

Министерство образования и науки Российской Федерации
Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского

Р.К. Чернова, Е.Г. Кулапина, С.В. Снесарев

**СБОРНИК ВОПРОСОВ И ЗАДАЧ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ
РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Часть 2. Задачи по аналитической химии

Для студентов факультета nano- и биомедицинских технологий, биологического, геологического, юридического факультетов, бакалавров.

Саратов 2012

УДК 543 (075.4)
ББК 24.4Я.73
Ч49

Ч 49 **Чернова Р.К., Кулапина Е.Г., Снесарев С.В.**

Сборник вопросов и задач для самостоятельной работы студентов по аналитической химии: Учеб. пособие. Ч.2. Задачи по аналитической химии. Саратов, 2012. – 92 с.

Предлагаемое пособие включает задачи, касающиеся наиболее важных разделов аналитической химии: теории ионных равновесий, общей характеристики аналитически значимых химических реакций, процессов; титриметрического анализа, физико-химических методов анализа (атомно-эмиссионного, пламенной фотометрии, спектрофотометрии, электролиза и кулонометрии, потенциометрии, полярографии и амперометрии), экстракции и хроматографии.

В каждом разделе приведены примеры решения типовых задач, большое количество расчётных задач по аналитической химии, которые могут быть использованы прежде всего для самостоятельной работы студентов, а также преподавателем на семинарских занятиях, включая интерактивные формы обучения, при подготовке к тестированию, на коллоквиумах, зачетах.

При составлении задач были использованы современные отечественные и зарубежные учебники и сборники задач по аналитической химии.

Сборник задач предназначен для студентов нехимических специальностей и направлений: биологического, геологического, юридического факультетов, факультета нано- и биомедицинских технологий.

Все замечания и предложения авторы примут с благодарностью.

Библиогр. 24 назв.

Рекомендуют к печати:

Кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии
(Саратовский государственный университет)

Член-корр. РАЕН, доктор химических наук, профессор *Н.Н. Гусакова*
(Саратовский государственный аграрный университет)

УДК 543 (075.4)
ББК 24.4Я.73

Работа издана в авторской редакции

© Чернова Р.К., Кулапина Е.Г., Снесарев С.В. 2012

ISBN

[Введите текст]

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	7
Решение типовых задач	7
Задачи для самостоятельного решения	8
2. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ.....	8
Решение типовых задач	8
Задачи для самостоятельного решения	13
3. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ	14
Решение типовых задач	14
Задачи для самостоятельного решения	15
4. ГИДРОЛИЗ КАК ПРОТОЛИТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	16
Решение типовых задач	16
Задачи для самостоятельного решения	19
5. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ.....	20
Решение типовых задач	20
Задачи для самостоятельного решения	23
6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	26
Решение типовых задач	26
Задачи для самостоятельного решения	28
7. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	30
Решение типовых задач	30
Задачи для самостоятельного решения	32
8. РАВНОВЕСИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ...	33
Решение типовых задач	33
Задачи для самостоятельного решения	38
9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ.....	39
Решение типовых задач	39
Задачи для самостоятельного решения	41
10. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ РАСТВОР-ОСАДОК	43
Решение типовых задач	43
Задачи для самостоятельного решения	47
11. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	49
Решение типовых задач	49
Задачи для самостоятельного решения	52
12. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.....	54

Решение типовых задач	54
Задачи для самостоятельного решения	55
13. ЭЛЕКТРОЛИЗ. КУЛОНОМЕТРИЯ.....	56
Решение типовых задач	56
Задачи для самостоятельного решения	58
14. ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	60
Решение типовых задач	60
Задачи для самостоятельного решения	63
15. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.....	65
Решение типовых задач	65
Задачи для самостоятельного решения	69
16. ЭКСТРАКЦИЯ.....	73
Решение типовых задач	73
Задачи для самостоятельного решения	75
17. ХРОМАТОГРАФИЯ	77
Решение типовых задач	77
Задачи для самостоятельного решения	80
18. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА	83
Решение типовых задач	83
Задачи для самостоятельного решения	86
<i>Библиографический список</i>	<i>90</i>
<i>Приложения</i>	<i>91</i>

С благодарностью Учителям,
с надеждой – Ученикам -
посвящают авторы это издание

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия – наука, играющая огромную роль в жизни общества. Ее главное предназначение состоит в разработке принципов, на основании которых создаются средства для химического анализа и обеспечивается его реализация. Без данных химического анализа невозможно эффективное функционирование промышленности и сельского хозяйства, проведение мероприятий по охране природы и здоровья человека, развитие смежных областей знаний. Именно поэтому дисциплина «Аналитическая химия» является составной частью учебных планов различных специальностей высших и средних учебных заведений России и других стран. [1-12].

