме соли в растворе присутствует муравьиная кислота, которая взята в избытке. Таким образом, мы получим буферный раствор, состоящий из слабой кислоты и ее соли.

4. рН рассчитываем по формуле (9):

$$pH = pK(\text{HCOOH}) - \lg \frac{C(\text{HCOOH})}{C(\text{HCOONa})}$$

5. При смешивании растворов общий объем увеличился, концентрации соответственно уменьшились. Рассчитываем концентрацию муравьиной кислоты по формуле (13):

$$C(\text{HCOOH}) = \frac{C(\text{HCOOH}) \cdot V(\text{HCOOH}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCOOH}) + V(\text{NaOH})}$$

$$C(\text{HCOOH}) = \frac{0,1050 \cdot 50,00 - 0,200 \cdot 15,00}{50,00 + 15,00} = 0,0340, \text{ моль/дм}^3.$$

6. Концентрация соли равняется концентрации гидроксид-да натрия после смешивания растворов:

$$C(\text{HCOONa}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{NaOH}) + V(\text{HCOOH})},$$

$$C(\text{HCOONa}) = \frac{0,2000 \cdot 15,00}{15,00 + 50,00} = 0,0460 \text{ моль/дм}^3.$$

7. Значение концентрации и рК подставляем в выражение из п.4 и производим вычисление рН раствора:

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,0340}{0,0460} = 3,88.$$

1.2. Задания для контрольной работы

№ 1.2.1. – 1.2.20. Рассчитайте рН водных растворов:

1.2.1. а) раствора, состоящего из хлороводородной кислоты, $C(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$;

б) раствора аммиака, $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,0300 \text{ моль/дм}^3$;

в) формиатного буферного раствора, состоящего из муравьиной кислоты, $C(\text{HCOOH}) = 1,0000 \text{ моль/дм}^3$ и формиата калия, $C(\text{HCOOK}) = 1,0000 \text{ моль/дм}^3$.

1.2.2. а) раствора гидроксида натрия, $C(\text{NaOH}) = 0,0010 \text{ моль/дм}^3$;

б) раствора муравьиной кислоты, в $100,00 \text{ см}^3$ которого содержится $10,0000 \text{ г HCOOH}$;

в) буферного раствора, состоящего из уксусной кислоты, $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1500 \text{ моль/дм}^3$, и ацетата калия, $C(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$.

1.2.3. а) раствора, состоящего из смеси хлороводородной кислоты, $C(\text{HCl}) = 0,0700 \text{ моль/дм}^3$ и азотной кислоты, $C(\text{HNO}_3) = 0,0250 \text{ моль/дм}^3$;

б) раствора соли хлорида аммония $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,0200 \text{ моль/дм}^3$;

в) ацетатного буферного раствора, состоящего из уксусной кислоты, $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5000$ моль/дм³ и ацетата натрия $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,5000$ моль/дм³.

1.2.4. а) раствора гидроксида калия, 250,00 см³ которого содержат 0,1400 г КОН;

б) раствора уксусной кислоты, полученного разбавлением в 10 раз раствора с $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1000$ моль/дм³;

в) аммонийного буферного раствора, состоящего из водного раствора аммиака, $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,0000$ моль/дм³, и хлорида аммония, с $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,5000$ моль/дм³.

1.2.5. а) раствора азотной кислоты, $C(\text{HNO}_3) = 0,0015$ моль/дм³;

б) раствора, 100,00 см³ которого содержат 0,5800 г ацетата натрия (CH_3COONa);

в) буферного раствора, состоящего из бензойной кислоты, $C(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0,9500$ моль/дм³, и бензоата натрия, $C(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = 0,5000$ моль/дм³.

1.2.6. а) раствора бромоводородной кислоты, $C(\text{HBr}) = 0,0900$ моль/дм³;

б) раствора гидроксида бария, 250,00 см³ которого содержат 0,7500 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

в) буферного раствора, состоящего из циановодородной кислоты, $C(\text{HCN}) = 0,1500$ моль/дм³, и цианида натрия, $C(\text{NaCN}) = 0,1500$ моль/дм³.

1.2.7. а) раствора хлороводородной кислоты, 1 дм³ которого содержит 0,3650 г хлороводорода;

б) раствора нитрита натрия, $C(\text{NaNO}_2) = 0,0920$ моль/дм³;

в) буферного раствора, состоящего из водного раствора аммиака, $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,3000$ моль/дм³, и хлорида аммония, $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,5000$ моль/дм³.

1.2.8. а) раствора борной (мета) кислоты, 100,00 см³ которого содержат 0,1500 г HBO_2 ;

б) раствора гидроксида кальция, $C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,0030$ моль/дм³;

в) буферного раствора, в состав которого входит соль ацетата натрия, $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,0400$ моль/дм³ и уксусная кислота, $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,0800$ моль/дм³.

1.2.9. а) раствора азотной кислоты, $500,00 \text{ см}^3$, которого содержит $0,6300 \text{ г}$ азотной кислоты;

б) раствора нитрата аммония, $C(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,0750 \text{ моль/дм}^3$;

в) ацетатного буферного раствора, состоящего из уксусной кислоты, $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,0000 \text{ моль/дм}^3$, и ацетата калия, $C(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0,9000 \text{ моль/дм}^3$.

1.2.10. а) раствора гидроксида натрия, $200,00 \text{ см}^3$ которого содержит $0,08 \text{ г}$ NaOH ;

б) раствора циановодородной кислоты, $C(\text{HCN}) = 0,0500 \text{ моль/дм}^3$;

в) формиатного буферного раствора, состоящего из муравьиной кислоты, $C(\text{НСOОН}) = 0,4500 \text{ моль/дм}^3$, и формиата натрия, $C(\text{НСOОНa}) = 0,7300 \text{ моль/дм}^3$.

1.2.11. а) раствора полученного добавлением $200,00 \text{ см}^3$ соляной кислоты с $C(\text{HCl}) = 0,2000 \text{ моль/дм}^3$ к $100,00 \text{ см}^3$ раствора аммиака такой же концентрации;

б) раствора валериановой кислоты с концентрацией $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}) = 0,0700 \text{ моль/дм}^3$;

в) формиатного буферного раствора, в состав которого входят муравьиная кислота с молярной концентрацией $C(\text{НСOОН}) = 0,4300 \text{ моль/дм}^3$ и формиат калия с молярной концентрацией $C(\text{НСOOK}) = 0,1800 \text{ моль/дм}^3$.

1.2.12. а) раствора нитрита натрия $500,00 \text{ см}^3$, которого содержат $0,5860 \text{ г}$ NaNO_2 ;

б) раствора фосфорной кислоты с молярной концентрацией $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1200 \text{ моль/дм}^3$;

в) раствора, состоящего из смеси бромоводородной кислоты с концентрацией $C(\text{HBr}) = 0,0980 \text{ моль/дм}^3$ и азотной кислоты, $100,00 \text{ см}^3$ которого содержат $0,0200 \text{ г}$ HNO_3 ;

1.2.13. а) раствора HCl приготовленного в мерной колбе вместимостью $250,00 \text{ см}^3$ из фиксаля, содержащего $0,0500 \text{ моль}$ соляной кислоты;

б) раствора с массовой долей фтороводородной кислоты равной 26% и плотностью $1,021 \text{ г/см}^3$;

в) формиатного буферного раствора, содержащего $6,2000 \text{ г}$ муравьиной кислоты НСOОН и $9,1000 \text{ г}$ формиата калия НСOOK в $2,00 \text{ дм}^3$.

1.2.14. а) раствора хлорида аммония с концентрацией $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,0082$ моль/дм³;

б) раствора аммиака, полученного разбавлением в 5 раз раствора с концентрацией $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,0900$ моль/дм³;

в) ацетатного буферного раствора, полученного при смешении 100,00 см³ раствора, содержащего 0,0351 г уксусной кислоты и ацетата натрия с молярной концентрацией $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,0400$ моль/дм³.

1.2.15. а) раствора сероводородной кислоты плотность которого равна 0,850 г/см³, а массовая доля H_2S равна 1,50 %;

б) раствора гидроксида бария, 500,00 см³ которого содержит 0,9070 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

в) калий-фосфатного буферного раствора, содержащего в 1,00 дм³ 1,5000 г K_2HPO_4 и 9,0000 г KH_2PO_4 .

1.2.16. а) раствора гидроксида калия $C(\text{KOH}) = 0,0200$ моль/дм³;

б) раствора хлорида аммония, в 100,00 см³ которого содержится 5,1000 г NH_4Cl ;

в) буферного раствора, содержащего 2,7000 г хлорида аммония NH_4Cl и 1,7500 г гидроксида аммония NH_4OH в 250,00 см³.

1.2.17. а) раствора хлорводородной кислоты плотность которого 1,085 г/см³, а массовая доля HCl равна 17,45 %;

б) раствора муравьиной кислоты, полученного разбавлением в 10 раз раствора с $C(\text{HCOOH}) = 2,3000$ моль/дм³;

в) ацетатного буферного раствора, в состав которого входят уксусная кислота и ацетат натрия в одинаковых концентрациях $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5000$ моль/дм³.

1.2.18. а) раствора гидроксида калия плотность которого 0,950 г/см³, а массовая доля KOH равна 5,40 %;

б) раствора бензойной кислоты, в 250,00 см³ которого содержится 20,0000 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$;

в) ацетатного буферного раствора, содержащего ацетат натрия, $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1000$ моль/дм³, уксусную кислоту, $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5000$ моль/дм³.

1.2.19. а) раствора HNO_3 приготовленного в мерной колбе вместимостью 500,00 см³ из фиксаля, содержащего 0,0500 моль азотной кислоты;

б) раствора гидроксида кальция с молярной концентрацией $C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,0920$ моль/дм³;

в) аммонийного буферного раствора, содержащего хлорид аммония и аммиак одинаковой концентрации, $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = C(\text{NH}_3) = 0,1000$ моль/дм³.

1.2.20. а) раствора сероводородной кислоты с молярной концентрацией $C(\text{H}_2\text{S}) = 0,0500$ моль/дм³;

б) раствора гидроксида кальция, 250,00 см³ которого содержит 3,7000 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

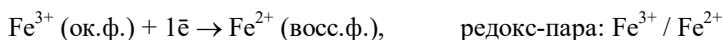
в) буферного раствора, состоящего из водного раствора аммиака и хлорида аммония равных концентраций $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = C(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,0000$ моль/дм³.

2. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные (редокс) реакции (процессы) относятся к числу наиболее распространенных химических реакций и имеют большое значение в теории и практике.

Получение и производство железа, хрома, меди, серебра, цинка, хлора, йода, аммиака, кислот, щелочей, строительных материалов, медикаментов и т.д. было бы невозможно без использования окислительно-восстановительных реакций. Эти реакции применяют в качественном анализе для определения, и разделения ионов, а также перевода в раствор малорастворимых соединений.

Характерной особенностью реакций окисления-восстановления является переход электронов от одних атомов или ионов к другим. Процессы окисления и восстановления взаимосвязаны, если одно из соединений, участвующих в реакции, окисляется, другое должно восстанавливаться. Таким образом, каждый участник окислительно-восстановительной реакции находится в двух формах – окисленной (ок.ф.) и восстановленной (восс.ф.), образуя окислительно-восстановительную пару (редокс-пару). Например:



Количественной мерой окислительно-восстановительной способности системы служат стандартные потенциалы редокс-электродов (E°), измеренные относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю.

Стандартным окислительно-восстановительным потенциалом E° – называют потенциал окислительно-восстановительного электрода, измеренный при температуре равной 25°C и при концентрации (точнее говоря активности) ионов, равной 1 моль/дм^3 . Единицей измерения потенциала является вольт (В), милливольт (мВ). Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно найти в справочниках.

Реальные (равновесные) потенциалы процессов окисления и восстановления могут значительно отличаться от числовых значений стандартных потенциалов. Реальный редокс-потенциал в разбавленных растворах можно рассчитать с помощью уравнения Нернста:

$$E_{\text{ок.ф./восс.ф.}} = E^\circ_{\text{ок.ф./восс.ф.}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок.ф.}]^a}{[\text{восс.ф.}]^b}, \quad (14)$$

где $E^\circ_{\text{ок.ф./восс.ф.}}$ – стандартный потенциал редокс-пары, В (см. Приложение 2);

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,312\text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$;

T – абсолютная температура, К ($K = 273 + t^\circ\text{C}$);

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл ;

n – число электронов, принимающих участие в электродном процессе;

$[\text{ок.ф.}]$, $[\text{восс.ф.}]$ – равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм вещества, моль/дм^3 ;

a , b – стехиометрические коэффициенты, стоящие соответственно перед окисленной или восстановленной формой вещества в ионно-электронном уравнении реакции.

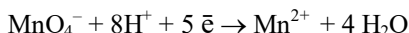
После подстановки числовых значений констант F , R , $T = 298 \text{ K}$ и перевода натуральных логарифмов в десятичные уравнение (14) принимает вид:

$$E_{\text{ок.ф./восс.ф.}} = E_{\text{ок.ф./восс.ф.}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок.ф.}]^a}{[\text{восс.ф.}]^b}, \quad (15)$$

Концентрации твердых веществ, газов и неэлектролитов принято считать равными единице. Например, для редокс пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}$ уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Fe}^{2+}].$$

Если окислительно-восстановительные реакции проходят с участием ионов H^+ , OH^- или других ионов их концентрацию следует включить в уравнение Нернста. Например, восстановление марганца из MnO_4^- в Mn^{2+} проходит в кислой среде.



Уравнение Нернста для данной системы записывают в виде:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

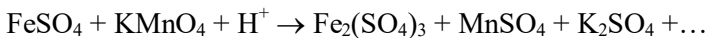
Величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала системы является объективной характеристикой «силы» данного окислителя или восстановителя. Чем выше значение потенциала, тем более сильным окислителем являются ионы в высшей степени окисления. Чем ниже значения потенциала, тем более сильным восстановителем являются ионы в низшей степени окисления. Пары с более высоким стандартным

потенциалом могут окислять системы, обладающие меньшим стандартным потенциалом. Эта зависимость может быть использована для предсказания направления реакции. Окислительно-восстановительная реакция будет протекать в прямом направлении в том случае, если разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя (ΔE) имеет положительное значение, если разность потенциалов имеет отрицательное значение, то реакция пойдет в обратном направлении.

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{ок.}}^{\circ} - E_{\text{восст.}}^{\circ} \quad (16)$$

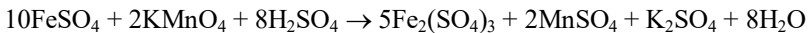
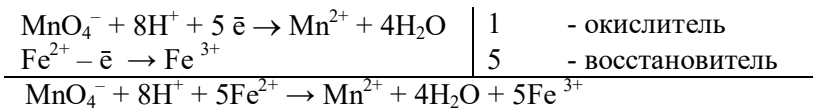
2.1. Примеры вычисления разности потенциалов окислительно-восстановительных систем и равновесных электродных потенциалов

Пример 1. Используя метод полуреакций, расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, укажите окислитель и восстановитель, рассчитайте для них молярные массы эквивалентов. Запишите уравнение Нернста для каждой редокс-пары.



Решение

1. Составим окислительно-восстановительную реакцию:



2. Запишем уравнение Нернста для окислителя:

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} .$$

3. Записываем уравнение Нернста для восстановителя:

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} .$$

4. Вычислим молярные массы эквивалентов.

В реакциях окисления-восстановления молярная масса эквивалентов численно равна молярной массе, деленной на число электронов, принятых или отданных одной молекулой (атомом, ионом) вещества в полуреакции окисления или восстановления.

Молярная масса эквивалента окислителя равна его молярной массе, деленной на количество принятых в данной реакции электронов.

$$M_{\text{эkv}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{M(\text{MnO}_4^-)}{5} = \frac{118,94}{5} = 23,79 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса эквивалента восстановителя равна его молярной массе, деленной на количество отданных в данной реакции электронов.

$$M_{\text{эkv}}(\text{Fe}^{3+}) = \frac{M(\text{Fe}^{3+})}{1} = \frac{55,85}{1} = 55,85 \text{ г/моль.}$$

Пример 2. Можно ли действием ионов Fe^{2+} восстановить Br_2 в Br^- ?

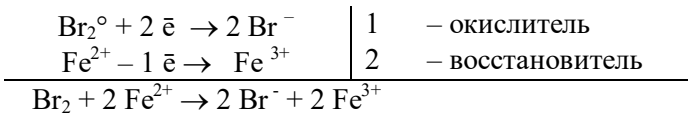
Решение.

1. Находим в справочнике Лурье [4] или в Приложении 2 стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем:

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}; \quad E^{\circ}_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = +1,08 \text{ В}.$$

2. Сравниваем числовые значения E° . Так как величина стандартного потенциала редокс-пары $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ больше величины стандартного потенциала $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, то роль окислителя должна выполнять форма Br_2 , а восстановителя – Fe^{2+} .

Реакция при этом будет иметь вид:



Рассчитываем ΔE реакции по формуле (16):

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +1,08 - (+0,77) = +0,31 \text{ В}.$$

Величина ΔE° положительная, следовательно, действием Fe^{2+} можно восстановить Br_2 в Br^- .

2.2. Задания для контрольной работы

№ 2.2.1. – 2.2.20. а) Используя метод полуреакций, составьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, укажите окислитель и восстановитель, рассчитайте для них молярные массы эквивалентов. Запишите уравнение Нернста для каждой редокс-пары.

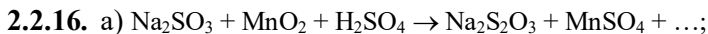
б) Вычислите разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и определите возможность протекания реакции в прямом направлении.

2.2.1. а) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$;

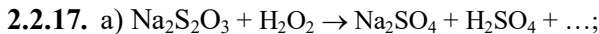
б) Можно ли действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде окислить ионы SO_3^{2-} до SO_4^{2-} ?

- 2.2.2.** а) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$;
 б) Можно ли действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ восстановить J_2 в J^- ?
- 2.2.3.** а) $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$;
 б) Можно ли действием NaNO_2 в кислой среде восстановить ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в Cr^{3+} ?
- 2.2.4.** а) $\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \dots$;
 б) Можно ли действием KMnO_4 в кислой среде окислить ионы NO_2^- до NO_3^- ?
- 2.2.5.** а) $\text{MnO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \dots$;
 б) Можно ли действием Fe^{2+} восстановить J_2 в J^- ?
- 2.2.6.** а) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$;
 б) Можно ли действием HNO_3 окислить Br^- до Br_2 ?
- 2.2.7.** а) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$;
 б) Можно ли действием PbO_2 в кислой среде окислить Cl^- до Cl_2 ?
- 2.2.8.** а) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$;
 б) Можно ли действием Cl_2 окислить SnCl_2 до SnCl_4 ?
- 2.2.9.** а) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$;
 б) Можно ли действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде окислить ионы AsO_3^{3-} до AsO_4^{3-} ?
- 2.2.10.** а) $\text{KClO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl} + \dots$;
 б) Можно ли действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде окислить ионы Pb^{2+} до PbO_2 ?
- 2.2.11.** а) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$;
 б) Можно ли действием FeSO_4 в кислой среде восстановить ионы MnO_4^- в Mn^{2+} ?
- 2.2.12.** а) $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + \text{KCl}$;
 б) Можно ли действием KBrO_3 в кислой среде окислить ионы Ce^{3+} до Ce^{4+} ?
- 2.2.13.** а) $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 б) Можно ли действием $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (аскорбиновая кислота) восстановить Cu^{2+} в Cu^+ ?
- 2.2.14.** а) $\text{CeCl}_4 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeCl}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{HCl}$;
 б) Можно ли действием KJO_3 в кислой среде окислить ионы Co^{2+} до Co^{3+} ?
- 2.2.15.** а) $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \dots$;

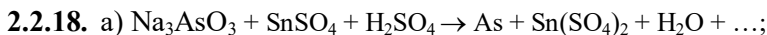
б) Можно ли действием KMnO_4 в кислой среде окислить ионы V^{2+} до V^{3+} ?