Для дальнейшего развития теории методов анализа и грамотного самостоятельного решения различных прикладных задач, необходимо не только прочно усвоить теоретические основы наиболее распространенных современных химических и физико-химических методов анализа, но и овладеть навыками их применения для решения разнообразных прикладных вопросов. Решение задач способствует приобретению таких навыков.

Пособие составлено в соответствии с государственными образовательными стандартами подготовки студентов нехимических специальностей и направлений.

Сборник задач по аналитической химии является логическим продолжением и практической иллюстрацией авторского учебного пособия «Сборника вопросов и задач для самостоятельной работы студентов по аналитической химии. Часть 1 – Вопросы по аналитической химии».

Данное пособие является не просто сборником задач. Такие сборники хорошо известны и указаны в списке цитируемой литературы [13-24]. Основная цель данного пособия – показать, как следует применять теоре-

тические знания при решении задач различной степени сложности. Для этого проводится детальное обсуждение способов (методологии) решения типовых задач, которые относятся к наиболее важным теоретическим разделам аналитической химии. Каждому такому разделу посвящен соответствующий параграф. Приведенные в конце каждого параграфа расчетные задачи направлены на стимулирование познавательного интереса студентов и развитие творческих способностей.

Любой расчет, выполненный даже самым грамотным химиком, теряет смысл, если при этом не учитывается значимость цифр и не проводится статистическая обработка полученных результатов. В связи с этим в пособии обсуждаются указанные вопросы.

В данном пособии авторы отказались также от традиционной схемы изложения материала, принятой в большинстве задачников, когда перечню условий задач предшествует краткое теоретическое введение, которым, по мнению авторов, недостаточно ограничиваться студенту, а следует обратиться для более глубокого изучения материала к соответствующим учебникам.

Список рекомендуемых учебных пособий и задачников достаточно обширен и доступен широкому кругу студентов [1-24]. Для удобства пользования задачником в приложении помещен справочный материал по атомным массам элементов, численным значениям коэффициентов Стьюдента, критериям Фишера, Q-критериям, стандартным потенциалам некоторых окислительно-восстановительных систем, константам диссоциации кислот и оснований, константам устойчивости комплексных соединений, произведениям растворимости, значащим цифрам и правилам их округления и т.д.

Приведенные в пособии задачи апробированы в практикумах на кафедре аналитической химии и химической экологии Саратовского государственного университета.

Настоящее пособие предназначено для студентов университетов (специалистов, бакалавров) в основном, нехимических специальностей (факультеты: биологический, геологический, юридический, нано- и биомедицинских технологий). Отметим, что предлагаемый задачник полезен для студентов-химиков и студентов других направлений естественно-научного цикла.

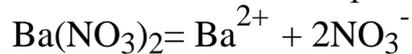
1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,005 М нитрата бария.

Решение

Исходя из полной диссоциации соли в водном растворе согласно уравнению



из одной молекулы соли образуется один ион бария и два нитрат-иона. Тогда

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 0,005 \text{ М}, [\text{NO}_3^-] = 2[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 0,01 \text{ М}.$$

Отсюда

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,005 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,015.$$

Пример 2. Вычислить ионную силу смеси растворов 0,0100 М CaCl₂ и 0,0500 М KNO₃ при 25°C.

Решение

В водном растворе смеси указанных солей протекают процессы ионизации:



Тогда ионная сила раствора равна:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c(\text{Ca}^{2+}) \cdot z^2(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-) + c(\text{K}^+) \cdot z^2(\text{K}^+) + c(\text{NO}_3^-) \cdot z^2(\text{NO}_3^-)) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,08.$$

Пример 3. Вычислить коэффициенты активности и активности ионов в 0,005 М растворе хлорида цинка.

Решение

Находим ионную силу раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c(\text{Zn}^{2+}) \cdot 2^2 + 2c(\text{Cl}^-) \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,005 \cdot 4 + 2 \cdot 0,005 \cdot 1) = 0,015.$$

Вычисляем коэффициенты активности ионов:

$$\lg \gamma = -0,5 z^2 \sqrt{I}$$

$$\lg \gamma(\text{Zn}^{2+}) = -0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,015} = -2 \cdot \sqrt{1,5 \cdot 10^{-2}} = -0,245$$

$$\gamma(\text{Zn}^{2+}) = 0,57$$

$$\lg \gamma(\text{Cl}^-) = -0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,015} = -0,0613$$

$$\gamma(\text{Cl}^-) = 0,87$$

Зная, что активность ионов равна произведению его молярной концентрации на коэффициент активности, находим

$$a(\text{Zn}^{2+}) = c \cdot \gamma(\text{Zn}^{2+}) = 0,005 \cdot 0,57 = 2,85 \cdot 10^{-2} \text{ М},$$

$$a(\text{Cl}^-) = 2 \cdot c \cdot \gamma(\text{Cl}^-) = 2 \cdot 0,005 \cdot 0,87 = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте коэффициенты активности и активности ионов в 0,2000 М растворе йодида натрия. *Ответ:* 0,60; 0,1200 М.
2. Рассчитайте коэффициенты активности и активности ионов в 0,0100 М растворе хлорида кальция. *Ответ:* 0,45; 0,82; 0,0045 М; 0,0164 М.
3. Рассчитайте средние коэффициенты активности ионов и активности ионов в 0,10 М растворе хлорида алюминия. *Ответ:* $3,27 \cdot 10^{-4}$; 0,41; $3,27 \cdot 10^{-5}$ М; 0,1230 М.
4. Рассчитайте коэффициент активности хлорид-иона в 0,0200 М растворе хлорида кальция и сравните с табличным значением. *Ответ:* 0,76.
5. Рассчитайте активность иона водорода в 0,0100 М растворе соляной кислоты. *Ответ:* 0,89.
6. Рассчитайте активность иона водорода в 0,0100 М растворе соляной кислоты в присутствии 0,0500 М сульфата натрия. *Ответ:* 0,85.
7. Рассчитайте равновесную концентрацию и активность ацетат-иона в 0,1000 М растворе уксусной кислоты в присутствии 0,0500 М хлорида натрия. *Ответ:* 0,0500 М; 0,0390 М.

2. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

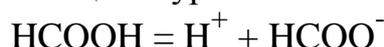
Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить степень ионизации муравьиной кислоты в 1,5 %-ном растворе ($K(\text{НСООН}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$)

Решение

1-й способ

Записываем уравнение ионизации муравьиной кислоты:



Степень ионизации α определяется как:

$$\alpha = \frac{\text{Число продиссоциированных молекул}}{\text{Общее число молекул}}$$

По закону действия масс можно записать

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

Так как формиат - ионы и протоны - образуются только в результате ионизации муравьиной кислоты, то из уравнения реакции ионизации видно, что $[H^+] = [HCOO^-]$ (обозначим их через x), тогда равновесная концентрация муравьиной кислоты $[HCOOH]$ определяется разностью между общей концентрацией ее в растворе $c(HCOOH)$ и концентрацией распавшихся молекул $- x$.

Отсюда уравнение для K принимает вид:

$$K = \frac{x^2}{c(HCOOH) - x} = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

Если концентрация ионизированной части мала по сравнению с общей концентрацией кислоты, то в знаменателе ее значением можно пренебречь. Тогда:

$$K = \frac{x^2}{c(HCOOH)}$$

Вычисляем молярность 1,5 %-ного раствора $HCOOH$:

$$c(HCOOH) = \frac{1,5 \text{ г} \cdot 1000}{100 \cdot 46 \text{ г/моль}} = 3,26 \cdot 10^{-1} \text{ М}$$