б) Можно ли действием PbO_2 в кислой среде окислить Mn^{2+} до MnO_4^- ?



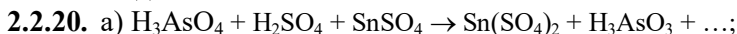
б) Можно ли действием NaNO_2 в кислой среде восстановить ионы Zn^{2+} в Zn ?



б) Можно ли действием PbO_2 в кислой среде окислить J до J_2 ?



б) Можно ли действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде окислить ионы Fe^{2+} до Fe^{3+} ?

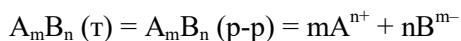


б) Можно ли действием NaNO_2 в кислой среде восстановить ClO_3^- в Cl^- ?

3. Равновесие в системе раствор – осадок

В насыщенных растворах малорастворимых солей между раствором и осадком устанавливается динамическое равновесие, которое определяется двумя процессами – осаждением и растворением. Состояние равновесия системы – раствор – осадок описывают правилом произведения растворимости, которое применимо только к насыщенным растворам малорастворимых веществ.

Согласно закону действия масс, при установившемся равновесии в насыщенном водном растворе при данной температуре и давлении, произведение концентраций ионов, составляющих осадок, остается постоянным и называется произведением растворимости (ПР). Произведения растворимости некоторых солей приведены в приложении 4. В общем случае для малорастворимого электролита характерен следующий обратимый процесс:



Тогда:

$$\text{ПР}(A_m B_n) = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = \text{const} \quad (17)$$

Осадок выпадает в том случае, если произведение концентраций ионов больше произведения растворимости:

$$[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n > \text{ПР}(A_m B_n)$$

Если $[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n < \text{ПР}(A_m B_n)$, то осадок не выпадает; не выпадает осадок и в том случае, если эти величины равны. Зная величину произведения растворимости, можно рассчитать растворимость осадка по общей формуле:

$$S(A_m B_n) = \sqrt[m+n]{\text{ПР}(A_m B_n) / m^m \cdot n^n}, \text{ моль/дм}^3. \quad (18)$$

Растворимость осадка состава АВ вычисляют по уравнению:

$$S(AB) = \sqrt{\text{ПР}(AB)}, \text{ моль/ дм}^3. \quad (19)$$

Растворимость осадка состава A_2B или AB_2 рассчитывают по формуле:

$$S(A_2B) = \sqrt{\text{ПР}(A_2B) / 4}, \text{ моль/ дм}^3. \quad (20)$$

Растворимость осадка уменьшается в присутствии электролита, содержащего небольшое количество одноименного иона. В присутствии постороннего электролита в растворе создается определенная ионная сила, способствующая увеличению растворимости осадка. Особенно это заметно, если $\text{ПР}(A_m B_n) > 1 \cdot 10^{-10}$ или $S(A_m B_n) > 1 \cdot 10^{-5} \text{ г/дм}^3$. В этом случае, вычисления следует проводить, используя выражение произведения растворимости, в котором вместо концентраций подставлены активности ионов (а) и:

$$\text{ПР}(A_m B_n) = a(A^{n+})^m \cdot a(B^{m-})^n = [A^{n+}] \cdot \gamma(A)^m \cdot [B^{m-}] \cdot \gamma(B)^n \quad (21)$$

где γ – средний ионный коэффициент активности.

При этом ионную силу раствора рассчитывают по уравнению:

$$I = 0,5 \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (22)$$

где Z_i – заряд иона.

Приближенное значение средних ионных коэффициентов активности можно взять из справочника [4] или Приложение 3.

3.1. Примеры вычисления растворимости произведения растворимости осадков

Пример 1. Вычислите произведение растворимости гидроксида магния в воде, если растворимость его в 1 дм³ равна 0,020 г.

Решение.

1. Записываем выражение произведения растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

$$\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

2. Рассчитываем молярные концентрации ионов магния и гидроксид-ионов, исходя из растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

$$C(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \frac{m}{M(\text{Mg}(\text{OH})_2) \cdot V} = \frac{0,012}{58,34 \cdot 1} = 2,06 \cdot 10^{-4} \quad \text{моль/дм}^3$$

При растворении $\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$ из одной молекулы образуется один ион магния и два гидроксид-иона, следовательно, их концентрации равны:

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 2 \cdot 2,06 \cdot 10^{-4} = 4,12 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

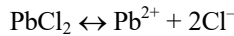
3. Рассчитываем значение произведения растворимости:

$$\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 2,06 \cdot 10^{-4} (4,12 \cdot 10^{-4})^2 = 3,5 \cdot 10^{-11}.$$

Пример 2. Вычислите растворимость PbCl_2 в г/дм^3 в воде, если $\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = 2,4 \cdot 10^{-4}$ (см. Приложение 4).

Решение.

1. Записываем процесс растворения малорастворимого электролита:



2. Молярные концентрации соли и ионов обозначаем через x .

$$[\text{PbCl}_2] = x; \quad [\text{Pb}^{2+}] = x; \quad [\text{Cl}^-] = 2x; \quad x = S.$$

3. Подставляем молярные концентрации ионов в уравнение произведения растворимости:

$$\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 2,4 \cdot 10^{-4} = x(2x)^2 = 4x^3;$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{2,4 \cdot 10^{-4}}{4}} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

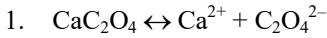
$M(\text{PbCl}_2) = 278,13 \text{ г/моль}$; отсюда его растворимость (S) равна:

$$S(\text{PbCl}_2) = 3,9 \cdot 10^{-2} \cdot 278,13 = 10,86 \text{ г/дм}^3.$$

Пример 3. $\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2,0 \cdot 10^{-9}$. Сравните растворимость этой соли в чистой воде и в $0,1 \text{ М}$ растворе оксалата аммония.

Решение.

а) Расчет растворимости $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде.



2. Обозначаем молярные концентрации соли и ионов через x : $S = x$, $[\text{CaC}_2\text{O}_4] = x$; $[\text{Ca}^{2+}] = x$; $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x$ и подставляем их в выражение ПР для $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

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

$$2,0 \cdot 10^{-9} = x \cdot x = x^2;$$

$$x = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

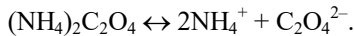
3. Растворимость оксалата кальция составляет:

$$S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 4,5 \cdot 10^{-5} \cdot 146 = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3;$$

где 146 г/моль – молярная масса оксалата кальция.

б) Расчет растворимости соли в 0,1 М растворе оксалата аммония.

1. Запишем уравнение диссоциации соли оксалата аммония:



2. Молярные концентрации: $[\text{CaC}_2\text{O}_4] = x$; $[\text{Ca}^{2+}] = x$. Концентрацию оксалат-ионов можно принять равной концентрации оксалата аммония, пренебрегая концентрацией оксалат-иона, полученной в результате растворения осадка CaC_2O_4 , как величиной малой в сравнении с концентрацией соли $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{NH}_4^+] = 2[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4] = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль/дм}^3.$$

$$\text{PP}(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot \gamma(\text{Ca}^{2+}) \cdot \gamma(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

3. Рассчитываем ионную силу в 0,1 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (22):

$$I = 0,5 \cdot [\text{C}(\text{NH}_4^+) \cdot Z^2(\text{NH}_4^+) + \text{C}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot Z^2(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]$$

$$I = 0,5 \cdot (0,1 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,3 \text{ моль/дм}^3$$

4. При $I = 0,3$ для двухзарядного иона, согласно приложению 3, коэффициенты активности равны $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,42$.

5. Подставив соответствующие значения в выражение для $\text{PP}(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$, получаем:

$$2,0 \cdot 10^{-9} = x \cdot 0,1 \cdot 0,42^2$$

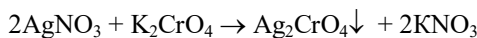
$$x = \frac{2,0 \cdot 10^{-9}}{0,1 \cdot 0,42^2} = 1,13 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

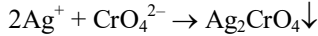
$$S(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,13 \cdot 10^{-7} \cdot 146 = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ г/дм}^3$$

Таким образом, растворимость CaC_2O_4 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ меньше, чем в чистой воде, в $\frac{4,5 \cdot 10^{-5}}{1,13 \cdot 10^{-7}} = 398$ раз.

Пример 4. Выпадет ли осадок хромата серебра, если смешать 30 см^3 раствора хромата калия $\text{C}(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,0030 \text{ моль/дм}^3$ и 20 см^3 раствора нитрата серебра, $\text{C}(\text{AgNO}_3) = 0,0002 \text{ моль/дм}^3$, если $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-12}$?

Решение. Записываем уравнение химической реакции в ионно-молекулярном виде и выражение произведения растворимости:





$$\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Чтобы ответить на вопрос задачи необходимо вычислить произведение концентраций ионов, образующих осадок, и сравнить его с величиной произведения растворимости.

Рассчитываем реальные концентрации ионов, которые уменьшились по сравнению с первоначальными в результате увеличения общего объема после смешения растворов.

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{K}_2\text{CrO}_4] = \frac{C(\text{K}_2\text{CrO}_4) \cdot V(\text{K}_2\text{CrO}_4)}{V(\text{K}_2\text{CrO}_4) + V(\text{AgNO}_3)}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot 30}{50} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Аналогично вычисляем концентрацию ионов серебра:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{AgNO}_3] = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 20}{50} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Рассчитываем произведение реальных концентраций ионов и сравниваем с величиной произведения растворимости:

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (8 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} = 1,22 \cdot 10^{-11}.$$

Ввиду того, что величина произведения концентраций ионов превышает произведение растворимости хромата серебра $1,22 \cdot 10^{-11} > 1,0 \cdot 10^{-12}$, осадок хромата серебра выпадет.

3.2. Задания для контрольной работы

3.2.1. Рассчитайте растворимость оксалата кальция (CaC_2O_4) в воде в г/дм³.

3.2.2. Выпадет ли осадок бромида серебра, если смешать равные объемы растворов нитрата серебра и бромида калия, концентрации которых одинаковы, $C(\text{AgNO}_3) = C(\text{KBr}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³?

3.2.3. Рассчитайте произведение растворимости хлорида серебра, если растворимость AgCl при 20° С равна 0,0019 г/дм³.

3.2.4. Рассчитайте растворимость сульфата бария в г/дм³ в растворе серной кислоты, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Ионную силу раствора не учитывать.

3.2.5. Выпадет ли осадок карбоната кальция, если к 50 см³ раствора хлорида кальция, $C(\text{CaCl}_2) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, добавить 100 см³ раствора карбоната натрия, $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³?

3.2.6. Во сколько раз растворимость оксалата стронция (SrC_2O_4) в воде больше растворимости в растворе оксалата аммония, $C(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³? Ионную силу раствора не учитывать.

3.2.7. Вычислите произведение растворимости хромата серебра, (Ag_2CrO_4), если растворимость его в воде равна 0,0332 г/дм³.

3.2.8. Выпадет ли осадок хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2 , если к 80 см³ раствора нитрата ртути (I), $C(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, добавить 40 см³ раствора хлорида натрия, $C(\text{NaCl}) = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³?

3.2.9. Во сколько раз растворимость карбоната магния (MgCO_3) в воде больше растворимости в растворе карбоната натрия, $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³? Ионную силу раствора не учитывать.

3.2.10. Вычислите растворимость иодида свинца (PbI_2) в воде в г/дм³.

3.2.11. Рассчитайте растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в воде, ПР ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) = $6,3 \cdot 10^{-38}$ моль/дм³?

3.2.12. Рассчитайте растворимость $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в воде.

3.2.13. Рассчитайте растворимость ZnCO_3 в растворе Na_2CO_3 , концентрация которого 0,1 моль/дм³.

3.2.14. Рассчитайте растворимость ZnS , произведение растворимости которого равно $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, в растворе K_2S молярной концентрации 0,01 моль/дм³. Ионную силу раствора не учитывать.

3.2.15. Рассчитайте и сравните растворимость AgCl в воде и в растворе хлорида калия, $C(\text{KCl}) = 0,01$ моль/дм³.

3.2.16. Выпадет ли осадок, если к 50 см³ раствора нитрата серебра, $C(\text{AgNO}_3) = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, прибавить 15 см³ раствора хлорида натрия, $C(\text{NaCl}) = 0,01$ моль/дм³.

3.2.17. Выпадет ли осадок гидроксида магния, если к 50 см³ сульфата магния, $C(\text{MgSO}_4) = 2$ моль/дм³, добавить 50 см³ аммиака, $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,2$ моль/дм³.

3.2.18. Рассчитайте и сравните растворимость CaC_2O_4 в воде и в растворе оксалата натрия, $C(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,017$ моль/дм³.

3.2.19. Вычислите растворимость ZnS в растворе уксусной кислоты, $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,20$ моль/дм³.

3.2.20. Рассчитайте и сравните растворимость AgBr в воде и в растворе бромида калия, $C(\text{KBr}) = 0,1$ моль/дм³.

4. Качественный анализ

Химическая система может представлять собой индивидуальное соединение или смесь веществ. Состав вещества имеет качественную и количественную характеристику. Качественный анализ устанавливает наличие в системе определенных элементов, функциональных групп, а также индивидуальных соединений. Обнаружить определяемое вещество в системе можно либо с помощью химических реакций, либо по физическим аналитическим свойствам. Качественный анализ, основанный на использовании химических реакций, может быть выполнен систематическим либо дробным методом.

4.1. Задания для контрольной работы

№ 4.1.1. – 4.1.20. а) Дайте ответы на теоретические вопросы качественного анализа.

б) Напишите уравнения специфических химических реакций, укажите условия проведения (pH , t° , C), и внешний эффект реакций на ионы:

4.1.1. а) Какие реакции и реактивы называют аналитическими? Признаки аналитических реакций. Приведите примеры.

б) Fe^{3+} , Na^+ , Cl^- .

4.1.2. а) Какие реакции и реактивы называют специфическими? Приведите примеры. Укажите значение специфических реакций и реактивов в анализе смеси катионов.

б) Fe^{2+} , Ni^{2+} , PO_4^{3-} .

4.1.3. а) Что такое предел обнаружения (чувствительность) реакций? Приведите примеры чувствительных реакций.

б) Cu^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} .

4.1.4. а) Как можно устранить мешающее влияние посторонних ионов на протекание аналитической реакции? Приведите примеры.

б) Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_3^{2-} .

4.1.5. а) В чем заключается сущность реакций, проводимых “мокрым” и “сухим” путем? Приведите примеры подобных химических реакций.

б) Pb^{2+} , K^+ , CH_3COO^- .

4.1.6. а) В чем заключается сущность систематического метода анализа? Укажите достоинства и недостатки систематического метода анализа.

б) Ba^{2+} , Zn^{2+} , S^{2-} .

4.1.7. а) В чем заключается сущность дробного метода анализа? Укажите достоинства и недостатки дробного метода анализа.

б) Sn^{2+} , Co^{2+} , Br^- .

4.1.8. а) Приведите классификацию аналитических методов анализа в зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения реакций.

б) Sr^{2+} , Ag^+ , CO_3^{2-} .

4.1.9. а) На чем основана аналитическая классификация катионов по группам?

б) Cd^{2+} , Fe^{2+} , I^- .

4.1.10. а) На чем основано определение анионов? Приведите примеры.

б) Cr^{3+} , Mn^{2+} , NO_3^- .

4.1.11. а) Условия выполнения аналитических реакций. Чувствительность, избирательность и специфичность реакций.

б) NO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+ .

4.1.12. а) Образование осадков. Влияние различных факторов на полноту осаждения.

б) Fe^{2+} , CH_3COO^- , Cu^{2+} .

4.1.13. а) Посуда, применяемая при проведении качественного анализа.

б) NO_2^- , Pb^{2+} , Fe^{3+} .

4.1.14. а) Капельные реакции. Техника выполнения. Приведите примеры.

б) Ba^{2+} , Al^{3+} , Cl^- .

4.1.15. а) Микрориспаллоскопические реакции. Приведите примеры реакций.

б) Zn^{2+} , Ni^{2+} , SO_4^{2-} .

4.1.16. а) Какие предварительные испытания проводят при идентификации неизвестного вещества?

б) CH_3COO^- , I^- , Ca^{2+} .

4.1.17. а) Использование качественного анализа для исследования пищевых продуктов.

б) Fe^{3+} , NO_3^- , Ag^+ .

4.1.18. а) Какие цвета приобретает пламя при проведении пирохимических реакций ионами лития, натрия, бария, кальция.

б) Cd^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} .

4.1.19. а) Укажите способы выполнения аналитических реакций.

б) Br^- , Cu^{2+} , K^+ .

4.1.20. а) Какую окраску пламени вызывают ионы свинца, мышьяка, сурьмы, меди.

б) Sr^{2+} , Co^{2+} , S^{2-} .

5. Способы выражения количественного состава растворов

Большинство аналитических реакций проходит в растворах. Растворы представляют собой сложные многокомпонентные системы, в состав которых входит растворенное вещество, растворитель и продукты взаимодействия между ними. Реактивы, используемые для приготовления растворов, не должны содержать примеси в количествах, которые могут повлиять на результат анализа. Все реактивы классифицируют по степени чис-

тоты (см. Приложение 5). В аналитической химии для приготовления растворов используют реактивы с маркой «ч.д.а.», «х.ч.», «о.с.ч.».

При проведении расчетов в количественном анализе необходимо знать численное значение молярной массы эквивалента.

Химическим эквивалентом называют такую часть молекулы, атома, иона вещества, которая в данной реакции равноценна (эквивалентна) одному иону водорода или одному электрону.

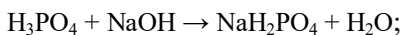
Молярная масса эквивалента вещества – это масса одного моля эквивалентов этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M_{\text{ЭКВ.}}(X) = f(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z}(X) \cdot M(X) \quad (23)$$

Эквивалент, в зависимости от количества участвующих в реакции ионов водорода (или электронов), может быть целым или дробным числом. Дробь, показывающая, какая часть молекулы является эквивалентом, называется *фактором эквивалентности* $f_{\text{ЭКВ.}}$, который рассчитывают по уравнению реакции. *Число эквивалентности* z показывает, сколько эквивалентов содержится в молекуле, $f_{\text{ЭКВ.}} = 1/z$.

Число эквивалентности рассчитывается на 1 молекулу (ион или атом). Для вычисления молярной массы эквивалентов необходимо учитывать конкретную химическую реакцию, в которой участвует вещество.

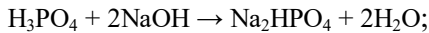
В реакциях нейтрализации: молярная масса эквивалентов *кислот* или *оснований* численно равна молярной массе, делённой на число ионов водорода или гидроксид-ионов, вступивших в реакцию. Например, при титровании фосфорной кислоты гидроксидом натрия до изменения окраски метилового оранжевого, что соответствует реакции нейтрализации её до дигидрофосфата натрия, молярная масса эквивалента кислоты равна ее молярной массе.



$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1, \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

(в молекуле кислоты прореагировал 1 ион водорода H^+).