Подставляем полученное значение $c(HCOOH)$ в выражение для константы ионизации и определяем x

$$x = \sqrt{K \cdot c(HCOOH)} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 3,26 \cdot 10^{-1}} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Вычисляем степень ионизации:

$$\alpha = \frac{x}{c(HCOOH)} \cdot 100\% = \frac{7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{3,26 \cdot 10^{-1}} = 2,33\%$$

2-й способ

По закону разбавления Оствальда для электролитов, у которых $\alpha < 5\%$, справедлива формула:

$$K = c\alpha^2$$

Тогда степень ионизации выражается:

$$\alpha = \sqrt{K/c}$$

Подставляя в это выражение значение K и c (моль), получаем

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{3,26 \cdot 10^{-1}}} \cdot 100\% = 2,33\%$$

Следовательно, решение, подобных задач возможно как через выражение константы ионизации, так и применяя закон Оствальда.

Пример 2. При какой концентрации бензойная кислота ионизирована на 10%? ($K(C_6H_5COOH) = 6,6 \cdot 10^{-5}$)

Решение

Записываем уравнение ионизации бензойной кислоты:



По закону разбавления Оствальда имеем

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

Зная численное значение константы и степени ионизации, вычисляем концентрацию бензойной кислоты в растворе

$$c = \frac{K(1-\alpha)}{\alpha^2} = \frac{6,6 \cdot 10^{-5} \cdot (1-0,1)}{(0,1)^2} = 6,6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,9 = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Пример 3. Уксусная кислота в 3 %-ном растворе ионизирована на 0,6 %. Вычислить концентрационную константу ионизации.

Решение

Записываем уравнение реакции ионизации уксусной кислоты:



По закону Оствальда имеем:

$$K = c \cdot \alpha^2$$

Выражаем исходную концентрацию кислоты в моль/л.

Молярная масса CH_3COOH равна 60 г/моль.

$$\text{Тогда } c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{3 \text{ г} \cdot 1000}{100 \cdot 60 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль/л}$$

Подставляя численные значения α и $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ в уравнение для K , получаем:

$$K = 0,5 \cdot (0,006)^2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Пример 4. Вычислить рН и определить реакцию среды, если концентрация ионов водорода $[\text{H}^+]$ равна $7,45 \cdot 10^{-4}$ М.

Решение

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(7,45 \cdot 10^{-4}) = -(-4 + \lg 7,45) = 4 - 0,87 = 3,13.$$

Так как $\text{pH } 3,13 < 7$ реакция среды – кислая.

Пример 5. Вычислить концентрацию ионов водорода в растворе, если рН раствора равен 5,25.

Решение

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

$$\lg[\text{H}^+] = -\text{pH} = -5,25;$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-5,25} = 10^{-6} \cdot 10^{0,75}$$

$$[\text{H}^+] = 5,62 \cdot 10^{-6} \text{ М}.$$

Пример 6. Вычислить рН и рОН раствора, если концентрация ионов водорода H^+ в растворе равна $2,5 \cdot 10^{-3}$ М. Указать реакцию среды.

Решение

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 2,5 \cdot 10^{-3} = -(0,4 - 3) = 2,6;$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2,6 = 11,6.$$

Среда раствора – кислая.

Пример 7. Вычислить рН и рОН 0,0100 М раствора HCl.

Решение

$$pH = -\lg[0,0100] = -\lg 10^{-2} = 2,00;$$

$$pOH = 14,00 - 2,00 = 12,00.$$

Среда раствора – кислая.

Пример 8. Вычислить рОН 0,0118 %-ного раствора HCl.

Решение

Найдем концентрацию HCl, выраженную в молях.

Молярная масса HCl = 36,5 г/моль.

$$c(HCl) = \frac{0,0118 \text{ г} \cdot 1000}{100 \cdot 36,5 \text{ г/моль}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$pH = -\lg[5 \cdot 10^{-4}] = -\lg 5 - \lg 10^{-4} = 4 - 0,70 = 3,30;$$

$$pOH = 14,00 - 3,30 = 10,70.$$

Пример 9. В 250,0 мл раствора содержится 0,1000 г NaOH. Вычислить рН и рОН раствора.

Решение

Вычислим концентрацию NaOH в моль/л. Молярная масса NaOH=40 г/моль.

$$c(NaOH) = \frac{0,1000 \text{ г} \cdot 1000 \text{ мл}}{250 \text{ мл} \cdot 40 \text{ г/моль}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$pH = -\lg[10^{-2}] = 2; \quad pOH = 14 - 2 = 12.$$

Пример 10. К 3,0 л воды прибавлен 1,0000 г HNO₃ ($\rho = 1,40$ г/мл). Вычислить рН раствора.

Решение

Вычисляем молярную концентрацию HNO₃ в моль/л.

Для этого по таблице находим, что в 100 г HNO₃ ($\rho = 1,40$ г/мл) содержится 65,3 г HNO₃. Тогда

100 г раствора HNO₃ содержит 65,3 г HNO₃;

1 г раствора HNO₃ содержит x_1 HNO₃

$$x_1 = \frac{65,3}{100} = 0,653 \text{ г};$$

0,6530 г HNO_3 содержится в 3000 мл раствора;

x_2 г HNO_3 содержится в 1000 мл раствора

$$x_2 = \frac{0,653 \cdot 1000}{3000} = 0,218 \text{ г}.$$

Молярная масса $\text{HNO}_3 = 63$ г/моль, тогда молярность раствора

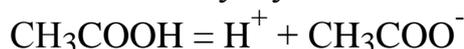
$$M = \frac{0,218 \text{ г}}{63 \text{ г/моль}} = 0,34 \cdot 10^{-2} \text{ моль};$$

$$\text{pH} = -\lg[0,34 \cdot 10^{-2}] = 2,47.$$

Пример 11. Вычислить pH 0,01 М раствора уксусной кислоты, если $\alpha = 4,2 \%$.

Решение

Уравнение ионизации уксусной кислоты:



Вычислим количество моль кислоты, распадающихся на ионы:

$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \alpha \cdot c$, где c - общая концентрация уксусной кислоты

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{4,2 \cdot 0,01}{100} = 0,00042 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Концентрация ионов водорода равна:

$$[\text{H}^+] = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

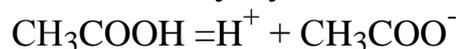
Тогда pH раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[4,2 \cdot 10^{-4}] = -(\lg 4,2 + \lg 10^{-4}) = -(0,62 - 0,4) = 3,38$$

Пример 12. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH 0,01 М раствора уксусной кислоты, константа ионизации которой равна $1,74 \cdot 10^{-5}$.

Решение

Уравнение ионизации уксусной кислоты:



Концентрацию ионов водорода находим:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Вычисляем pH раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[4,17 \cdot 10^{-4}] = 3,38.$$

Пример 13. Вычислить концентрацию ионов OH^- и pH в 0,2 М растворе аммиака.

Решение

Уравнение ионизации аммиака:



Константа ионизации NH_4OH равна $1,76 \cdot 10^{-5}$.

Используя упрощенную формулу, находим:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot c(\text{NH}_4\text{OH})} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg[\text{OH}^-]) = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14,00 - 2,73 = 11,27.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте pH:
 - а) 0,0100 М раствора уксусной кислоты;
 - б) 0,2000 М раствора бензойной кислоты;
 - в) 1,0000 М раствора муравьиной кислоты;
 - г) 0,0100 М раствора муравьиной кислоты.

Ответ: а) 3,38; б) 3,24; в) 0,013; г) 2,38
2. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора фосфорной кислоты.
Ответ: 4,60
3. Рассчитайте концентрацию уксусной кислоты в винном уксусе (pH 2.80), полагая, что кислотность определяется только уксусной кислотой. *Ответ:* 0,1440 М.
4. Имеется образец лимонного сока с pH 2,00. Рассчитайте общую концентрацию лимонной кислоты, полагая, что только она создает кислотность сока. *Ответ:* 0,0100 М.
5. Рассчитайте pH 0,1000 М раствора гидроксида бария. *Ответ:* 13
6. Рассчитайте pH $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора гидроксида кальция. *Ответ:* 10,3
7. Вычислить pH и α_{H^+} 0,1%-ного раствора хлороводородной кислоты, $\gamma_{\text{H}^+} = 0,88$. *Ответ:* 1,57; 1,38.
8. В 150,0 мл раствора содержится 0,0500 г азотной кислоты. Вычислить pH такого раствора. *Ответ:* 2,28
9. В 500,0 мл раствора содержится 0,2500 г бромистоводородной кислоты. Вычислить pH такого раствора. *Ответ:* 2,21
10. Вычислить pH 0,15 %-ного раствора гидроксида натрия. *Ответ:* 12,57
11. В 300,0 мл раствора содержится 0,2000 г гидроксида натрия. Вычислить pH такого раствора. *Ответ:* 12,22
12. Вычислить pH и α_{H^+} 0,023 М раствора гидроксида лития, $\gamma = 0,85$.
Ответ: 12,80; 10,48.