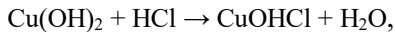
При титровании же до изменения окраски фенолфталеина, когда кислота нейтрализуется до гидрофосфата натрия, молярная масса эквивалента ее равна половине молярной массы:



$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2}, \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

(в молекуле кислоты прореагировало 2 иона водорода).

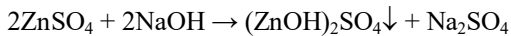
Молярная масса эквивалентов гидроксида меди, взаимодействующего с HCl по реакции



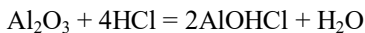
будет равна его молярной массе, т.к. в молекуле основания прореагировал 1 иона OH^-

$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1, \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = M(\text{Cu}(\text{OH})_2).$$

Молярная масса эквивалента *оксидов* или *солей*, взаимодействующих с кислотами или основаниями, численно равна молярной массе, деленной на число ионов H^+ или гидроксид-ионов, взаимодействующих с одной молекулой оксида или соли:



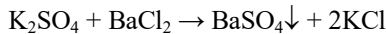
$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{ZnSO}_4) = 1, \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{ZnSO}_4) = M(\text{ZnSO}_4)$$



$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{4}, \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{4}M(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

(с одной молекулой оксида прореагировало 4 иона водорода, значит $z = 4$).

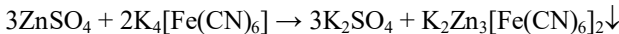
В реакциях осаждения молярная масса эквивалентов численно равна молярной массе соли, делённой на число зарядов катиона металла, участвующих в данной реакции:



$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}, \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}M(\text{K}_2\text{SO}_4)$$

(в молекуле соли прореагировало два однозарядных катиона калия, $z = 2 \cdot 1 = 2$).

В реакциях комплексообразования молярная масса эквивалентов численно равна молярной массе, делённой на число лигандов, присоединённых одним ионом комплексообразователя.



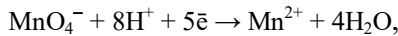
$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = \frac{1}{3}, \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = \frac{M(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])}{3}$$

(в двух молекулах $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ замещены 6 атомов однозарядных ионов K^+ , следовательно, $f_{\text{ЭКВ.}}(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 2/6 = 1/3$).

В реакциях окисления – восстановления молярная масса эквивалентов равна молярной массе, делённой на число электронов, принятых или отданных одной молекулой (ионом, атомом) вещества в полуреакции окисления или восстановления.

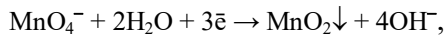
Например, для перманганата калия величина молярной массы эквивалента зависит от того, в какой среде протекает реакция:

в кислой среде:



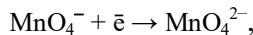
$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{5}, \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{M(\text{MnO}_4^-)}{5}$$

в нейтральной или слабощелочной средах:



$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{3}, \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{M(\text{MnO}_4^-)}{3}$$

в сильнощелочной среде:



$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{MnO}_4^-) = 1, \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{MnO}_4^-) = M(\text{MnO}_4^-).$$

Приведенные выше примеры показывают, что для вычисления молярной массы эквивалента необходимо учитывать конкретную химическую реакцию, в которой участвует вещество и уметь правильно написать ее уравнение.

Выполнение качественного и количественного анализа возможно лишь при использовании растворов определенного количественного состава. Существует несколько способов выражения состава растворов (смесей).

Количество вещества $n(\text{X})$ или количество эквивалентов вещества $n_{\text{ЭКВ.}}(\text{X})$ вычисляют через массу вещества или концентрацию раствора и его объем:

$$n(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X})}, \quad (24)$$

$$n_{\text{ЭКВ.}}(X) = \frac{m(X)}{M_{\text{ЭКВ.}}(X)}, \quad (25)$$

$$n = \frac{C(X) \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000}, \quad (26)$$

$$n_{\text{ЭКВ.}} = \frac{C_{\text{ЭКВ.}}(X) \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000}, \quad (27)$$

где $V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора в см^3 .

При приготовлении рабочих растворов и вычислении результатов титриметрического анализа используют различные способы выражения количественного состава растворов.

Молярная концентрация $C(X)$, моль/ дм^3 – отношение количества растворённого вещества к объёму раствора в дм^3 (иногда встречается обозначение M , которое ставится сразу после численного значения концентрации; например 0,0100 M):

$$C(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V}. \quad (28)$$

Молярная концентрация эквивалентов $C_{\text{ЭКВ.}}(X)$, моль/ дм^3 – отношение количества эквивалентов растворённого вещества к объёму раствора в дм^3 :

$$C_{\text{ЭКВ.}}(X) = \frac{n_{\text{ЭКВ.}}(X)}{V} = \frac{m(X)}{M_{\text{ЭКВ.}}(X) \cdot V}. \quad (29)$$

Если объём раствора выразить через см^3 , то молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов можно записать:

$$C(X) = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot V},$$

$$C_{\text{ЭКВ.}}(X) = \frac{m(X) \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ.}}(X) \cdot V}. \quad (30)$$

Так как $M_{\text{ЭКВ.}}(X) = \frac{M(X)}{z}$, то сравнивая формулы (28 и 29) можно записать:

$$C_{\text{ЭКВ.}}(X) = z \cdot C(X) \quad (31)$$

Массовая доля $\omega(X)$, % – отношение массы данного компонента системы к общей массе системы (в процентах) или же: масса растворенного компонента в 100г раствора:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{общ.}}} \cdot 100. \quad (32)$$

Для раствора $m_{\text{общ}}$ можно записать как $V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}$, тогда:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}} \cdot 100. \quad (33)$$

Если анализируют не раствор, а навеску вещества, в этом случае $m_{\text{общ.}} = m_{\text{нав.}}$.

Титр $T(X)$, г/см³ – масса растворенного вещества (в граммах) в 1см³ раствора:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ра}}}. \quad (34)$$

При серийных анализах используют **титр по определяемому веществу $T_{\text{РВ/ОВ}}$** , г/см³ – который показывает массу определяемого вещества (ОВ), взаимодействующего с 1см³ раствора рабочего вещества (РВ):

$$T_{PB/OB} = \frac{m(OB)}{V(PB)}. \quad (35)$$

Так, $T_{HCl/NaOH} = 0,003839 \text{ г/см}^3$ показывает, что 1 см^3 раствора хлороводорода с указанным титром может нейтрализовать $0,003839 \text{ г}$ гидроксида натрия.

Титр и титр по определяемому веществу, как способ выражения состава, не рекомендуют использовать в настоящее время по правилам международной системы единиц измерения физических величин (СИ), однако в практике химического анализа они пока еще находят применение.

Моляльность В(X), моль/кг - отношение количества растворенного вещества к массе (в кг) растворителя:

$$B(X) = \frac{n(X)}{m_{p-ля}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m_{p-ля}} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot (V_{p-ра} \cdot \rho_{p-ра} - m(X))}, \quad (36)$$

где $V_{p-ра}$ – объём раствора в см^3 ;

1000 – переводной коэффициент см^3 в дм^3 ;

$\rho_{p-ра}$ – плотность раствора в г/см^3 .

Зная способы выражения концентраций и закон эквивалентов, можно вывести формулы, связывающие все используемые концентрации друг с другом:

$$C_{\text{экв.}}(X) = z \cdot C(X) = \frac{T(X) \cdot 1000}{M_{\text{экв.}}(X)} = \frac{T_{PB/OB} \cdot 1000}{M_{\text{экв.}}(OB)} = \frac{\omega(X) \cdot 10 \cdot \rho}{M_{\text{экв.}}(X)}. \quad (37)$$

Используя формулы (24 – 37) можно рассчитать концентрацию растворов, а также массу растворенного или определяемого вещества.

Иногда $C(X)$, $C_{\text{экв.}}(X)$, $B(X)$ выражают через **поправочный коэффициент К**, который показывает, во сколько раз реальная концентрация отличается от концентрации, выраженной округленным числом (0,1000; 0,0500; 0,01 и т.д.). Поправочный коэффициент рассчитывают, например, по формуле:

$$K = \frac{C_{\text{ист.}}}{C_{\text{окр.}}}, \quad (38)$$

где $C_{\text{ист.}}$ – истинная концентрация раствора;

$C_{\text{окр.}}$ – округлённое значение концентрации раствора.

Поправочный коэффициент записывают в виде числа, имеющего то же количество знаков после запятой, что и концентрация, для которой он рассчитывается.

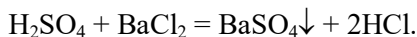
При точных расчетах $C(X)$, $C_{\text{ЭКВ.}}(X)$ и $B(X)$ рассчитывают с точностью до 0,0001 моль/дм³, $T(X)$ и $T_{\text{РВ/ОВ}}$ – до 0,000001 г/см³, массу (m) до 0,0001г.

5.1. Примеры вычислений количественного состава растворов

Пример 1. Для реакций осаждения используют раствор, в 50 см³ которого содержится 2,8400 г серной кислоты. Рассчитайте титр, титр по хлориду бария, массовую долю, молярную концентрацию эквивалента и моляльность раствора, если плотность его равна 1,035 г/см³.

Решение.

1. Записываем уравнение реакции:



Титр раствора рассчитываем по формуле (34):

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{2,8400}{50} = 0,056800, \text{ г/см}^3$$

2. Расчет массовой доли проводим, по формуле (33):

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}} = \frac{2,8400 \cdot 100}{50 \cdot 1,035} = 5,49\%$$

3. Титр раствора по хлориду бария, это масса BaCl_2 , реагирующая с той массой серной кислоты, которая содержится в 1 см^3 раствора. Согласно закону эквивалентов:

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{\text{ЭКВ.}}(\text{BaCl}_2) - M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \\ m(\text{BaCl}_2) - m(\text{H}_2\text{SO}_4) \end{array} \right. \text{ или } \left\{ \begin{array}{l} M_{\text{ЭКВ.}}(\text{BaCl}_2) - M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \\ T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{BaCl}_2) - T(\text{H}_2\text{SO}_4) \end{array} \right.$$

Следовательно,

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{BaCl}_2) = T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \frac{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{BaCl}_2)}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} ;$$

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{BaCl}_2) = \frac{M(\text{BaCl}_2)}{2} = 104,43 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = 49,04 \text{ г/моль}.$$

Для BaCl_2 и H_2SO_4 $z = 2$, так как соль содержит двухзарядный ион Ba^{2+} , а кислота в данной реакции – двухосновная,

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{BaCl}_2} = \frac{0,05680 \cdot 104,43}{49,04} = 0,120900 \text{ г/см}^3.$$

4. Молярную концентрацию рассчитываем по формуле (28):

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V} ; \text{ моль/дм}^3,$$

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ г/моль}$, 1000 – коэффициент перевода см^3 в дм^3 .

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{2,8400 \cdot 1000}{98,08 \cdot 50} = 0,5791 \text{ моль/дм}^3.$$

5. Молярную концентрацию эквивалента рассчитываем по формулам (29) или (37):

$$C_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V}, \text{ моль/дм}^3,$$

$$C_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{2,8400 \cdot 1000}{49,04 \cdot 50} = 1,1582 \text{ моль/дм}^3$$

или

$$C_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,5791 = 1,1582 \text{ моль/дм}^3.$$

6. Моляльность раствора – количество серной кислоты в 1 кг растворителя – можно рассчитать по формуле (36)

Массу растворителя можно рассчитать как разницу между массой раствора и растворенного вещества:

$$m_{\text{р-ля}} = m_{\text{р-ра}} - m(\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}};$$

$$m_{\text{р-ля}} = [V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} - m(\text{H}_2\text{SO}_4)], \text{ г.}$$

Так как масса серной кислоты в условии задачи дана в г, а плотность в г/см^3 , то для перевода массы растворителя из г в кг необходимо полученное выражение разделить на 1000. Окончательная формула расчета:

$$B(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot [V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} - m(\text{H}_2\text{SO}_4)]}$$

$$B(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{2,8400 \cdot 1000}{98,08 \cdot [50 \cdot 1,035 - 2,8400]} = 0,5925 \text{ моль/дм}^3.$$

Решать задачу можно, используя формулы (37), связывающие между собой все способы выражения состава, например:

$$C_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,05680 \cdot 1000}{49,04} = 1,1582 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 2. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, поправочный коэффициент к ней и титр для раствора с массовой долей уксусной кислоты в нем, равной 1,50 %.

Решение.

1. По справочнику находим плотность раствора; она равна $1,020 \text{ г/см}^3$. 100 г 1,50 %-ного раствора уксусной кислоты занимают объем $100/\rho \text{ см}^3$ и содержат 1,5 г уксусной кислоты или $1,5/M(\text{CH}_3\text{COOH})$ моль. Чтобы найти молярную концентрацию, необходимо узнать число молей, которое содержится в 1 дм^3 данного раствора. Составим пропорцию:

$$\frac{1}{\rho} \cdot 100 \text{ см}^3 - \frac{1,50}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} \text{ моль}$$

$$1000 \text{ см}^3 - C(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ г/моль},$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1,50 \cdot 1000 \cdot \rho}{M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 100},$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1,50 \cdot 10 \cdot 1,020}{60,05} = 0,2548 \text{ моль/дм}^3.$$

Или в общем виде:

$$C(X) = \frac{\omega(X) \cdot 10 \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M(X)} \quad (39)$$

2. Рассуждая аналогично п. 1 решения данной задачи можно вывести формулу расчета молярной концентрации эквивалента:

$$C_{\text{экв.}}(X) = \frac{\omega(X) \cdot 10 \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{экв.}}(X)}.$$

$M_{\text{экв.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ г/моль}$, так как кислота одноосновная, следовательно:

$$C_{\text{экв.}}(X) = C(X) = 0,2548 \text{ моль/дм}^3.$$

3. Поправочный коэффициент к концентрации рассчитывают по формуле (38):

$$K = \frac{C_{\text{экв.}}(X)_{\text{ист.}}}{C_{\text{экв.}}(X)_{\text{окр.}}} = \frac{0,2548}{0,2} = 1,274.$$

4. Используя формулы (37), можно рассчитать титр раствора:

$$C_{\text{экв.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{T(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 1000}{M_{\text{экв.}}(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

$$T(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{ЭКВ.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000},$$

$$T(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,2548 \cdot 60,05}{1000} = 0,015300 \text{ г/см}^3.$$

Можно решить эту задачу и другим способом: сначала найти массу уксусной кислоты в какой-либо части раствора (для простоты расчета можно взять 1000 см^3 или 100 г раствора), а затем, используя формулы (28, 29, 33, 34) рассчитать состав раствора.

Допустим, объем раствора равен 1000 см^3 . Масса раствора равна:

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 1000 \cdot 1,020 = 1020 \text{ г}.$$

Из формулы (33):

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot m_{\text{р-ра}}}{100} = \frac{1,5 \cdot 1020}{100} = 15,3 \text{ г}.$$

По формуле (28)

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

$$V_{\text{р-ра}} = 1000 \text{ см}^3 \text{ или } 1 \text{ дм}^3.$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{15,3}{60,05 \cdot 1} = 0,2548 \text{ моль/дм}^3.$$

По формуле (29):

$$C_{\text{экв.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M_{\text{экв.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_{\text{р-ра}}},$$

$$C_{\text{экв.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{15,3}{60,05 \cdot 1} = 0,2548 \text{ моль/дм}^3.$$

По формуле (34):

$$T(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{15,3}{1000} = 0,015300 \text{ г/см}^3.$$

5.2. Задания для контрольной работы

5.2.1. В 100,00 см³ раствора содержится 0,6040 г гидроксида натрия. Рассчитайте массовую долю, титр и молярную концентрацию эквивалента гидроксида натрия в растворе, если его плотность равна 1,005 г/см³.

5.2.2. Рассчитайте титр, молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию серной кислоты с титром по оксиду натрия, равным 0,001541 г/см³.

5.2.3. В 500,00 см³ воды растворили 5,0200 г х.ч. хлорида калия. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массовую долю хлорида калия в растворе, если плотность его равна 2,052 г/см³.

5.2.4. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента, массовую долю и титр для раствора хлорида кальция, имеющего плотность, равную 1,045 г/см³ и титр по нитрату серебра, равный 0,1699 г/см³.

5.2.5. В 100 г раствора содержится 2,0020 г уксусной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию раствора, титр и его титр по гидроксиду калия (плотность принять равной 1,001 г/см³).

5.2.6. Рассчитайте массовую долю, молярную концентрацию и поправочный коэффициент к ней для раствора серной кислоты с титром по оксиду калия, равным 0,008894 г/см³, если плотность равна 1,010 г/см³.

5.2.7. В 100 г раствора с плотностью $1,020 \text{ г/см}^3$ содержится 6,9000 г пероксида водорода. Рассчитайте массовую долю H_2O_2 в растворе, его титр и молярную концентрацию.

5.2.8. Чему равна молярная концентрация эквивалента, титр и массовая доля гидрата аммиака с титром по триоксиду серы, равным $0,4085 \text{ г/см}^3$ и плотностью $0,980 \text{ г/см}^3$?

5.2.9. В 250 см^3 воды растворили $0,5162 \text{ г}$ оксалата натрия. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и массовую долю оксалата натрия в растворе, если его плотность равна $1,003 \text{ г/см}^3$.

5.2.10. Рассчитайте массовую долю, титр и титр по хлороводороду для раствора гидроксида калия, плотность раствора $1,066 \text{ г/см}^3$, молярная концентрация – $0,5415 \text{ моль/дм}^3$.

5.2.11. Сколько воды необходимо добавить к 200 см^3 18 %-го раствора азотной кислоты (плотность $1,105 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 10% раствор. Рассчитать молярность, молярную концентрацию эквивалента и титр полученного раствора, принимая его плотность равной $1,055 \text{ г/см}^3$.

5.2.12. Рассчитать массовую долю и титр раствора гидроксида калия, молярная концентрация которого равна 12 моль/дм^3 , плотность раствора $1,465 \text{ г/см}^3$.

5.2.13. Рассчитать массовую долю и титр H_3PO_4 в растворе молярной концентрации 7 моль/дм^3 , плотность которого $1,345 \text{ г/см}^3$. Определить молярную концентрацию эквивалента.

5.2.14. Рассчитайте массу хлорида бария, необходимую для приготовления 500 см^3 его раствора молярной концентрации эквивалента 2 моль/дм^3 . Определить молярную концентрацию и титр этого раствора.

5.2.15. Вычислить молярную и молярную концентрацию эквивалента, массовую долю и титр раствора сульфата натрия, в 200 см^3 которого содержится $17,4 \text{ г}$ Na_2SO_4 , если плотность этого раствора равна $1,085 \text{ г/см}^3$.

5.2.16. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента, титр и массовую долю для раствора гидроксида натрия с титром по щавелевой кислоте, равным $0,01701 \text{ г/см}^3$, плотность раствора равна $1,015 \text{ г/см}^3$.

5.2.17. В мерной колбе вместимостью $500,00 \text{ см}^3$ был приготовлен раствор гидроксида калия из фиксаля

содержащего 0,500 моль КОН. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента, массовую долю и титр для раствора КОН (плотность равна 1,048 г/см³).

5.2.18. Рассчитайте молярную концентрацию, титр раствора, а также титр по уксусной кислоте для раствора, в 100,00 см³ которого содержится 0,6520 г Na₂CO₃.

5.2.19. Рассчитайте массовую долю, титр и титр по соляной кислоте для раствора карбоната калия, с плотностью 1,165 г/см³ и молярной концентрацией, равной 0,4312 моль/дм³.

5.2.20. Рассчитайте массовую долю, титр и титр по гидроксиду натрия раствора фосфорной кислоты, если 100 г раствора содержит 36,84 г H₃PO₄ (плотность раствора равна 1,230 г/см³).