13. Вычислить pH раствора, полученного прибавлением 1 капли (0,05 мл) 0,0100 М раствора гидроксида натрия к 90,00 мл чистой воды. *Ответ: 8,75*
14. К 3,5 л воды прибавлен 1,00 мл хлористоводородной кислоты ($\rho = 1,12$ г/мл). Вычислить pH такого раствора. *Ответ: 2,67*
15. Вычислить pH раствора, полученного прибавлением к 3,5 л воды 1,0 г азотной кислоты ($\rho = 1,4$ г/мл). *Ответ: 2,53*
16. К 1500,0 мл воды прибавлено 0,25 мл 10 %-ной хлористоводородной кислоты. Вычислить pH такого раствора. *Ответ: 3,34.*

3. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить pH буферной смеси, состоящей из уксусной кислоты и ацетата натрия, содержащей по 0,1000 М каждого из веществ.

Решение

Константа ионизации уксусной кислоты равна $1,74 \cdot 10^{-5}$;

$$pK = -\lg K = -\lg(1,74 \cdot 10^{-5}) = 4,76.$$

$$\text{Вычисляем pH по формуле: } pH = pK - \lg \frac{c(\text{кисл.})}{c(\text{соли})} = 4,76 - \lg \frac{0,1000}{0,1000} = 4,76.$$

Пример 2. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH раствора, полученного смешиванием 20,00 мл 0,0500 М раствора азотистой кислоты и 30,00 мл 1,5000 М раствора нитрита натрия.

Решение

Объем раствора V после смешивания равен $20,00 + 30,00 = 50,00$ (мл);

Тогда концентрации кислоты и соли равны:

$$c(\text{кисл.}) = \frac{0,0500 \cdot 20,00}{50,00} = 0,0200 \text{ М};$$

$$c(\text{соли}) = \frac{1,5000 \cdot 30,00}{50,00} = 0,9000 \text{ М}.$$

Водородные ионы образуются за счет неполной ионизации слабой азотистой кислоты по уравнению:



Константа ионизации:

$$K(\text{HNO}_2) = 5,1 \cdot 10^{-4}$$

При смешивании слабой азотистой кислоты с нитритом натрия образуется буферная смесь, в которой концентрация ионов водорода может быть вычислена по формуле:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{c(\text{кисл.})}{c(\text{соли})} \quad [\text{H}^+] = 5,1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,02}{0,9} = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Тогда рН буферной смеси: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,13 \cdot 10^{-5}) = 4,95$.

Пример 3. Вычислить рОН и рН раствора, содержащего в 1,0 л 8,5000 г аммиака и 107,0 г хлорида аммония.

Решение

Прежде всего, вычисляем молярную равновесную концентрацию аммиака и хлорида аммония.

Молярная масса аммиака равна 17 г/моль

$$[\text{NH}_3] = \frac{8,5 \text{ г}}{17 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль.}$$

Молярная масса хлорида аммония равна 53,5 г/моль

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{107 \text{ г}}{53,5 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль.}$$

Вычислим рОН и рН буферной смеси

$$\text{p}K_{\text{осн.}} = -\lg K_{\text{осн.}} = 4,75;$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн.}} - \lg \frac{c(\text{кисл.})}{c(\text{соли})}$$

$$\text{pOH} = 4,75 - \lg \frac{0,5}{2} = 4,75 - \lg(2,5 \cdot 10^{-1}) = 5,35;$$

$$\text{pH} = 14,00 - 5,35 = 8,65.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте рН раствора, содержащего 0,1000 М уксусной кислоты и 0,2000 М ацетата натрия. *Ответ:* 5,06.
2. К 20,00 мл 1%-ного раствора нитрата аммония добавлен 1,00 мл 0,5000 М раствора аммиака. Раствор разбавлен в мерной колбе до 100,0 мл. Вычислить рН полученного раствора. *Ответ:* 8,56.
3. К 30,00 мл 0,1500 М раствора уксусной кислоты добавлено 60,00 мл 0,0750 М раствора гидроксида натрия. Вычислить рН полученного раствора. *Ответ:* 8,72.
4. К 100,0 мл 0,1000 М раствора азотистоводородной кислоты добавлено 90,00 мл 0,0500 М раствора гидроксида натрия. Вычислить рН полученного раствора. *Ответ:* 4,49.
5. К 12,00 мл 0,0300 М раствора муравьиной кислоты прибавлено 15,00 мл 0,1500 М раствора формиата калия. Вычислить рН полученной смеси. *Ответ:* 4,55.

6. К 100,0 мл 0,1000 М раствора фтористоводородной кислоты прибавлено 5 г фторида натрия. Вычислить рН полученного раствора. *Ответ:* 4,25.
7. Вычислить рН раствора, содержащего в 500,0 мл 1,0 г муравьиной кислоты и 1,0 г гидроксида калия. *Ответ:* 4,42.
8. В 500,0 мл воды растворены 1,0 г бензойной кислоты и 2,0 г бензоата натрия. Вычислить рН этого раствора. *Ответ:* 4,42.
9. Вычислить рН раствора, если в 1,0 л воды содержатся 60,05 г уксусной кислоты и 82,03 г ацетата натрия. *Ответ:* 4,76.
10. Рассчитать рН полученного раствора, если к 100,0 мл 0,0375 М раствора уксусной кислоты прибавлено 0,1020 г ацетата натрия. *Ответ:* 4,2.
11. Вычислить рН раствора, если к 2,0 л воды прибавлено 23 г муравьиной кислоты и 21 г формиата калия. *Ответ:* 3,45.
12. Сколько миллилитров 0,2000 М раствора NaOH надо добавить к 20,00 мл 0,2000 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с рН 4,30? *Ответ:* 5,30 мл.
13. Сколько, миллилитров 0,5 %-ного раствора соляной кислоты надо прибавить к 26,00 мл 0,2000 М раствора аммиака чтобы получить раствор с рН 8,50? *Ответ:* 30,80 мл.
14. Сколько миллилитров 0,2000 М раствора NaOH надо добавить к 20,00 мл 0,2000 М раствора фосфорной кислоты, чтобы получить раствор с рН 7,00? *Ответ:* 27,80 мл.
15. Сколько граммов формиата натрия надо добавить к 250,0 мл 0,2000 М раствора хлористоводородной кислоты, чтобы получить раствор с рН 4,30? *Ответ:* 15,46 г.
16. Сколько миллилитров 0,5000 М раствора нитрата аммония надо добавить к 10,00 мл 0,2000 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с рН 9,20? *Ответ:* 9,70 мл.
17. Сколько граммов хлорида аммония надо растворить в 50,00 мл 1,0000 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с рН 10,00? *Ответ:* 0,48 г.

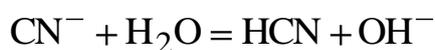
4. ГИДРОЛИЗ КАК ПРОТОЛИТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,05 М раствора цианида калия ($K(\text{HCN}) = 7,9 \cdot 10^{-10}$).

Решение

Запишем уравнение реакции гидролиза цианида калия:



Константа гидролиза данной реакции равна:

$$K(h) = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$
$$K(h) = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K(\text{HCN})} = \frac{10^{-14}}{7,9 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5}$$

Для расчета степени гидролиза (h) приравняем $[\text{HCN}] = [\text{OH}^-]$ (по уравнению реакции гидролиза).

Если степень гидролиза соли меньше 10%, то можно принять, что $[\text{CN}^-] = c(\text{KCN})$.