6. Способы приготовления растворов

При выполнении количественного анализа используют растворы определенного количественного состава (см. разд. 5). Приготовить растворы можно четырьмя способами: по точной навеске, по приблизительной навеске, используя стандарт-титры и способом разбавления.

По точной навеске готовят растворы стандартных веществ. Вещество относится к стандартным в том случае, если оно удовлетворяет следующим требованиям: имеет определенную химическую формулу; не содержит посторонних примесей (марка чистоты «ч.д.а.», «х.ч.», «о.с.ч.», Приложение 5); устойчиво к влиянию окружающей среды как в твердом виде, так и в виде раствора. Массу навески вычисляют по формуле (табл. 2) с точностью до четвертого знака после запятой и взвешивают навеску на аналитических весах. Растворы, приготовленные по точной навеске, называют стандартными. Они могут быть как рабочими, так и установочными.

По приблизительной (ориентировочной) навеске готовят растворы тех веществ, которые не относятся к стандартным. Массу навески достаточно рассчитать с точностью до второго знака после запятой, взвешивают навеску на технических весах.

Формулы расчета массы вещества по точной и приблизительной навеске одинаковы и зависят от способа выражения состава раствора.

Приготовление раствора с использованием стандарт-титра (фиксанала) проводят путем перенесения определенного количества вещества, запаянного в ампулу, в мерную колбу с последующим доведением раствора до метки дистиллированной водой.

Таблица 2.

Формулы для вычисления массы навески при приготовлении растворов

Способ выражения состава раствора вещества X	Формула для вычисления массы X, г
$C(X)$, моль/дм ³	$m(X) = \frac{C(X) \cdot M(X) \cdot V_{\text{МК}}}{1000} \quad (40)^*$
$C_{\text{ЭКВ.}}(X)$, моль/дм ³	$m(X) = \frac{C_{\text{ЭКВ.}}(X) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(X) \cdot V_{\text{МК}}}{1000} \quad (41)^*$
$T(X)$, г/см ³	$m(X) = T(X) \cdot V_{\text{МК}} \quad (42)$
$T(\text{рв/ов})$, г/см ³	$m(\text{рв}) = \frac{T(\text{рв / ов}) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{рв}) \cdot V_{\text{МК}}}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{ов})} \quad (43)$

Способ разбавления чаще используют для приготовления растворов кислот и щелочей. Вычисляют объем концентрированного раствора, который необходим для приготовления раз-

* коэффициент 1000 используют для перевода объема мерной колбы $V_{\text{МК}}$ из см³ в дм³.

бавленного раствора. Вычисления проводят с использованием уравнений разд.5.

Растворы, приготовленные по точной навеске и с использованием стандарт-титров, имеют точную концентрацию. Растворы, приготовленные по приблизительной навеске и способом разбавления, требуют дополнительного установления точной концентрации.

6.1. Примеры вычислений, связанные с приготовлением растворов

Пример 1. Сколько граммов «х.ч.» карбоната натрия необходимо взять для приготовления 2 дм³ раствора;

- 1) с титром, равным 0,010000 г/см³;
- 2) с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0500 моль/дм³

Решение. Исходя из способа выражения состава раствора подбираем расчетную формулу. Подходит формула 42.

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{МК}} = 0,010000 \cdot 2000 = 20,00 \text{ г.}$$

Сначала определяем молярную массу эквивалента Na_2CO_3 . Эта соль в растворах вступает в реакции обменного типа, поэтому для нее $z = 2$. Следовательно:

$$M_{\text{эkv.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 / 2 = 53 \text{ г/моль.}$$

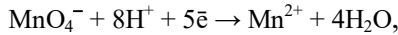
Массу, которую необходимо взять для приготовления раствора, рассчитывают по формуле (41).

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_{\text{эkv.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M_{\text{эkv.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{МК}}$$

$$\text{Отсюда, } m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0500 \cdot 53 \cdot 2 = 5,3000 \text{ г.}$$

Пример 2. Какую навеску перманганата калия, необходимо взять для приготовления 1 дм³ раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,05 моль/дм³?

Решение. KMnO_4 является рабочим раствором в перманганатометрии – одном из методов редоксиметрии. Реагируя с восстановителями в кислой среде, ион MnO_4^- меняет степень окисления:



Следовательно,

$$M_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,034}{5} = 31,607 \text{ г/моль.}$$

Из формулы (41):

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{МК}}}{1000},$$

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{0,05 \cdot 31,607 \cdot 1000}{1000} = 1,5803 \approx 1,58 \text{ г.}$$

Т.к. концентрация дана с точностью до второго знака после запятой, результат можно округлить также до второго знака.

Пример 3. Сколько граммов хлорида калия, содержащего 1,2 % влаги, необходимо взять для приготовления 250 см^3 раствора с массовой долей, равной 20 %.

Решение. Массовую долю раствора рассчитываем по формуле (33). Растворы взвешивать не принято. Их количество отмеряют в виде объема. Для перевода массы раствора в объемные единицы используют плотность раствора. Если плотность раствора в условии задачи не дана, то ее можно найти в справочнике. Если раствор имеет небольшое значение массовой доли растворенного компонента, то плотность его можно принять равной единице. Так следует сделать и при решении данной задачи. Из формулы 33 выражаем массу.

$$m(\text{KCl}) = \frac{\omega \cdot V \cdot \rho}{100},$$

$$m(\text{KCl}) = \frac{20 \cdot 250 \cdot 1}{100} = \frac{5000}{100} = 50 \text{ г.}$$

Рассчитанная масса хлорида калия, относится к чистому веществу (не содержит примесей). Но в условии задачи сказано, что используют хлорид калия с примесями (влажгой). Чистого вещества (KCl) в образце только 98,8 % (100 % – 1,2 % = 98,8 %). Значит, навеска образца с учетом влаги будет составлять:

$$50 \text{ г} - 98,8 \%$$

$$x \text{ г} - 100 \%$$

$$x = \frac{50 \cdot 100}{98,8} = 50,61 \text{ г.}$$

Т.е. она будет на 1,2 % больше, чем рассчитанная для чистого хлорида калия.

При решении задач, связанных с приготовлением растворов способом разбавления советуем, во-первых, записать данные задачи в два столбца: в одном – данные о концентрированном растворе (индекс «к»), из которого готовят раствор, в другом – данные о разбавленном растворе (индекс «р»), который необходимо приготовить. Во-вторых, следует помнить, что при разбавлении растворов масса растворенного вещества остается одинаковой в объемах как концентрированного, так и разбавленного растворов.

Пример 4. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей, равной 75 %, и плотностью, равной 1,67 г/см³, необходимо взять для приготовления 5 дм³ раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,05 моль/дм³?

Решение. Записываем данные задачи в два столбца.

Данные о концентрированном
растворе

$$\omega_k = 75 \%$$

$$\rho_k = 1,67 \text{ г/см}^3$$

Данные о разбавленном
растворе

$$V_p = 5 \text{ дм}^3$$

$$C_{\text{ЭКВ,р}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

Используя формулу (41) рассчитываем массу серной кислоты, находящуюся в растворе, по данным для разбавленного раствора, т.к. для него достаточно сведений в условии задачи.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000},$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,05 \cdot 49,0 \cdot 5000}{1000} = 12,25 \text{ г.}$$

Рассчитываем объем концентрированного раствора серной кислоты, используя вычисленные значения массы серной кислоты (формула 33).

$$V_{\text{к}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100}{\omega \cdot \rho} = \frac{12,25 \cdot 100}{75 \cdot 1,67} = 9,78 \text{ см}^3.$$

Пример 5. Какой объем раствора хлорной кислоты с $\omega = 60\%$ и $\rho = 1,54 \text{ г/см}^3$ необходимо взять для приготовления 500 см^3 раствора с $\omega = 5\%$ и $\rho = 1,03 \text{ г/см}^3$?

Решение. Записываем данные задачи в два столбца.

Данные о концентрированном растворе	Данные о разбавленном растворе
$\omega_{\text{к}} = 60\%$	$V_{\text{р}} = 500 \text{ см}^3$
$\rho_{\text{к}} = 1,54 \text{ г/см}^3$	$\omega_{\text{р}} = 5\%$
	$\rho_{\text{р}} = 1,03 \text{ г/см}^3$

Вычисляем массу кислоты, которая находится в растворах, по данным для разбавленного раствора (уравнение 33):

$$m(\text{HClO}_4) = \frac{\omega_{\text{р}} \cdot V_{\text{р}} \cdot \rho_{\text{р}}}{100} = \frac{5 \cdot 500 \cdot 1,03}{100} = 25,75 \text{ г.}$$

По тому же уравнению (33) рассчитываем, в каком объеме концентрированного раствора хлорной кислоты будет содержаться найденная масса кислоты:

$$V_{\text{к}}(\text{HClO}_4) = \frac{m(\text{HClO}_4) \cdot 100}{\omega_{\text{к}} \cdot \rho_{\text{к}}} = \frac{25,75 \cdot 100}{60 \cdot 1,54} = 27,86 \text{ см}^3.$$

6.2. Задания для контрольной работы

6.2.1. а) Какой объем в см^3 раствора фосфорной кислоты с $\omega = 96,00\%$ и $\rho = 1,820 \text{ г/см}^3$ необходимо взять для приготовления 1 дм^3 раствора с $C_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6 \text{ моль/дм}^3$?

б) Какую навеску гидроксида натрия, содержащего 5% примесей, необходимо взять для приготовления $0,5 \text{ дм}^3$ раствора с молярной концентрацией, равной $0,50 \text{ моль/дм}^3$?

6.2.2. а) Какой объем раствора карбоната натрия с $\omega = 17,70\%$ и $\rho = 1,190 \text{ г/см}^3$ необходимо взять для приготовления 250 см^3 раствора с $C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$?

б) Сколько граммов щавелевой кислоты необходимо взять для приготовления 100 см^3 раствора с $C_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,2000 \text{ моль/дм}^3$?

6.2.3. а) Какой объем раствора уксусной кислоты с $\omega = 99,00\%$ и $\rho = 1,050 \text{ г/см}^3$ необходимо взять для приготовления 500 см^3 раствора с $\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 9,00\%$ и $\rho = 1,010 \text{ г/см}^3$?

б) Какую навеску перманганата калия необходимо взять для приготовления 5 дм^3 раствора с $C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 0,03 \text{ моль/дм}^3$?

6.2.4. а) Сколько граммов тетрабората натрия (буры) необходимо взять для приготовления 200 см^3 раствора с $C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$?

б) Какой объем $25,00\%$ -ного раствора аммиака ($\rho = 0,906 \text{ г/см}^3$) нужно взять, чтобы приготовить 1 дм^3 раствора с $\omega(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,00\%$ и $\rho = 0,990 \text{ г/см}^3$?

6.2.5. а) Сколько граммов тиосульфата натрия необходимо взять для приготовления 3 дм³ раствора с $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0500$ моль/дм³?

б) Какой объем раствора уксусной кислоты с массовой долей, равной 40,00 % и $\rho = 1,050$ г/см³ нужно взять для приготовления 500 см³ раствора с $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50$ моль/дм³?

6.2.6. а) Сколько граммов нитрата ртути (I) необходимо взять для приготовления 5 дм³ раствора с $C(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 0,02$ моль/дм³?

б) Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей, равной 90,00 % и плотностью, равной 1,813 г/см³, потребуется для приготовления 4 дм³ раствора с $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,20$ моль/дм³?

6.2.7. Сколько граммов трилона Б (ЭДТА) необходимо взять для приготовления 4 дм³ раствора с $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{ЭДТА}) = 0,1000$ моль/дм³?

б) Какой объем раствора азотной кислоты с $\omega = 63,00$ % и $\rho = 1,380$ г/см³ необходимо взять для приготовления 2 дм³ раствора с $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{HNO}_3) = 0,25$ моль/дм³?

6.2.8. Какую навеску хлорида натрия, содержащего 5 % влаги, необходимо взять для приготовления 1 дм³ раствора с массовой долей, равной 10,00 %? Плотность раствора принять равной единице.

б) Какой объем раствора йодоводородной кислоты с $\omega = 55,00$ % и $\rho = 1,660$ г/см³ необходимо взять для приготовления 200 см³ раствора с $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{HI}) = 0,10$ моль/дм³?

6.2.9. а) Какую навеску дихромата калия необходимо взять для приготовления 1 дм³ раствора с $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,002450$ г/см³?

б) Какой объем раствора серной кислоты с $\omega = 95,60$ % и $\rho = 1,830$ г/см³ необходимо взять для приготовления 1,5 дм³ раствора с $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,50$ моль/дм³?

6.2.10. а) Сколько граммов сульфата магния необходимо взять для приготовления 250 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0500 моль/дм³?

б) Сколько см³ хлороводородной кислоты ($\omega = 24,25$ % и $\rho = 1,120$ г/см³) нужно взять для приготовления 5 дм³ раствора $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) = 0,01$ моль/дм³?

6.2.11. а) Какую навеску сульфата цинка необходимо взять для приготовления 500 см^3 раствора с $T(\text{ZnSO}_4) = 0,029384 \text{ г/см}^3$?

б) Какой объем раствора фосфорной кислоты с $\omega = 40,14 \%$ и $\rho = 1,255 \text{ г/см}^3$ необходимо взять для приготовления 200 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной $0,6642 \text{ моль/дм}^3$. Определите титр полученного раствора.

6.2.12. а) Сколько граммов карбоната натрия необходимо взять для приготовления 250 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной $0,1000 \text{ моль/дм}^3$.

б) Какой объем воды необходимо добавить к 20 см^3 раствора серной кислоты с титром равным $0,153700 \text{ г/см}^3$, чтобы получить раствор с молярной концентрацией $0,3136 \text{ моль/дм}^3$?

6.2.13. а) Сколько граммов щавелевой кислоты следует взять для приготовления 1 дм^3 раствора с титром по хлору, равным $0,001273 \text{ г/см}^3$?

б) какой объем воды и $10,00 \%$ раствора карбоната натрия ($\rho = 1,105 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 5 дм^3 раствора карбоната натрия с массовой долей $2,00\%$ ($\rho = 1,050 \text{ г/см}^3$)?

6.2.14. а) Какую навеску хлорида натрия марки «ч.д.а.» следует взять для приготовления 100 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалентов, равной $0,0500 \text{ моль/дм}^3$?

б) Рассчитайте объем воды и раствора хлорводородной кислоты с $\omega = 20,39 \%$ и $\rho = 1,100 \text{ г/см}^3$, необходимые для приготовления 500 см^3 раствора с соляной концентрацией эквивалента, равной $1,5200 \text{ моль/дм}^3$?

6.2.15. а) Какой объем раствора гидроксида натрия с $\omega = 47,85 \%$ и $\rho = 1,505 \text{ г/см}^3$ следует взять для приготовления 500 см^3 раствора с титром по HCl равным $0,039420 \text{ г/см}^3$?

б) Рассчитайте массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ марки «х.ч.», которую необходимо взять для приготовления 500 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равной $0,0950 \text{ моль/дм}^3$.

6.2.16. а) Рассчитайте массу хлорида калия, необходимую для приготовления 200 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалентов, равной $0,1000 \text{ моль/дм}^3$.

б) Рассчитайте объем раствора серной кислоты с массовой долей $16,76 \%$ и плотностью $1,115 \text{ г/см}^3$ необходимый для

приготовления 2 дм³ раствора, чтобы 1,00 см³ его содержал 0,0032 г H₂SO₄.

6.2.17. а) Рассчитайте массу карбоната натрия, необходимую для приготовления 250,00 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0816 моль/дм³.

б) Рассчитайте объем азотной кислоты с массовой долей 50,85 % и плотностью 1,315 г/см³, необходимый для приготовления 1,00 дм³ раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0100 моль/дм³.

6.2.18. а) Мерную колбу, какой вместимостью необходимо взять, для приготовления раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,0200 моль/дм³ из фиксаля, содержащего 0,1000 моль HCl.

б) Какую массу навески гидроксида калия, содержащего 3,00 % влаги, необходимо взять, чтобы приготовить 0,25 дм³ раствора с массовой долей 24,86 % ($\rho = 1,235$ г/см³).

6.2.19. а) Какую навеску оксалата натрия (Na₂C₂O₄) марки «х.ч.» необходимо взять для приготовления 200,00 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,0250 моль/дм³.

б) Какой объем дистиллированной воды необходимо добавить к 500 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей, равной 9,65 % и $\rho = 1,105$ г/см³ чтобы в 1 см³ приготовленного раствора содержалось 0,0204 г NaOH.

6.2.20. а) Сколько граммов дигидрата щавелевой кислоты (H₂C₂O₄ · 2H₂O) необходимо взять для приготовления 5 дм³ раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0756 моль/дм³.

б) Для приготовления 250,00 см³ раствора соляной кислоты с титром 0,006420 г/см³ взяли 15,00 г концентрированного раствора HCl. Рассчитайте массовую долю исходного раствора.

7. Титриметрический (объемный) анализ

В титриметрическом методе анализа к раствору определяемого вещества (ОВ) добавляют небольшими порциями раствор рабочего вещества (РВ) (или наоборот) до точки эквивалентности. Количество определяемого вещества рассчитывают,

зная объем и точную концентрацию раствора рабочего вещества. Момент титрования, в котором количество рабочего вещества эквивалентно количеству определяемого вещества, называют точкой эквивалентности. Установление точки эквивалентности проводят с помощью индикаторов, безиндикаторным или инструментальными методами.

В основе классификации титриметрических методов лежит тип используемой химической реакции. Существуют четыре основных типа титрования: кислотно-основное (метод нейтрализации); окислительно-восстановительное (редоксиметрия); комплексометрическое и осадительное. Титриметрические методы нашли широкое применение в теххимическом контроле пищевых производств. Метод нейтрализации используют для определения титруемой кислотности и щелочности пищевых продуктов, жесткости технологической воды. Методом перманганатометрии, который относится к редоксиметрии, определяют содержание сахара, окисляемость воды, нитриты в колбасных изделиях; методом йодометрии определяют содержание тяжелых металлов в консервах, сернистой кислоты в винах, редуцирующих сахаров в продуктах. Комплексометрическое титрование используют для определения содержания кальция и магния в молочных и мясных продуктах, жирах, а также для определения жесткости воды. Методом осадительного титрования устанавливают содержание хлоридов в пищевых продуктах.

В титриметрическом анализе используют только те химические реакции, которые удовлетворяют общим требованиям, наиболее важные из которых приведены ниже:

1. Реакции должны протекать до конца и с высокой скоростью.
2. Реакция должна быть стехиометрической, т.е. должен быть известен точный состав продуктов реакции.
3. Должна быть возможность фиксировать точку эквивалентности.
4. Должна существовать возможность определения точной концентрации титранта – рабочего вещества.

При изучении титриметрических методов анализа обратите внимание на следующие вопросы: а) тип реакции, на котором

основан метод анализа; б) требования, предъявляемые к реакциям; в) приготовление рабочих, установочных, определяемых растворов, их хранение; г) способы фиксирования точки эквивалентности, выбор индикатора по кривым титрования; д) классификацию методов анализа; е) использование метода в пищевой промышленности.

7.1. Задания для контрольной работы. Метод нейтрализации

7.1.1. В чем заключается сущность кислотно-основного титрования? Какая реакция является основной? Какие рабочие растворы применяют в методе кислотно-основного титрования?

7.1.2. Приведите классификацию методов кислотно-основного титрования. Опишите способ приготовления рабочих растворов, назовите установочные вещества.

7.1.3. Для определения каких веществ используют метод нейтрализации в пищевой промышленности?

7.1.4. Какие индикаторы используются в методе кислотно-основного титрования? Требования, предъявляемые к индикаторам. Приведите примеры индикаторов.

7.1.5. Что такое интервал перехода индикатора, показатель титрования индикатора? Какие факторы влияют на показатель титрования? Приведите интервал перехода индикатора, показатель титрования четырех важнейших кислотно-основных индикаторов.

7.1.6. В чем заключается сущность ионной теории индикаторов, хромофорной теории индикаторов? Что такое хромофоры, ауксохромы? Приведите примеры.

7.1.7. Опишите ионно-хромофорную теорию индикаторов на примере пара-нитрофенола.

7.1.8. Какое практическое значение имеют кривые титрования? Как правильно выбирают индикатор? Поясните на примере.

7.1.9. Кривые кислотно-основного титрования. Приведите 3 вида основных кривых титрования. Что такое скачок титрования? При каком объеме титранта он начинается и заканчивается (можно в % объема добавленного титранта)? От чего зависит величина скачка титрования?

7.1.10. Что такое индикаторная ошибка титрования? Перечислите типы индикаторных ошибок титрования. Перечислите способы определения точки эквивалентности.

7.1.11. Способы приготовления титрантов в методе нейтрализации. Требования к первичным стандартам. Какие титранты и стандарты используют при кислотно-основном титровании?

7.1.12. Индикаторы кислотно-основного титрования. Факторы, влияющие на окраску растворов при титровании. Приведите примеры.

7.1.13. При каких условиях можно провести титрование смеси кислот или многоосновных кислот?

7.1.14. Как меняется вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности) при изменении: а) концентрации раствора; б) величин констант кислотности или основности; в) температуры?

7.1.15. Почему при кислотно-основном титровании рН в точке эквивалентности не всегда равен 7?

7.1.16. Какими способами подбираются индикаторы при кислотно-основном титровании?

7.1.17. Для чего служат установочные вещества? Назовите последние для определения молярной концентрации эквивалента: а) кислоты; б) щелочи.

7.1.18. Приведите примеры кислотно-основного титрования: а) прямого; б) обратного; в) заместительного.

7.1.19. Приведите классификацию методов нейтрализации по применяемому рабочему веществу. Укажите рабочие, установочные, определяемые вещества. Приведите пример химической реакции между рабочим, определяемым и установочным веществами.

7.1.20. Укажите рабочие, установочные, определяемые вещества в методе ацидиметрия. Привести пример химической реакции между рабочим, определяемым и установочным веществами.

7.2. Задания для контрольной работы. Метод комплексонометрии

7.2.1. В чем заключается сущность комплексонометрического титрования. Назовите важнейшие комплексоны. Приведите примеры использования комплексных соединений в аналитической химии и метода комплексонометрии для анализа пищевых объектов.

7.2.2. Опишите способы приготовления рабочего раствора ЭДТА (трилона Б), установочные вещества, приведите уравнение химической реакции между ЭДТА и установочным веществом.

7.2.3. Укажите способы фиксирования точки эквивалентности в комплексонометрии. Опишите механизм действия металл-индикатора эриохрома черного Т. Приведите схемы реакций.

7.2.4. Опишите комплексонометрическое определение общей жесткости воды: назовите рабочие растворы, условия проведения анализа, индикатор, приведите соответствующие уравнения химических реакций.

7.2.5. Опишите комплексонометрическое определение ионов кальция в растворе: назовите рабочий раствор, условия проведения анализа, индикатор, приведите соответствующие уравнения реакций.

7.2.6. Какой вид имеют кривые комплексонометрического титрования? Назовите факторы, влияющие на величину скачка на кривой титрования, поясните это на примере титрования ионов кальция.

7.2.7. Приведите примеры комплексонометрических определений способом прямого, обратного и заместительного титрования; напишите соответствующие уравнения химических реакций.

7.2.8. Какие индикаторы применяют в комплексонометрии? Приведите схемы реакций, объясняющие механизм действия металл-индикаторов на примере определения общей жесткости воды.

7.2.9. Опишите свойства комплексов металлов с комплексонометрическими лигандами: укажите состав, цвет, растворимость, факторы, влияющие на устойчивость комплексов. Напишите выражение константы ус-

тойчивости и приведите ее значение для комплексного иона магния с комплексом III (ЭДТА).

7.2.10. Какие органические соединения называют комплексонами? Какие группы в комплексонах определяют их кислотные свойства и способность образовывать комплексы? Можно ли использовать кислотно-основные индикаторы в комплекснометрическом титровании? Чему равен фактор эквивалентности в трилонометрии?

7.2.11. Для анализа, каких веществ в пищевой промышленности используют метод комплексометрии? От чего зависит скачок на кривой титрования в методе комплексометрии? Какие индикаторы используют в методе комплексометрии?

7.2.12. Как рассчитывают константу устойчивости комплексного иона? Какими свойствами должны обладать индикаторы, применяемые в комплексометрии?

7.2.13. В чем заключается метод определения общей жесткости воды с помощью комплексона III? Как выглядит кривая титрования в методе комплексометрии?

7.2.14. Приведите пример реакции с трилоном Б, протекающей при комплексометрическом определении. Зачем используют в комплексометрии буферные растворы? Каков механизм действия металлохромных индикаторов?

7.2.15. Особенности взаимодействия комплексонов с металлами. Какие рабочие и установочные вещества используют в комплексометрии? При каких условиях необходимо использовать установочные вещества?

7.2.16. В каких случаях присутствие посторонних ионов не мешает определению основного иона? Опишите комплексометрическое определение ионов Mg^{2+} .

7.2.17. На чем основано применение азокрасителя (эриохром черный Т) в качестве индикатора при комплексометрических определениях? Как устраняется мешающее действие посторонних ионов?

7.2.18. Можно ли в комплексометрии титровать с кислотно-основными индикаторами? Почему? Как выбрать индикатор в комплексометрии?

7.2.19. Как зависит скачек на кривой титрования от константы устойчивости комплексного соединения, температуры и pH среды?

7.2.20. Опишите комплексонометрическое определение ионов Al^{3+} . Метод титрования, индикаторы, условия титрования.

7.3. Задания для контрольной работы.

Метод осадительного титрования

7.3.1. На использовании каких реакций основаны методы осадительного титрования? Как их классифицируют? Каким условиям должна отвечать реакция осаждения, чтобы она могла использоваться в титриметрическом (объемном) анализе?

7.3.2. В чем сущность аргентометрического метода осаждения? Напишите уравнения основных химических реакций, укажите рабочие и установочные (стандартные) вещества, назовите способы фиксирования точки эквивалентности, используемые в аргентометрии.

7.3.3. В чем сущность тиоцианатометрического (роданометрического) метода осаждения? Как с помощью роданометрии определяют содержание галогенидов? Напишите уравнения основных химических реакций, укажите рабочие и установочные (стандартные) вещества, способ фиксирования точки эквивалентности.

7.3.4. В чем сущность меркурометрического метода осаждения? Как с помощью меркурометрии определяют содержание хлоридов? Напишите уравнения основных химических реакций, укажите рабочие и установочные (стандартные) вещества, способ фиксирования точки эквивалентности.

7.3.5. Опишите безиндикаторные способы фиксирования точки эквивалентности в аргентометрии. В чем заключается их основные достоинства и недостатки?

7.3.6. В чем сущность меркуриметрического метода осаждения? Как с помощью меркуриметрии определяют содержание хлоридов? Напишите уравнения основных химических реакций, укажите рабочие и установочные (стандартные) вещества, способ фиксирования точки эквивалентности.

7.3.7. Опишите фиксирование точки эквивалентности по методу Мора в аргентометрии. Укажите его основные достоинства и недостатки.

7.3.8. Дайте общую характеристику адсорбционных индикаторов, используемых для фиксирования точки эквивалентности в методах осаждения. На чем основано их действие?

7.3.9. Опишите аргентометрическое определение содержания галогенидов в присутствии адсорбционных индикаторов. Почему при определении хлоридов не применяют эозин?

7.3.10. На чем основано применение в тиоцианатометрии (роданометрии) железо-аммонийных квасцов в качестве индикатора? Почему при тиоцианатометрическом определении хлоридов после окончания титрования окраска тиоцианата (роданида) железа постепенно исчезает?

7.3.11. Какие ионы определяют методами Мора, Фольгарда, Фаянса? Какие ионы не определяют тем или иным методом и почему? Используемые индикаторы, методы и условия проведения титрования.

7.3.12. Аргентометрия. Метод Мора. Сущность метода. Титрант. Определение конца титрования. Применение метода.

7.3.13. Меркуриметрия. Сущность метода. Титрант. Условия титрования. Индикаторы. Применение метода.

7.3.14. Метод Фольгарда. Титрант. Условия титрования. Индикаторы. Применение метода.

7.3.15. Осадительное титрование. Сущность метода. Требования к реакциям. Классификация метода по титранту. Кривые осадительного титрования.

7.3.16. Металлохромные индикаторы применение в осадительном титровании.

7.3.17. Аргентометрия. Метод Фаянса. Механизм действия адсорбционных индикаторов на примере флуоресцеина, его формула. Привести примеры.

7.3.18. Дайте характеристику метода сульфатометрии в осадительном титровании (основная реакция, рабочие, определяемые и установочные вещества, способы приготовления их растворов, способы фиксирования точки эквивалентности).

7.3.19. Какой вид имеет кривая титрования в методе осадительного титрования? От каких факторов зависит величина скачка

на кривой титрования? Назовите условия титрования смеси галогенид-ионов, например при титрование ионов I^- , Cl^- раствором $AgNO_3$.

7.3.20. Каков механизм действия адсорбционных индикаторов в методе осаждения?

7.4. Задания для контрольной работы. Метод редоксиметрии

7.4.1. В чем заключается сущность методов окисления-восстановления? Опишите определение солей железа (II) методом дихроматометрии: укажите рабочий раствор, способ его приготовления, условия проведения реакций, индикаторы, напишите уравнение химической реакции.

7.4.2. Каков механизм действия редокс-индикаторов? Каким образом подбирают редокс-индикаторы? Опишите приготовление рабочего раствора перманганата калия, условия хранения, установочные вещества, напишите уравнение химической реакции с установочным веществом, укажите условия проведения реакции.

7.4.3. На чем основано действие специфических индикаторов. Приведите примеры. Опишите определение солей железа (II) методом перманганатометрии: назовите рабочий раствор, условия проведения реакции, способ фиксирования точки эквивалентности приведите соответствующие химические реакции.

7.4.4. На чем основано йодометрическое определение окислителей, восстановителей. Назовите рабочие растворы, используемые в йодометрии для определения окислителей и восстановителей, приведите химические реакции, соответствующие титрованию окислителей, укажите способ титрования и индикатор.

7.4.5. На чем основана классификация методов окисления-восстановления? Опишите йодометрическое определение восстановителей: назовите рабочий раствор, способ его приготовления, приведите химические реакции и способы фиксирования точки эквивалентности.

7.4.6. В чем сущность безындикаторного способа фиксирования точки эквивалентности? Приведите примеры. Опишите приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия в йодомет-

рии, условия его хранения, установочное вещество, условия установления концентрации, приведите соответствующие химические реакции.

7.4.7. Какие требования предъявляются к реакциям окисления-восстановления, используемым в количественном анализе? Опишите перманганатометрическое определение пероксида водорода: укажите условия проведения анализа, способ фиксирования точки эквивалентности, приведите уравнение химической реакции.

7.4.8. Дайте определение стандартного электродного потенциала. Факторы, влияющие на величину равновесного потенциала; уравнение Нернста. Опишите йодометрическое определение кислот: укажите рабочий раствор, условия проведения анализа, способ фиксирования точки эквивалентности. Приведите химические реакции.

7.4.9. Факторы, влияющие на скорость окислительно-восстановительных реакций. Как можно увеличить скорость реакций? Приведите примеры. Опишите метод броматометрии: укажите рабочий раствор, установочные вещества, способ фиксирования точки эквивалентности, возможности метода, приведите соответствующие уравнения химических реакций.

7.4.10. Приведите примеры выполнения анализов прямым методом, обратным и титрованием заместителя, используемые в редоксиметрии. Опишите определение нитритов методом перманганатометрии: укажите рабочие растворы, условия проведения анализа, способы фиксирования точки эквивалентности, приведите соответствующие уравнения химических реакций.

7.4.11. Окислительно-восстановительное титрование. Сущность метода. Классификация методов редоксиметрии. Окислительно-восстановительные индикаторы. Привести примеры.

7.4.12. Перманганатометрия. Сущность метода. Условия титрования. Определение конечной точки титрования. Методы титрования (прямая, обратная, косвенная перманганатометрия).

7.4.13. Броматометрия. Сущность метода. Титрант, его приготовление. Определение конечной точки титрования.

7.4.14. Йодометрия. Сущность метода. Титрант, его приготовление. Определение конечной точки титрования.

7.4.15. Опишите определение содержания нитрита натрия в растворе способом обратного титрования в методе редоксиметрии (назовите рабочий раствор, способ фиксирования точки эквивалентности, приведите соответствующие уравнения реакции, напишите формулы определения концентрации, массы, массовой доли нитрита натрия).

7.4.16. Опишите определение углеводов методом йодометрии (назовите рабочий раствор, способ фиксирования точки эквивалентности, приведите соответствующие уравнения реакции).

7.4.17. Опишите способы приготовления рабочих растворов: перманганата калия, дихромата калия, тиосульфата натрия.

7.4.18. Применение окислительно-восстановительного титрования в пищевой промышленности.

7.4.19. Дать общую характеристику (основное уравнение реакции, рабочие растворы, индикаторы, области применения) йодо- и йодиметрии.

7.4.20. Укажите рабочие, установочные, определяемые вещества, способ фиксирования точки эквивалентности в методе дихроматометрии. Приведите пример химической реакции между рабочим, определяемым и установочным веществами.

8. Вычисления в титриметрическом анализе

Закон эквивалентов

Вычисления в титриметрическом анализе основаны на законе эквивалентов. Если определяемое вещество (ОВ) вступает во взаимодействие с рабочим веществом (РВ), то математическое выражение закона эквивалентов в общем виде записывают следующим образом:

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{ОВ}) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{РВ}) \quad (44)$$

В зависимости от способа выражения состава раствора количество вещества эквивалента может быть вычислено несколькими путями:

$$\begin{aligned}
 n_{\text{ЭКВ.}}(\text{OB}) &= \frac{m(\text{OB})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{OB})} = \frac{C_{\text{ЭКВ.}}(\text{OB}) \cdot V(\text{OB})}{1000} = \\
 &= \frac{T(\text{OB}) \cdot V(\text{OB})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{OB})} = \frac{T(\text{OB/PB}) \cdot V(\text{OB})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{PB})}
 \end{aligned}
 \tag{45}$$

Следовательно, уравнение закона эквивалентов тоже может иметь несколько математических выражений. Например, если определяемое вещество (OB) и состав этих растворов выражен в виде молярной концентрации эквивалента, то уравнение закона эквивалентов принимает следующий вид:

$$C_{\text{ЭКВ.}}(\text{OB}) \cdot V(\text{OB}) = C_{\text{ЭКВ.}}(\text{PB}) \cdot V(\text{PB}) \tag{46}$$

Способы подготовки проб

При выполнении титриметрического анализа пробу определяемого вещества следует перевести в раствор. Используют два способа подготовки проб: **способ отдельных навесок и способ пипетирования.**

При подготовке пробы способом отдельных навесок пробу определяемого вещества взвешивают на аналитических весах, растворяют в произвольном объеме дистиллированной воды, а затем целиком титруют рабочим веществом. Для выполнения параллельного анализа берут вторую навеску пробы, близкую по величине к первой, и также растворяют и титруют.

При подготовке пробы способом пипетирования навеску определяемого вещества также взвешивают на аналитических весах, затем переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. При выполнении анализа мерной пипеткой отбирают объем раствора определяемого вещества, который называют аликвотной частью (ач), а затем проводят титрование. При выполнении параллельного титрования необходимо вновь отобрать аликвотную часть.

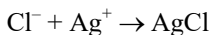
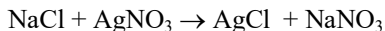
Способы выполнения титриметрического анализа

Существует три способа проведения титриметрического анализа: прямое титрование, титрование заместителя и обратное или титрование по остатку. При расчете результатов анализа необходимо учитывать как способ подготовки пробы, так и способ титрования.

Способ прямого титрования заключается в том, что к раствору определяемого вещества (ОВ) небольшими порциями добавляют до точки эквивалентности раствор рабочего вещества (РВ). Выражение закона эквивалентов будет иметь вид (уравн. 46).

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{ОВ}) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{РВ}) \quad (47)$$

Например, при определении содержания хлоридов растворов хлорида натрия (ОВ) титруют нитратом серебра (РВ) до точки эквивалентности. В основе анализа лежит химическая реакция:



Выражение закона эквивалентов записывают следующим образом:

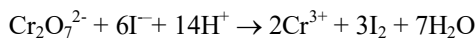
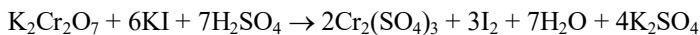
$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaCl}) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{AgNO}_3)$$

При заместительном титровании к определяемому веществу добавляют вспомогательный реагент, который, вступая в реакцию с определяемым веществом, образует эквивалентное количество нового вещества – заместителя. Выделившийся заместитель титруют рабочим веществом.

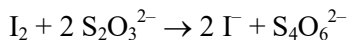
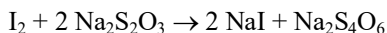
$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{ОВ}) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{Зам}) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{РВ}) \quad (48)$$

В уравнении (48) средний член можно опустить, тогда выражение закона эквивалентов примет вид, используемый для вычислений при прямом титровании, уравнение (47). Другими словами, расчеты результатов анализа при заместительном титровании аналогичны расчетам при прямом титровании. Например, при йодометрическом определении содержания дихромата калия к раствору дихромата калия (ОВ) добавляют вспомогательный реагент – иодид калия. В результате реакции образуется эквивалентное количество заместителя – свободного иода (Зам.), который титруют рабочим веществом – тиосульфатом натрия.

В основе анализа методом заместительного титрования лежат две химические реакции. Первая реакция соответствует образованию заместителя определяемого вещества:



Вторая реакция соответствует титрованию заместителя рабочим раствором:



Уравнение закона эквивалентов при заместительном титровании записывают в следующем виде:

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{I}_2) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

или

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Способ обратного титрования заключается в том, что к раствору определяемого вещества добавляют точно измеренный

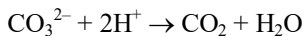
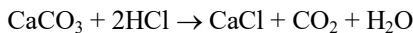
объем первого рабочего вещества (раствора) ($PВ_1$), взятого в избытке.

После химического взаимодействия между определяемым веществом и первым рабочим раствором остается избыток первого рабочего раствора, который оттитровывают вторым рабочим раствором ($PВ_2$). Выражение закона эквивалентов записывают следующим образом:

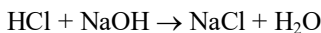
$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{ОВ}) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{PВ}_1) - n_{\text{ЭКВ.}}(\text{PВ}_2) \quad (49)$$

Например, при определении содержания карбоната кальция методом обратного титрования к навеске карбоната кальция добавляют заведомо избыточное количество хлороводородной кислоты ($PВ_1$). Одна часть хлороводородной кислоты вступает в химическую реакцию с карбонатом кальция (ОВ). А другая часть остается в растворе в избытке (остатке), который титруют вторым рабочим раствором – гидроксидом натрия ($PВ_2$).

При обратном титровании протекают две химические реакции. Первая реакция отражает взаимодействие между определяемым веществом и первым рабочим раствором:



Вторая реакция отражает взаимодействие между избытком первого рабочего раствора и вторым рабочим раствором:



Закон эквивалентов, используемый для расчетов в данной задаче, будет выражен следующим образом:

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{CaCO}_3) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) - n_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH})$$

8.1. Примеры вычислений по данным титриметрического анализа

При решении задач рекомендуем придерживаться следующего алгоритмического предписания:

1. Исходя из условий задачи, составляем уравнения химических реакций и определяем их тип: нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования или осаждения.

2. По условию задачи определяем способ титрования (прямой, обратный, замещения) и способ подготовки проб: способ отдельных навесок или способ пипетирования.

3. Приводим выражение закона эквивалентов в общем виде для установления способа титрования (формулы 47 - 49).

4. Записываем выражение закона эквивалентов в соответствии со способом выражения состава реагирующих веществ (уравнение 45).

5. Если использован способ пипетирования, то выражение количества определяемого вещества эквивалента умножаем на дробь $V_{\text{МК}}/V_{\text{АЛ.ч}}$

6. Если в условии задачи указана массовая доля, то массу вещества умножаем на дробь $\frac{\omega\%}{100}$.

7. Преобразуем формулы (п.4 – п.6) таким образом, чтобы можно было вычислить неизвестную величину.

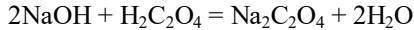
8. При необходимости вычисляем молярные массы эквивалентов, определяя фактор эквивалентности ($f = 1/z$) из уравнений химических реакций (см. разд. 5).

9. Подставляем числовые данные в выражение (п.7) и производим расчет неизвестной величины.

Пример 1. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора гидроксида натрия, если на титрование $10,00 \text{ см}^3$ его израсходовано $12,50 \text{ см}^3$ раствора щавелевой кислоты, $T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,005230 \text{ г/см}^3$.

Решение.

1. Записываем уравнение химической реакции нейтрализации:



2. Из условий задачи видим, что анализ выполнен прямым титрованием.

3. Записываем в общем виде выражение закона эквивалентов для данной химической реакции (47):

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

4. Записываем выражение закона эквивалентов в соответствии со способами выражения состава реагирующих веществ (45):

$$\frac{C_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} = \frac{T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}.$$

5. Из приведенного уравнения выражаем неизвестную величину молярной концентрации эквивалента гидроксида натрия:

$$C_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{NaOH})} \text{ моль/дм}^3.$$

6. Вычисляем молярную массу эквивалента щавелевой кислоты: из уравнения реакции нейтрализации (п.1) следует, что два иона водорода щавелевой кислоты участвуют в реакции, значит $z = 2$. (разд. 5)

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{2} = \frac{90}{2} = 45 \text{ г/моль}.$$

Для гидроксида натрия, имеющего в своем составе лишь один гидроксид-ион, фактор эквивалентности равен единице.

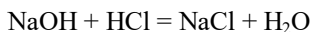
7. Подставляем числовые значения в выражение п. 5, и производим вычисления:

$$C_{\text{эКВ.}}(\text{NaOH}) = \frac{0,005230 \cdot 1000 \cdot 12,50}{10,00 \cdot 45} = 0,1453 \text{ моль/дм}^3$$

Пример 2. Чему равна масса гидроксида натрия в растворе, если на его титрование израсходовано $20,00 \text{ см}^3$ хлороводородной кислоты с $T_{\text{HCl/KOH}} = 0,003646 \text{ г/см}^3$?

Решение.

1. Записываем уравнение химической реакции нейтрализации:



2. В условии задачи приведены данные для анализа, выполненного способом отдельных навесок.

3. Записываем выражение закона эквивалентов для прямого титрования в общем виде:

$$n_{\text{эКВ.}}(\text{NaOH}) = n_{\text{эКВ.}}(\text{HCl})$$

4. Записываем выражение закона эквивалентов, используя данные задачи по способу выражения состава реагирующих веществ:

$$\frac{m(\text{NaOH})}{M_{\text{эКВ.}}(\text{NaOH})} = \frac{T(\text{HCl/KOH}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{M_{\text{эКВ.}}(\text{KOH}) \cdot 1000}$$

5. Преобразуем уравнение п. 4 таким образом, чтобы вычислить массу гидроксида натрия:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{HCl/KOH}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M_{\text{эКВ.}}(\text{NaOH})}{M_{\text{эКВ.}}(\text{KOH})}$$

6. Рассчитываем молярные массы эквивалентов NaOH и KOH: факторы эквивалентности равны 1 (разд. 5) поэтому молярные массы эквивалентов равны молярным массам:

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{KOH}) = 56,10 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = 39,999 \text{ г/моль}$$

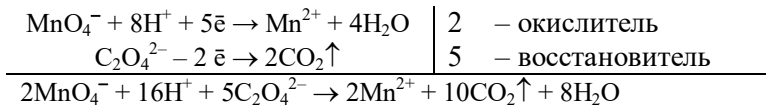
7. Подставляем числовые данные в формулу п. 5, и производим расчет массы гидроксида натрия:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{0,003646 \cdot 20,00 \cdot 39,999}{56,10} = 0,0519 \text{ г}$$

Пример 3. 2,0000 г дигидрата оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) растворили в мерной колбе вместимостью 200,00 см³. На титрование 20,00 см³ этого раствора в кислой среде израсходовано 25,00 см³ раствора перманганата калия (KMnO_4). $K = 0,9800$ к $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) = 0,0500$ моль/дм³. Какова массовая доля $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в анализируемом образце?

Решение.

1. Записываем ионно-молекулярное уравнение реакции, на которой основано определение:



2. В условии задачи приведены данные для анализа, выполненного прямым титрованием, способом пипетирования.

3. Записываем выражение закона эквивалентов для прямого титрования:

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4)$$

или

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{C_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

4. Выводим формулу расчета массы дигидрата оксалата натрия:

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{C_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

Рассчитываем молярную массу эквивалента для $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: фактор эквивалентности равняется $1/2$, (где 2 – число отданных электронов).

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2} = 85 \text{ г/моль.}$$

5. Это масса дигидрата оксалата аммония содержится в аликвотной части анализируемого раствора, а во всем объеме содержится в $V_{\text{м.к.}}/V_{\text{ал.ч.}}$ раз больше. Следовательно, в методе пипетирования масса анализируемого вещества должна быть рассчитана по формуле:

$$m(\text{OB}) = \frac{C_{\text{ЭКВ.}}(\text{PB}) \cdot V(\text{PB}) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{OB}) \cdot V_{\text{МК}}}{1000 \cdot V_{\text{ач}}}$$

6. Общая навеска оксалата составляет 100 %, а вычисленная масса – ω %.

$$\omega(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 100}{m_{\text{нав.}}} \%$$

7. Объединив уравнения п. 4, 5 и 6 составляем формулу расчета массовой доли дигидрата натрия:

$$\omega(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{K \cdot C_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{m_{\text{нав.}}} \times$$

$$\times \frac{M'_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{МК}} \cdot 100}{V_{\text{ач}}} \%$$

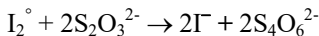
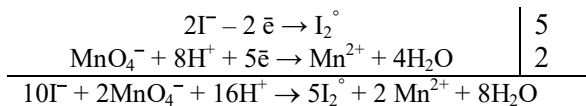
8. Подставляем числовые данные в полученную формулу и производим расчет:

$$\omega(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,9800 \cdot 0,0500 \cdot 25,00 \cdot 85 \cdot 20000 \cdot 100}{1000 \cdot 20,00 \cdot 2,0000} = 52,06\%$$

Пример 4. Кислый раствор технического иодида калия, массой 0,7545 г обработали перманганатом калия (KMnO_4). Выделившийся йод оттитровали раствором тиосульфата натрия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1000$ моль/дм³. Какой объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ пойдет на титрование, если $\omega(\text{KI}) = 60,29\%$.

Решение.

1. Записываем уравнения химических реакций:



2. В условии задачи приведены данные для заместительного титрования: рабочим веществом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ титруют не определяемое вещество KI , а его заместитель – свободный йод.

3. Записываем выражение закона эквивалентов для заместительного титрования (48).

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{KI}) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{I}_2) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

4. Опускаем средний член и записываем выражение закона эквивалентов, учитывая данные задачи о составе растворов:

$$\frac{m(\text{KI}) \cdot \omega\%}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{KI}) \cdot 100} = \frac{C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000}.$$

5. Преобразуем выражение таким образом, чтобы вычислить объем тиосульфата натрия:

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{KI}) \cdot \omega \cdot 1000}{C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{KI}) \cdot 100}.$$

6. Молярная масса KI равняется молярной массе эквивалента, т.к. $z = 1$.

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{KI}) = M(\text{KI}) = 166,01 \text{ г/моль}.$$

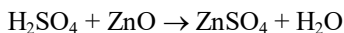
7. Подставляем числовые значения в формулу п. 5 и производим вычисления:

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0,7545 \cdot 60,29 \cdot 1000}{0,1000 \cdot 166,01 \cdot 100} = 26,80 \text{ см}^3.$$

Пример 5. В мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворили оксид цинка. К $10,00 \text{ см}^3$ полученного раствора добавили $50,00 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты, $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004904 \text{ г/см}^3$. На обратное титрование израсходовано $9,25 \text{ см}^3$ гидроксида натрия, $T(\text{NaOH}) = 0,004404 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массу навески оксида цинка.

Решение.

1. Записываем уравнения химических реакций:



2. В условии задачи приведены данные способа обратного титрования, способа пипетирования.

3. Записываем выражение закона эквивалентов:

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{ZnO}) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) - n_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH})$$

4. Записываем выражение закона эквивалентов, используя данные задачи о составе растворов:

$$\frac{m(\text{ZnO}) \cdot V_{\text{ач}}}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{ZnO}) \cdot V_{\text{МК}}} = \frac{T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} - \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH})}$$

5. Выводим формулу расчета массы оксида цинка:

$$m(\text{ZnO}) = \left[\frac{T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} - \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH})} \right] \times \frac{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{ZnO}) \cdot V_{\text{МК}}}{V_{\text{ач}}}$$

6. Рассчитываем молярные массы эквивалентов H_2SO_4 , NaOH и ZnO . Для H_2SO_4 и ZnO фактор эквивалентности равен $1/2$, для NaOH – 1.

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{ZnO}) = 81/2 = 40,5 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = 39,997 \text{ г/моль}.$$

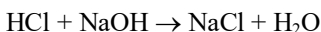
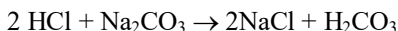
7. Подставляем числовые значения в формулу п. 5 и производим вычисления массы оксида цинка:

$$m(\text{ZnO}) = \left[\frac{0,004904 \cdot 50,00}{49,04} - \frac{0,04404 \cdot 9,25}{39,997} \right] \cdot \frac{40,5 \cdot 100}{101} = 1,6125 \text{ г}$$

Пример 6. Навеску карбоната натрия массой 0,3763 г обработали 25,00 см³ хлороводородной кислоты, $C(\text{HCl}) = 0,4000$ моль/дм³, избыток кислоты после удаления диоксида углерода оттитровали 25,00 см³ раствора гидроксида натрия, ($K = 1,3000$ к $C(\text{NaOH}) = 0,1000$ моль/дм³). Вычислите массовую долю примесей в образце.

Решение.

1. Запишем уравнение химических реакций:



2. В задаче приведены данные для обратного способа титрования, выполненного способом отдельных навесок.

3. Запишем выражение закона эквивалентов:

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) - n_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH})$$

4. Записываем выражение закона эквивалентов, согласно данным задачи о способе выражения состава растворов:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100} = \frac{C_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} - \frac{K \cdot C_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000}$$

5. Выводим формулу расчета массовой доли Na_2CO_3 :

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \left[\frac{C_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - K \cdot C_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \right] \times \frac{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

6. Рассчитываем молярную массу эквивалента Na_2CO_3 : фактор эквивалентности равен $1/2$, $M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106/2 = 53$ г/моль.

7. Рассчитываем молярные концентрации эквивалентов растворов HCl и NaOH , фактор эквивалентности для них равен одному:

$$C_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) = C(\text{HCl}); \quad C_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot K$$

8. Подставим числовые значения в формулу и произведем расчет:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \left[\frac{0,4000 \cdot 25,00 - 1,3000 \cdot 0,1000 \cdot 25,00}{1000} \right] \cdot \frac{53 \cdot 100}{0,3763} = 81,29\%$$

9. Рассчитываем массовую долю примеси в образце:

$$\omega(\text{примеси}) = 100 - \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100 - 81,29 = 18,71 \%$$

8.2. Задания для контрольной работы

8.2.1. а) $25,00 \text{ см}^3$ раствора хлорида аммония обработали концентрированным раствором гидроксида натрия в приборе для определения аммонийных солей методом отгонки. Аммиак отогнали в $50,00 \text{ см}^3$ раствора хлороводородной кислоты, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) = 0,1000$ моль/дм³. Избыток кислоты оттитровали $17,85 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия с $T(\text{NaOH}) = 0,004015$ г/см³. Рассчитайте массу аммиака в пробе.

б) Навеску х.ч. хлорида натрия массой $0,9861$ г растворили в мерной колбе вместимостью $200,00 \text{ см}^3$. На титрование $20,00 \text{ см}^3$ полученного раствора израсходовано $17,00 \text{ см}^3$ раствора нитрата серебра, $T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}) = 0,004116$ г/см³. Вычислите массовую долю хлора в навеске.

в) Медь из $0,8876$ г руды перевели в раствор в виде Cu^{2+} , добавили иодид калия и выделившийся при этом йод оттитровали $18,54 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия,

$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,005108 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массовую долю меди в руде.

г) Рассчитайте титр сульфата цинка, если на титрование $15,00 \text{ см}^3$ этого раствора израсходовано $14,02 \text{ см}^3$ раствора трилона Б (ЭДТА), $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{ЭДТА}) = 0,0500 \text{ моль/дм}^3$.

8.2.2. а) К $20,00 \text{ см}^3$ раствора CuSO_4 прибавили иодид калия и хлороводородную кислоту. На титрование выделившегося иода израсходовано $15,99 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0100 \text{ моль/дм}^3$. Сколько граммов сульфата меди (II) содержится в 1 дм^3 раствора?

б) Рассчитайте объем нитрата ртути (I), $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 0,0450 \text{ моль/дм}^3$, израсходованный на титрование $10,00 \text{ см}^3$ раствора хлорида калия, $T(\text{KCl}) = 0,003810 \text{ г/см}^3$.

в) Определите массовую долю HNO_3 в растворе азотной кислоты, если после растворения $9,0000 \text{ г}$ ее в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 , на титрование $25,00 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = 0,1035 \text{ моль/дм}^3$, израсходовано $24,99 \text{ см}^3$ полученного раствора HNO_3 .

г) Навеску оксида магния массой $0,1637 \text{ г}$ обработали $40,00 \text{ см}^3$ раствора хлороводородной кислоты с $T(\text{HCl}) = 0,003646 \text{ г/см}^3$. На титрование избытка кислоты израсходовали $5,50 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия, $T(\text{NaOH}) = 0,004040 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массовую долю оксида магния в образце.

8.2.3. К $40,00 \text{ см}^3$ раствора йода, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{I}_2) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$, добавили $1,2000 \text{ г}$ технического сульфата натрия. Избыток йода был оттитрован $10,85 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0789 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте массовую долю сульфата натрия в образце.

б) Навеску влажного образца равную $0,5130 \text{ г}$, содержащую оксид железа (II) растворили в серной кислоте и оттитровали $20,00 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия ($K = 1,1000$, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$). Вычислите массовую долю оксида железа в образце.

в) Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора дихромата калия, если на титрование $20,00 \text{ см}^3$ раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ израсходовано $15,25 \text{ см}^3$ раствора сульфата железа, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{FeSO}_4) = 0,0528 \text{ моль/дм}^3$.

г) Какая масса хлороводорода содержится в 1 дм³ соляной кислоты, если на титрование иода, выделенного из 20,00 см³ соляной кислоты смесью КЮ₃ + KI, израсходовано 21,20 см³ раствора тиосульфата натрия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0200$ моль/дм³, $K = 0,9950$?

8.2.4. а) Чему равен объем тиоцианата аммония, израсходованный на титрование 25,00 см³ нитрата серебра, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{AgNO}_3) = 0,0395$ моль/дм³, если $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,0514$ моль/дм³?

б) На титрование 25,00 см³ раствора гидроксида натрия израсходовано 27,00 см³ хлороводородной кислоты, $K = 0,9235$ с $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) = 0,1000$ моль/дм³. Сколько граммов гидроксида натрия содержится в 1 дм³ раствора?

в) Навеску хлорида натрия массой 0,7183 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,00 см³. К 25,00 см³ этого раствора прибавили 25,00 см³ нитрата серебра с $T(\text{AgNO}_3) = 0,017025$ г/см³. На титрование избытка нитрата серебра израсходовано 20,00 см³ раствора тиоцианата аммония, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,0500$ моль/дм³. Рассчитайте массовую долю хлорид-иона в образце.

г) Для установки титра раствора тиосульфата натрия взяли 0,5200 г х.ч. дихромата калия и растворили в мерной колбе вместимостью 500,00 см³. На титрование 25,00 см³ этого раствора в присутствии хлороводородной кислоты и иодида калия израсходовано 18,20 см³ раствора тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Рассчитайте титр раствора тиосульфата натрия.

8.2.5. а) Какова массовая доля железа в железной проволоке, если после растворения 0,1400 г проволоки в серной кислоте без доступа воздуха на титрование полученного раствора израсходовано 24,00 см³ раствора перманганата калия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) = 0,1000$ моль/дм³?

б) Сколько граммов ртути содержится в 1 дм³ раствора, если к 50,00 см³ этого раствора прибавили 25,00 см³ раствора трилона Б (ЭДТА), $T(\text{ЭДТА}) = 0,003362$ г/см³; избыток трилона Б оттитрован 11,20 см³ раствора сульфата магния $C(\text{MgSO}_4) = 0,0100$ моль/дм³?

в) Для определения свинца в руде взята навеска руды, равная 5,0000 г. Навеску руды обработали смесью иодида калия и хлороводородной кислоты. Выделившийся йод оттитровали

раствором тиосульфата натрия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0500$ моль/дм³. На титрование израсходовано 22,00 см³ тиосульфата натрия. Вычислите массовую долю свинца в руде.

г) Какой объем раствора нитрата серебра будет затрачен на титрование 10,00 см³ раствора хлорида натрия, $T(\text{NaCl})=0,005814$ г/см³, если $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{AgNO}_3) = 0,0932$ моль/дм³?

8.2.6. а) На титрование иода, выделившегося при обработке навески диоксида свинца раствором иодида калия, израсходовано 20,00 см³ раствора тиосульфата натрия, $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,00250$ г/см³. Сколько граммов PbO₂ содержится в навеске?

б) Рассчитайте массу гидроксида бария, если после растворения пробы в мерной колбе вместимостью 250,00 см³ на титрование 15,00 см³ полученного раствора израсходовано 17,40 см³ раствора хлороводородной кислоты $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) = 0,0990$ моль/дм³.

в) Какой объем хлороводородной кислоты, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) = 0,0952$ моль/дм³, будет израсходован на титрование 15,00 см³ раствора гидроксида калия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{KOH}) = 0,1012$ моль/дм³?

г) Навеску технического сульфита натрия массой 0,7864 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,00 см³. К 25,00 см³ этого раствора прибавили 40,00 см³ раствора иода с $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{I}_2) = 0,0500$ моль/дм³ ($K = 0,9100$). На титрование избытка иода израсходовано 23,75 см³ раствора тиосульфата натрия, $K = 0,9175$ с $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0500$ моль/дм³. Рассчитайте массовую долю Na₂SO₃ в образце.

8.2.7. а) Какова молярная концентрация эквивалента перманганата калия (KMnO₄), если на титрование 15,00 см³ раствора оксалата натрия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0500$ моль/дм³, израсходовано 10,55 см³ раствора перманганата калия?

б) Навеску технического сульфита натрия, равную 0,7840 г, растворили в мерной колбе вместимостью 250 см³. К 25,00 см³ этого раствора добавили раствор иодида калия. На титрование выделившегося иода затрачено 20,00 см³ раствора тиосульфата натрия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0500$ моль/дм³. Вычислите массовую долю сульфита натрия в образце.

в) Навеску технического нитрита натрия, равную 1,0250 г, растворили в мерной колбе вместимостью 250,00 см³. На тит-

рование $20,00 \text{ см}^3$ этого раствора затрачено $25,00 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия, $T(\text{KMnO}_4) = 0,001520 \text{ г/см}^3$. Вычислите массовую долю нитрита натрия в образце.

г) Навеску известняка массой $0,3860 \text{ г}$ обработали $50,00 \text{ см}^3$ раствора хлороводородной кислоты, $C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = 0,1087 \text{ моль/дм}^3$. Избыток хлороводородной кислоты оттитрован $10,20 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия, $T(\text{NaOH}) = 0,004000 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массовую долю карбоната кальция в образце.

8.2.8. а) Для определения чистоты гексацианоферрата (II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) навеску равную $5,0100 \text{ г}$ растворили в мерной колбе вместимостью $250,00 \text{ см}^3$. На титрование $15,00 \text{ см}^3$ этого раствора израсходовано $12,50 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия с $C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 0,0500 \text{ моль/дм}^3$. Какова массовая доля основного вещества в исследуемом образце?

б) К навеске нитрата аммония добавили $20,00 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия, $T(\text{NaOH}) = 0,03100 \text{ г/см}^3$, и кипятили до полного удаления аммиака. На титрование избытка гидроксида натрия израсходовано $50,00 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты, $C_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2085 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте массу нитрата аммония.

в) Навеску $0,2000 \text{ г}$ руды, содержащей диоксид марганца, обработали избытком концентрированной хлороводородной кислоты. Образовавшийся при этом хлор поглощен раствором иодида калия. Выделившийся при этом йод оттитровали $22,50 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия, $C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0520 \text{ моль/дм}^3$? Рассчитайте массовую долю MnO_2 в руде.

г) Рассчитайте титр раствора гидроксида натрия, если при титровании $10,00 \text{ см}^3$ его затрачено $9,95 \text{ см}^3$ раствора щавелевой кислоты, $C_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0893 \text{ моль/дм}^3$.

8.2.9. а) К $50,00 \text{ см}^3$ раствора соли алюминия добавили $20,00 \text{ см}^2$ раствора комплексона III (ЭДТА), $C(\text{ЭДТА}) = 0,2000 \text{ моль/дм}^3$, избыток последнего был оттитрован $5,40 \text{ см}^3$ раствора сульфата цинка с $T(\text{ZnSO}_4) = 0,016150 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массу алюминия в растворе в граммах в 1 дм^3 .

б) На титрование иода, выделившегося при обработке навески диоксида свинца PbO_2 иодидом калия, израсходовано $24,98 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия, $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,025010$

г/см³. Рассчитайте массу навески диоксида свинца, взятую для анализа.

в) Какой объем раствора йода будет израсходован на титрование 15,00 см³ дихромата калия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0433$ моль/дм³, если $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{I}_2) = 0,0500$ моль/дм³?

г) Какой объем нитрата серебра, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{AgNO}_3) = 0,1000$ моль/дм³, потребуется на титрование 15,00 см³ раствора, содержащего 6,5010 г хлорида калия в 1 дм³ раствора?

8.2.10. а) Для анализа вещества на содержание оксида цинка образец цинка массой 0,1821 г обработали 30,00 см³ феррицианида калия $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 0,1000$ моль/дм³. На титрование избытка феррицианида калия израсходовано 23,75 см³ раствора сульфата цинка $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{ZnSO}_4) = 0,1010$ моль/дм³. Какова массовая доля оксида цинка в образце?

б) 2,0850 г минерала растворили и разбавили водой до метки в колбе вместимостью 250,00 см³. На титрование 25,00 см³ раствора израсходовано 21,20 см³ раствора трилона Б (ЭДТА), $C(\text{ЭДТА}) = 0,0924$ моль/дм³. Рассчитайте массовую долю кальция в образце.

в) Навеску хлорида железа (III) растворили в мерной колбе вместимостью 500,00 см³. К 25,00 см³ полученного раствора добавили иодид калия, выделившийся йод оттитровали 12,00 см³ раствора тиосульфата натрия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0500$ моль/дм³. Рассчитайте массу хлорида железа в образце.

г) Рассчитайте молярную концентрацию серной кислоты, которая была израсходована на титрование 10,00 см³ раствора гидроксида натрия, $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = 0,1204$ моль/дм³.

8.2.11. а) Ионы серебра, содержащиеся в 25,00 см³ пробы связали в цианистый комплекс, добавив избыток раствора $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 23,70 см³ раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0240 моль/дм³. Напишите уравнение реакции и рассчитайте концентрацию серебра (г/дм³) в растворе пробы.

б) На титрование раствора йода расходуется 25,00 см³ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/дм³. Определите массу навески йода, содержащего 20 % примесей.

в) 4,8900 г хлорида железа (III) растворили в мерной колбе вместимостью 250,00 см³. К 25,00 см³ этого раствора добавили избыток иодида калия. Выделившейся йод оттитровали раствором тиосульфата натрия (Na₂S₂O₃), которого израсходовано 32,1 см³, с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм³ (K = 0,9230). Определите массовую долю FeCl₃ в образце.

г) Для определения содержания олова в сплаве его перевели в SnSO₄, раствор которого оттитровали раствором йода в кислой среде. На титрование израсходовано 15,73 см³ йода с молярной концентрацией 0,0352 моль/дм³. Определите содержание олова в сплаве, если навеска образца составила 0,9122 г. Напишите уравнение реакции.

8.2.12. а) Навеску поваренной соли массой 0,9183 г растворили в мерной колбе емкостью 250,00 см³. К 25,00 см³ этого раствора прибавили 25,00 см³ нитрата серебра (AgNO₃) с титром 0,01707 г/см³. На титрование избытка нитрата серебра израсходовано 20,00 см³ раствора тиоционата аммония (NH₄NCS) молярная концентрация эквивалента 0,0500 моль/дм³. Рассчитать массовую долю NaCl в образце.

б) Из навески H₂C₂O₄·2H₂O марки «х.ч.» массой 0,5500 г приготовили 100 см³ раствора. На титрование аликвоты 10,00 см³ этого раствора израсходовано 9,17 см³ раствора NaOH. Определите молярную концентрацию эквивалента раствора NaOH.

в) Рассчитайте массовую долю MnO₂ в навеске руды массой 0,3710 г, если на титрование йода выделившегося при взаимодействии с раствором, содержащим избыток иодида калия и кислоты пошло 24,41 см³ раствора тиосульфата натрия (C(Na₂S₂O₃) = 0,2217 моль/дм³). Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнение реакции. Определите способ титрования.

г) На титрование 25,00 см³ воды израсходовано 7,24 см³ раствора комплексона III с молярной концентрацией 0,0500 моль/дм³. Вычислите общую жесткость воды.

8.2.13. а) К раствору KClO₃ объемом 2,50 см³ прибавили 20,00 см³ раствора FeSO₄ молярной концентрации 0,1500 моль/дм³. На титрование избытка FeSO₄ пошло 5,00 см³ раствора KMnO₄ (C(KMnO₄) = 0,1089 моль/дм³). Рассчитайте массовую долю

KClO_3 в растворе ($\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$). Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнение реакции.

б) На титрование $20,00 \text{ см}^3$ декагидрата тетрабората натрия (буры) с молярной концентрацией эквивалентов $0,1020 \text{ моль/дм}^3$ затрачивается $20,40 \text{ см}^3$ раствора HCl . Определите титр раствора HCl по гидроксиду натрия.

в) К $20,00 \text{ см}^3$ исследуемого раствора трилона Б прибавлен CdSO_4 . Образовавшаяся кислота оттитрована $10,10 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией $0,0500 \text{ моль/дм}^3$. Вычислите массу трилона Б в 1 дм^3 раствора.

г) На титрование $50,00 \text{ см}^3$ жесткой воды в аммиачно-буферном растворе в присутствии индикатора арсеназо I израсходовано $15,00 \text{ см}^3$ ЭДТА ($C(\text{ЭДТА}) = 0,100 \text{ моль/дм}^3$). На титрование такой же аликвоты после добавления избытка NaOH в присутствии индикатора кальцеина израсходовано $10,00 \text{ см}^3$ раствора ЭДТА ($C(\text{ЭДТА}) = 0,100 \text{ моль/дм}^3$). Определите общую жесткость воды и молярные концентрации ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} .

8.2.14. а) Навеску карбоната натрия обработали $50,00 \text{ см}^3$ соляной кислоты с титром $0,003120 \text{ г/см}^3$, избыток кислоты оттитровали $24,80 \text{ см}^3$ гидроксида натрия с молярной концентрацией $0,1298 \text{ моль/дм}^3$. Какая навеска Na_2CO_3 была растворена?

б) К раствору, полученному после растворения навески анализируемой пробы массой $0,1500 \text{ г}$ содержащий галлий (III), добавили буферный раствор с $\text{pH} = 10$ и избыток MgX^{2-} . На титрование выделившегося Mg (II) с эриохромом черным Т израсходовали $5,91 \text{ см}^3$ раствора ЭДТА ($C(\text{ЭДТА}) = 0,0701 \text{ моль/дм}^3$). Рассчитайте массовую долю галлия в навеске. Назовите способ титрования и напишите уравнение реакции.

в) Чему равен титр раствора нитрата ртути, если $14,20 \text{ см}^3$ этого раствора было затрачено на титрование $10,00 \text{ см}^3$ раствора хлорида калия с титром, равным $0,003092 \text{ г/см}^3$.

г) Рассчитайте массу FeSO_4 , молярную концентрацию эквивалентов, если на титрование $10,00 \text{ см}^3$ раствора FeSO_4 затрачено $6,23 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента $0,0520 \text{ моль/дм}^3$. Напишите уравнение реакции в ионном и молекулярном виде.

8.2.15. а) Навеску смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и K_2SO_4 массой 0,9560 г обработали $50,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH с молярной концентрацией $0,2255 \text{ моль/дм}^3$. Аммиак удалили кипячением. На титрование избытка NaOH пошло $12,60 \text{ см}^3$ раствора HCl с $C(\text{HCl}) = 0,2133 \text{ моль/дм}^3$. Найдите массовую долю K_2SO_4 в смеси.

б) К $25,00 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 с титром, равным $0,003161 \text{ г/см}^3$ прибавили кислоту и йодид калия. Выделившейся йод оттитровали $15,00 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

в) Чему равна молярная концентрация раствора нитрата серебра, если на титрование $25,00 \text{ см}^3$ этого раствора пошло $17,34 \text{ см}^3$ раствора хлорида натрия с титром, равным $0,003428 \text{ г/см}^3$.

г) $2,0430 \text{ г}$ минерала растворили и разбавили до метки в мерной колбе вместимостью 250 см^3 , на титрование $10,00 \text{ см}^3$ полученного раствора затратили $7,28 \text{ см}^3$ раствора трилона Б с $C(\text{ЭДТА}) = 0,0128 \text{ моль/дм}^3$. Какова массовая доля Pb в образце.

8.2.16. а) Для установки титра раствора KMnO_4 навеску безводной щавелевой кислоты массой, равной $0,8920 \text{ г}$ растворили в мерной колбе вместимостью $250,00 \text{ см}^3$. На титрование $15,00 \text{ см}^3$ раствора щавелевой кислоты израсходовано $12,65 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр перманганата калия по соляной кислоте.

б) Для определения содержания хлорида натрия в поваренной соли, приготовили раствор в мерной колбе вместимостью $100,00 \text{ см}^3$, растворив $0,7020 \text{ г}$ поваренной соли в дистиллированной воде. К $20,00 \text{ см}^3$ этого раствора добавили $25,00 \text{ см}^3$ раствора нитрата серебра, содержащего в $1,00 \text{ см}^3$ $0,01582 \text{ г}$ AgNO_3 . На обратное титрование израсходовано $6,05 \text{ см}^3$ раствора радонида калия, $C(\text{KSCN}) = 0,0900 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в поваренной соли.

в) Сколько граммов хлороводорода содержится в 1 дм^3 соляной кислоты, если на титрование йода, выделенного из $20,00 \text{ см}^3$ кислоты смесью $\text{KIO}_3 + \text{KI}$, израсходовано $21,20 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия с $C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1141 \text{ моль/дм}^3$?

г) На титрование CaO в $25,00 \text{ см}^3$ раствора доломита, израсходовано $20,20 \text{ см}^3$ раствора трилона Б с молярной концентрацией, равной $0,1025 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте сколько грамм CaO содержится в $0,5 \text{ дм}^3$ раствора доломита.

8.2.17. а) Для окисления йодид-иона в образце, масса навески которого равна $0,7280 \text{ г}$ (массовая доля йода равна 52%) взят перманганат калия с $C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 0,2000 \text{ моль/дм}^3$ ($K = 1,0180$). Определите, какой объем KMnO_4 будет затрачен на окисление.

б) Исследуемый раствор цианида натрия объемом $25,00 \text{ см}^3$ обработали $30,00 \text{ см}^3$ раствора сульфата никеля $C_{\text{ЭКВ}}(\text{NiSO}_4) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$ и избыток последнего оттитровали $13,20 \text{ см}^3$ ЭДТА, $S(\text{ЭДТА}) = 0,0956 \text{ моль/дм}^3$. Определите молярную концентрацию и титр цианида натрия по соляной кислоте.

в) Определите массовую долю гидроксида натрия в техническом реактиве, если на титрование $0,8320 \text{ г}$ идет $20,20 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты с титром, равным $0,03012 \text{ г/см}^3$

г) Определите массу CuSO_4 в анализируемом растворе, который обработали йодидом калия и выделившийся йод оттитровали раствором тиосульфата натрия с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,005868 \text{ г/см}^3$. Объем тиосульфата натрия пошедший на титрование равен $18,99 \text{ см}^3$.

8.2.18. а) На титрование $23,00 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия расходуется $24,30 \text{ см}^3$ хлороводородной кислоты ($K = 0,9336$, $S(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$). Сколько граммов гидроксида натрия содержится в 500 см^3 раствора?

б) Навеску хлорида натрия массой $0,7930 \text{ г}$ растворили в воде в мерной колбе вместимостью $200,00 \text{ см}^3$. На титрование $25,00 \text{ см}^3$ этого раствора в присутствии K_2CrO_4 расходуется $16,65 \text{ см}^3$ раствора AgNO_3 , с $T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = 0,005845 \text{ г/см}^3$. Определите массовую долю хлорида натрия в поваренной соли.

в) Медь из навески руды массой $0,9050 \text{ г}$ перевели в раствор в виде Cu^{2+} , добавили йодид калия и выделившийся при этом йод оттитровали $15,50 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия с титром по меди, равным $0,006100 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массовую долю меди в руде.

г) Какой объем серной кислоты с молярной концентрацией равной $0,1200 \text{ моль/дм}^3$ требуется добавить к навеске тех-

нического Na_2CO_3 с массовой долей примесей, равной 4,50 %, чтобы на титрование избытка кислоты (после кипячения и удаления CO_2) пошло 22,40 см^3 раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH}) = 0,2500$ моль/ дм^3 .

8.2.19. а) На титрование раствора полученного растворением серебряной проволоки в кислоте израсходовано 24,80 см^3 раствора тиоцианата калия, 100 см^3 которого содержат 1,8020 г KSCN . Рассчитайте массу серебряной проволоки.

б) Навеску CaCO_3 массой 0,1100 г растворили в 50,00 см^3 раствора соляной кислоты с титром по кальцию, равным 0,001995 г/ см^3 . Для нейтрализации остатка кислоты израсходовано 25,90 см^3 раствора гидроксида калия. Рассчитайте концентрацию раствора KOH .

в) Навеску технического оксида калия массой 5,3207 г растворили в мерной колбе объемом 500,00 см^3 . На титрование 15,00 см^3 этого раствора израсходовано 22,06 см^3 раствора комплексона III с титром, равным 0,000941 г/ см^3 . Рассчитайте массовую долю примесей в реактиве.

г) К 20,00 см^3 раствора перманганата калия с титром 0,003501 г/ см^3 прибавили кислоту и иодид калия, выделившийся йод оттитровали раствором тиосульфата натрия ($C_{\text{ЭКВ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1554$ моль/ дм^3). Рассчитайте объем тиосульфата натрия пошедший на титрование.

8.2.20. а) Навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 0,2851 г перевели в раствор и прибавили KI , на титрование выделившегося I_2 затрачено 22,39 см^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, рассчитайте титр рабочего раствора.

б) Для определения массовой доли оксида цинка в образце, навеску образца массой 0,6850 г обработали 30,00 см^3 раствора гексацианоферрата калия, избыток его оттитровали 9,80 см^3 сульфата цинка с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0980 моль/ дм^3 . Рассчитайте массу оксида цинка в образце, если 1,00 см^3 раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эквивалентен 1,50 см^3 раствора сульфата цинка.

в) На титрование пробы воды $V(\text{H}_2\text{O}) = 50,00$ см^3 затрачено 20,50 см^3 раствора ЭДТА с молярной концентрацией, равной 0,0500 моль/ дм^3 . Рассчитайте жесткость воды в моль/ дм^3

г) Какой объем гидроксида натрия с молярной концентрацией $0,0548 \text{ моль/дм}^3$ будет затрачен на титрование $0,1040 \text{ г}$ бензойной кислоты с массовой долей индифферентных примесей $2,79\%$.

9. Гравиметрический (весовой) метод анализа

Гравиметрический анализ – это метод количественного анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений точно известного постоянного состава.

Таким образом, при гравиметрическом анализе из навески вещества или образца получают осадок или остаток, который взвешивают.

В пищевой промышленности гравиметрический метод анализа используют для определения зольности и влажности, как сырья, так и готовой продукции. Гравиметрические методы делят на три группы: методы выделения, методы отгонки и методы осаждения. Наибольшее практическое применение из них получили методы осаждения. Поэтому контрольные задания этого раздела даны только по методу осаждения. При выполнении гравиметрического анализа методом осаждения придерживаются следующей последовательности: взвешивают определенную массу средней пробы, переводят ее в раствор, проводят осаждение определяемого вещества, промывают осадок, отделяют осадок фильтрованием, высушивают, прокаливают, взвешивают на аналитических весах и затем производят вычисления результата анализа.

При прокаливании многие осадки изменяют свой состав. Поэтому в гравиметрическом анализе различают осаждаемую и гравиметрическую (весовую) формы осадка. Каждая из них должна соответствовать определенным требованиям. По структуре осаждаемая форма может быть кристаллической или аморфной. Это зависит от индивидуальных свойств анализируемых веществ и условий осаждения. Предпочтение имеют крупнокристаллические осадки.

Для получения точных и надежных результатов анализа важное значение в гравиметрии имеет правильный выбор реагента-осадителя. Осадитель должен быть летучим веществом, образовывать малорастворимый осадок, реагировать только с определяемым ионом. Его берут, как правило, в 1,5 раза больше, чем рассчитано по уравнению реакции, чтобы достигнуть полноты осаждения (см. Приложение 7).

Прежде, чем приступить к выполнению гравиметрического анализа, необходимо провести расчет массы навески определяемого вещества (ОВ) и объема осадителя (РВ). Вычисления основываются на практически найденной оптимальной массе весовой формы $m(\text{ВФ})$: для кристаллических осадков она равняется 0,5 г, для аморфных – 0,1 г.

Массу навески рассчитывают по формуле:

$$m(\text{ОВ}) = \frac{a \cdot M(\text{ОВ}) \cdot m(\text{ВФ})}{b \cdot M(\text{ВФ})} \quad (49)$$

где a – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перед определяемым веществом;

b – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перед соединением весовой формы;

$m(\text{ВФ})$ – практически найденный коэффициент, равный оптимальной массе весовой формы, при осаждении кристаллических осадков, он равен 0,5, а при осаждении аморфных осадков, 0,1.

или

$$m(\text{ОВ}) = m(\text{ВФ}) \cdot f \cdot 100 / m(\text{навески}),$$

где f – множитель, табличная величина (см. Приложение 8).

Объем осадителя рассчитывают по формуле:

$$V(\text{РВ}) = \frac{1,5 \cdot m(\text{ОВ}) \cdot b \cdot M(\text{РВ}) \cdot 100}{a \cdot M(\text{ОВ}) \cdot \omega(\text{РВ}) \cdot \rho(\text{РВ})} \quad (50)$$

Расчеты по обеим формулам носят ориентировочный характер. Поэтому полученные значения $m(OB)$ и $V(PB)$ округляют до 0,1.

9.1. Примеры вычислений по данным гравиметрического анализа

Пример 1. Рассчитайте массу навески квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, которую следует взять для определения алюминия в виде оксида алюминия, и требующийся для этого объем осадителя.

Решение. Один из известных способов гравиметрического определения ионов алюминия в его растворимых солях заключается в образовании осадка $Al(OH)_3$ при взаимодействии с раствором аммиака с последующим прокаливанием $Al(OH)_3$ и получением весовой формы Al_2O_3 .

В данном случае

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – анализируемое соединение, OB ;

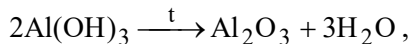
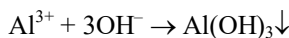
$NH_3 \cdot H_2O$ (NH_4OH) – осадитель, PB ;

$Al(OH)_3$ – осаждаемая форма;

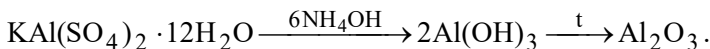
Al_2O_3 – весовая форма;

Al – определяемый элемент.

1. Записываем уравнения химических реакций:



то есть



2. Поскольку осадок Al_2O_3 является аморфным, то массу навески рассчитываем по формуле (49), где $m(BФ) = 0,1$ г.

$$m(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{a \cdot M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,1}{b \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3)} =$$

$$= \frac{2 \cdot 474 \cdot 0,1}{102} = 0,9294 \approx 0,9 \text{ г.}$$

$$M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 474 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 102 \text{ г/моль};$$

$$a = 2; b = 1.$$

3. Рассчитываем объем осадителя по формуле (50). В данном случае осадителем является $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NH_4OH). Для получения аморфных осадков используют концентрированный раствор: обычно $\omega(\text{NH}_4\text{OH}) = 25 \%$;

$$\rho(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,906 \text{ г/см}^3;$$

$$V(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{6 \cdot 1,5 \cdot m(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot 100}{2 \cdot M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot \omega(\text{NH}_4\text{OH})};$$

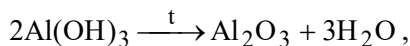
$$M(\text{NH}_4\text{OH}) = 35 \text{ г/моль};$$

$$V(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{1,5 \cdot 0,9 \cdot 6 \cdot 35 \cdot 100}{2 \cdot 474 \cdot 25 \cdot 0,906} = 1,32 \approx 1,3 \text{ см}^3.$$

Пример 2. При определении алюминия гравиметрическим методом из 2,0000 г анализируемого образца после осаждения и прокаливания было получено 0,2040 г оксида алюминия. Рассчитайте массовую долю в образце.

Решение.

1. Записываем уравнения химических реакций:



2. Согласно формуле (49) масса алюминия равна:

$$m(\text{Al}) = \frac{a \cdot M(\text{Al}) \cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

3. Массовую долю вычисляют по формуле:

$$\omega(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{m(\text{образца})} \cdot 100, \%$$

4. На основании указанных формул получаем:

$$\omega(\text{Al}) = \frac{a \cdot M(\text{Al}) \cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot m(\text{образца})} \cdot 100 = \frac{2 \cdot 27 \cdot 0,204}{102 \cdot 2} \cdot 100 = 5,4\%$$

9.2. Задания для контрольной работы

9.2.1. а) Сущность гравиметрического анализа. Классификация. Его основные достоинства и недостатки.

б) При определении алюминия гравиметрическим методом из 3,2300 г анализируемого образца после осаждения и прокаливания было получено 0,5040 г Al_2O_3 . Определите массовую долю алюминия в образце.

9.2.2. а) Осаждаемая и весовая (гравиметрическая) формы осадка. Каким требованиям они должны удовлетворять?

б) Рассчитайте массу навески соли Мора, которую необходимо взять при определении железа и объем осадителя.

9.2.3. а) Как выполняют в гравиметрических методах анализа операцию растворения навески анализируемого вещества? Кратко охарактеризуйте изоморфизм (одну из причин загрязнений осадков). Как его можно уменьшить?

б) Какой объем серной кислоты потребуется для осаждения ионов бария из раствора, содержащего 0,5112 г хлорида бария, если массовая доля серной кислоты, равна 18,03 % и плотностью 1,035 г/см³?

9.2.4. а) Каким образом выбирают осадитель в гравиметрии? Сколько обычно его берут для практически полного осаждения?

б) Из навески «х.ч.» кристаллической буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), равной 1,2190 г получено 0,4451 г B_2O_3 . Рассчитайте массовую долю кристаллизованной воды в образце.

9.2.5. а) Укажите оптимальные условия осаждения аморфных осадков.

б) Из навески 0,9200 г технического сульфата железа в результате анализа получили 0,2545 г Fe. Рассчитайте массовую долю Fe в исследуемом образце.

9.2.6. а) Укажите оптимальные условия осаждения кристаллических осадков.

б) После соответствующей обработки 0,9066 г алюмокалиевых квасцов ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) получено 0,0967 г Al_2O_3 . Вычислите массовую долю алюминия в исследуемом веществе.

9.2.7. а) Как выполняют в гравиметрических методах осаждения операцию фильтрования (т.е. отделения осадка от раствора, из которого ведут осаждение)? Какие для этого используют фильтры? Как их выбирают?

б) Навеску 0,5130 г технического йодида натрия растворили в воде, йодид-ион осадили в виде йодида серебра, при этом было получено 0,3182 г осадка AgI . Вычислите массовую долю йодида натрия в навеске.

9.2.8. а) Как выполняют в гравиметрии операцию промывания осадков? Как выбирают промывную жидкость?

б) Для определения примесей в поваренной соли 2,0020 г ее растворили в воде и к полученному раствору добавили нитрат серебра. Масса промытого и высушенного осадка AgCl оказалась равной 0,7993 г. Рассчитайте массовую долю примесей в образце.

9.2.9. а) Как выполняют в гравиметрии операции высушивания и прокаливания осадков? Какое для этого требуется оборудование?

б) Навеска сухого известняка CaCO_3 1,9140 г после прокаливания до постоянной массы стала равной 1,2149 г. Вычислите массовую долю CaO в образце.

9.2.10. а) Кратко охарактеризуйте адсорбцию (одну из причин загрязнения осадков). Как ее можно устранить или уменьшить?

б) Из навески 1,5200 г карбоната железа (II) после обработки получили 1,0000 г оксида железа Fe_2O_3 . Вычислите массовую долю FeO в образце.

9.2.11. а) Каким требованиям руководствуются при выборе осадителя.

б) Какую навеску сплава, содержащего около 10 % магния следует взять для анализа, чтобы получить 0,5000 г осадка оксихинолята магния $(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2)$?

9.2.12. а) Как осадок отделяют от раствора в процессе гравиметрического анализа? Как осаждаемую форму переводят в весовую? Укажите оборудование необходимое для этой операции.

б) Проведите гравиметрический анализ хрома в хлориде хрома (III). Рассчитайте оптимальную массу навески и объем 10% раствора NH_4OH ($\rho = 0,956 \text{ г/см}^3$) необходимого для анализа. Условия осаждения.

9.2.13. а) Опишите оптимальные условия получения кристаллических осадков.

б) Навеска магнетита, равная 0,4630 г, превращена в оксид железа (III) (Fe_2O_3), масса которого оказалась равной 0,2672 г. Вычислить массовую долю Fe_3O_4 в исследуемом образце.

9.2.14. а) Требования к осадителю. Типы осадителей. Преимущества и недостатки неорганических и органических осадителей.

б) Известняк массой 0,3120 г растворили в соляной кислоте и обработали раствором оксалата аммония. Осадок отделили фильтрованием, промыли и после прокаливания выделили 0,1620 г оксида кальция. Сколько процентов карбоната кальция содержит образец?

9.2.15. а) Назовите наиболее распространенные органические реактивы, которые используются в гравиметрическом анализе. Какими достоинствами обладают органические реактивы.

б) Как проводится гравиметрическое определение железа в рудах. Укажите осаждаемую и весовую формы. Напишите уравнения реакции. Напишите выражение для гравиметрического фактора.

9.2.16. а) В чем сущность метода декантации? С какой целью проводят промывание этим методом?

б) Навеска хлорида бария взята в количестве, равном

0,5500 г. После соответствующей обработки было получено 0,6149 г сульфата бария. Вычислите массовую долю бария в образце.

9.2.17. а) Что такое соосаждение? Какие физико-химические процессы являются причиной соосаждения?

б) Навеска хлорида калия взята в количестве 0,2790 г. После соответствующей обработки было получено 0,5873 г хлорида серебра. Вычислите массовую долю хлора в образце.

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

б) Навеска пробы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ взята в количестве 0,2997 г. После соответствующей обработки получили PbCO_3 в количестве, равном 0,2341 г. Вычислите массовую долю свинца в $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

9.2.19. а) Как влияет на чистоту осадка: присутствие в растворе солей аммония; температура раствора; скорость осаждения?

б) Какую навеску сплава, содержащего около 85 % железа, следует взять для анализа, если после его растворения в кислоте, железо осаждают в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и определяют в виде оксида Fe_2O_3 ?

9.2.20. а) Какие растворы используются в качестве промывной жидкости при гравиметрических определениях? Приведите примеры.

б) Взята навеска соли Мора ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) массой 10,9832 г. Какой объём раствора NH_4OH с массовой долей 23 % и плотность $0,912 \text{ г/см}^3$ надо взять для осаждения железа (II) в виде гидроксида?

Приложение 1

Константы ионизации некоторых кислот и оснований

Название	Формула	K_d	pK_d
Кислоты			
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Фосфорная K_1 K_2 K_3	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,0 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,00
Сероводородная K_1 K_2	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,60
Борная (мета)	HBO_2	$7,5 \cdot 10^{-10}$	9,12
Бромноватая	$HBrO_3$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Бромноватистая	$HBrO$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,75
Валериановая	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,78
Циановодородная (синильная)	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Основания			
Гидрат аммиака	NH_4OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Бария гидроксид K_2	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Кальция гидроксид K_2	$Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Лития гидроксид	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17

Приложение 2

Стандартные электродные потенциалы (E°) некоторых окислительно-восстановительных пар

Элемент	Высшая степень окисления	Количество электронов (n)	Низшая степень окисления	E° , В
As	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 2 \bar{e}	$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
Br	Br_2	+ 2 \bar{e}	2Br^-	+1,087
Ce	Ce^{4+}	+ \bar{e}	Ce^{3+}	+1,77
Cl	Cl_2	+ 2 \bar{e}	2Cl^-	+1,359
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 6 \bar{e}	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+ 6 \bar{e}	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Fe	Fe^{3+}	+ 1 \bar{e}	Fe^{2+}	+0,771
H	2H^+	+ 2 \bar{e}	$\text{H}_2 \uparrow$	0,000
I	I_2	+ 2 \bar{e}	2I^-	+0,536
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 6 \bar{e}	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
Mn	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	+ 3 \bar{e}	$\text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+ 5 \bar{e}	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
N	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 2 \bar{e}	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
Pb	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	+ 2 \bar{e}	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
S	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+ 2 \bar{e}	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
Sn	Sn^{4+}	+ 2 \bar{e}	Sn^{2+}	+0,15
Zn	Zn^{2+}	+ 2 \bar{e}	$\text{Zn} \downarrow$	-0,764

Приложение 3

Средние ионные коэффициенты активности (γ) при разной ионной силе (I) растворов

Заряд иона	Ионная сила (I)						
	0	0,01	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
1	1	0,90	0,84	0,81	0,80	0,81	0,82
2	1	0,66	0,50	0,44	0,41	0,42	0,45
3	1	0,39	0,21	0,16	0,14	0,14	0,17
4	1	0,19	0,062	0,037	0,028	0,032	0,042

Приложение 4

Произведения растворимости (ПР) некоторых малорастворимых веществ при 25° С

Формула вещества	ПР	Формула вещества	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Sn(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-26}$	ZnCO ₃	$6,0 \cdot 10^{-11}$
ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$		

Приложение 5

Классификация химических реактивов по чистоте

Марка реактива	Сокращенное обозначение	Содержание примесей, %
Технические	т.	до 10
Чистые	ч.	до 2
Чистые для анализа	ч.д.а.	до 1
Химически чистые	х.ч.	менее 1
Особо чистые	ос.ч.	0,01 – 0,00001
Высоко-эталонно-чистые	в.э.ч.	-//-

Приложение 6

Интервал перехода некоторых кислотно-основных индикаторов

Название индикатора	Тип индикатора	Изменение окраски		Интервал перехода, рН	Показатель титрования, рТ
		щелочная форма	кислотная форма		
Тропеолин 00	основн.	красная	желтая	1,3 – 3,2	3,0
Метилловый оранжевый	основн.	красная	желтая	3,1 – 4,0	3,5
Бромфеноловый синий	кисл.	желтая	синяя	3,0 – 4,6	4,1
Метилловый красный	основн.	красная	желтая	4,2 – 6,2	5,5
Бромтимоловый синий	кисл.	желтая	синяя	6,0 – 7,6	7,3
Лакмус	кисл.	красная	синяя	5,8 – 8,0	7,0
Нейтральный красный	основн.	красная	желтая	6,8 – 8,4	7,0
Крезоловый пурпурный	кисл.	желтая	пурпурная	7,4 – 9,0	8,0
Фенолфталеин	кисл.	бесцв.	красная	8,2 – 10,0	9,0
Тимолфталеин	кисл.	бесцв.	синяя	9,3 – 10,5	10,0
Тропеолин О	основн.	желтая	оранжево-коричн.	11,1 – 13,0	12,0
Ализариновый желтый	кисл.	желтая	сиреневая	10,1 – 12,1	11,00

Осадители, используемые в гравиметрическом анализе, и
гравиметрические факторы

Определяемое вещество	Осадитель и его концентрация	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма	Гравиметрические факторы
Cl^-	AgNO_3 ; 0,1 М	AgCl	AgCl	0,2774
Br^-	AgNO_3 ; 0,1 М	AgBr	AgBr	0,4255
I^-	AgNO_3 ; 0,1 М	AgI	AgI	0,5449
Ag^+	HCl ; 0,1 М	AgCl	AgCl	0,7526
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; 8%	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaO	0,7147
Mg^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 25%	MgNH_4PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,2184
SO_4^{2-}	BaCl_2 ; 0,3-0,5 М	BaSO_4	BaSO_4	0,4116
PO_4^{3-}	MgCl_2 (NH_3 , NH_4Cl)	MgNH_4PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,8535
Al^{3+}	NH_4OH ; 2%	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_2O_3	0,5293
Ni^{2+}	Диметилглиоксим, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$; 1%	Диметилглиоксимат никеля	Диметилглиоксимат никеля	0,2032
Fe^{3+}	NH_4OH ; 25 %	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe_2O_3	0,6994

Приложение 8

Аналитические и стехиометрические множители (факторы)

Определяют	Взвешено	Множитель, f
Ag	AgI	0,4595
	AgCl	0,7526
I	AgI	0,5405
Cl	AgCl	0,2474
Ba	BaSO ₄	0,5884
Mg	Mg(C ₉ H ₆ ON) ₂	0,07775
Fe	Fe ₂ O ₃	0,6994
Ca	CaCO ₃	0,4004
	CaC ₂ O ₄	0,2743
	CaO	0,7147
	CaSO ₄	0,2944
Al	Al ₂ O ₃	0,5293
Cr	Cr ₂ O ₃	0,6842

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ	4
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	5
ПРОГРАММА ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИН «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ», «ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИИ»	6
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ.11	
1. Концентрация водородных ионов в водных растворах. Гидролиз солей	11
1.1. Примеры вычислений рН водных растворов	14
1.2. Задания для контрольной работы	17
2. Окислительно-восстановительные реакции.....	21
2.1. Примеры вычисления разности потенциалов окислительно-восстановительных систем и равновесных электродных потенциалов	24
2.2. Задания для контрольной работы	26
3. Равновесие в системе раствор – осадок	28
3.1. Примеры вычисления растворимости произведения растворимости осадков	30
3.2. Задания для контрольной работы	34
4. Качественный анализ.....	36
4.1. Задания для контрольной работы	36
5. Способы выражения количественного состава растворов ..	38
5.1. Примеры вычислений количественного состава растворов.....	46
5.2. Задания для контрольной работы	52
6. Способы приготовления растворов	54
6.1. Примеры вычислений, связанные с приготовлением растворов.....	56
6.2. Задания для контрольной работы	60
7. Титриметрический (объемный) анализ	63
7.1. Задания для контрольной работы. Метод нейтрализации.....	65
7.2. Задания для контрольной работы. Метод комплексометрии	67
7.3. Задания для контрольной работы. Метод	

осадительного титрования.....	69
7.4. Задания для контрольной работы. Метод редоксиметрии	71
8. Вычисления в титриметрическом анализе.....	73
8.1. Примеры вычислений, по данным титриметрического анализа	78
8.2. Задания для контрольной работы	87
9. Гравиметрический (весовой) метод анализа.....	98
9.1. Примеры вычислений по данным гравиметрического анализа	100
9.2. Задания для контрольной работы	102
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	106

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания и контрольные задания
для студентов заочного отделения

Составители:

Короткая Елена Валерьевна,
Иванова Людмила Анатольевна
Горелкина Алёна Константиновна
Голубева Надежда Сергеевна

Зав. редакцией *И.Н. Журина*
Редактор *Н.В. Шишкина*
Технический редактор *Т.В. Васильева*
Художественный редактор *Л.П. Токарева*

ЛР № 020524 от 02.06.97
Подписано в печать ... Формат 60x84^{1/16}
Бумага типографская. Гарнитура Times
Уч.-изд.л. Тираж ... экз.
Заказ № ...

Оригинал-макет изготовлен в редакционно-издательском отделе
Кемеровского технологического института пищевой промышленности
6500056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

ПЛД № 44-09 от 10.10.99
Отпечатано в лаборатории множительной техники
Кемеровского технологического института пищевой промышленности
6500010, г. Кемерово, ул. Красноармейская, 52