Подставим значения равновесных концентраций в уравнение константы гидролиза:

$$K(h) = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{KCN})}$$
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h c(\text{KCN})} = \sqrt{1,26 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(8 \cdot 10^{-4}) = 3,1$$
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,1 = 10,9$$
$$h = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{0,05} \cdot 100 = 1,6\%$$

Пример 2. Написать уравнение реакции гидролиза и рассчитать $K(h)$, h и pH 0,1000 М раствора хлорида аммония.

Решение

Указанная в задаче соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. Гидролиз такой соли протекает по катиону. Уравнение гидролиза имеет вид:



Константа гидролиза такой соли может быть вычислена по формуле

$$K(h) = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}]^-}{[\text{OH}]^-} = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K(\text{NH}_4\text{OH})},$$

где $K(\text{NH}_4\text{OH})$ - константа ионизации аммиака, образующегося в процессе гидролиза.

По справочнику находим, что $K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Подставим численные значения в выражение для $K(h)$:

$$K(h) = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}.$$

Степень гидролиза соли вычисляют по формуле:

$$h = \sqrt{\frac{K(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{соли}) \cdot K(\text{осн.})}} = \sqrt{\frac{K_h}{c(\text{соли})}}$$

Подставим в это выражение соответствующие значения константы гидролиза и концентрации соли:

$$h = \sqrt{\frac{5,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ или } 0,0075\%.$$

Кислотность раствора такой соли определяется выражением:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{pK}(\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2} \text{pK}(\text{осн.}) - \frac{1}{2} \lg c(\text{соли}) \\ \text{pH} &= 7,00 - 2,38 + 0,50 = 5,12. \end{aligned}$$

Пример 3. Написать уравнение реакции гидролиза и рассчитать $K(h)$, h и pH 0,1 М раствора цианида аммония.

Решение

Данная соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Гидролиз такой соли протекает как по катиону, так и по аниону. Уравнение реакции гидролиза имеет вид:



Основные количественные характеристики для такого типа гидролиза вычисляют по следующим формулам:

$$K(h) = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCN}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] [\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K(\text{кисл.}) \cdot K(\text{осн.})}$$

В случае если $h \ll 1$, то степень гидролиза можно вычислить по упрощенной формуле:

$$h = \sqrt{\frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K(\text{кисл.}) \cdot K(\text{осн.})}} = \sqrt{K(h)}$$

Кислотность раствора такой соли находится по формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}(\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2} \text{pK}(\text{кисл.}) - \frac{1}{2} \text{pK}(\text{осн.})$$

Подставляем в выражение $K(h)$ найденные по справочнику числовые значения $K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ($\text{pK} = 4,75$), $K(\text{HCN}) = 6,20 \cdot 10^{-10}$ ($\text{pK} = 9,20$), находим значение $K(h)$:

$$K(h) = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 6,20 \cdot 10^{-10}} = 0,912.$$

Учитывая высокое значение $K(h)$, для расчета степени гидролиза используем формулу:

$$h = \frac{K(h)}{1 + \sqrt{K(h)}} = \frac{0,912}{1 + \sqrt{0,912}} = 0,488 \text{ или } 48,8\%$$

Находим рН раствора такой соли:

$$\text{pH} = 7,00 + 4,60 - 2,38 = 9,22$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте рН 0,2000 М раствора хлорида аммония. *Ответ:* 4,27.
2. Рассчитайте рН 0,0100 М водных растворов:
а) дигидрофосфата натрия; б) гидрофосфата натрия;
Ответ: а) 7,07; б) 9,60.
3. Рассчитайте рН раствора 0,0200 М раствора ацетата натрия.
Ответ: 8,53.
4. Рассчитайте рН 0,0100 М раствора гидрокарбоната натрия.
Ответ: 8,17.
5. Рассчитайте рН 0,0500 М раствора гидрофосфата натрия. *Ответ:* 9,95.
6. Рассчитайте рН 0,2000 М раствора дигидрофосфата натрия.
Ответ: 7,73.
7. Написать уравнение реакции гидролиза и рассчитать $K(h)$, h и рН 0,1000 М раствора гидросульфита аммония. *Ответ:* $6,3 \cdot 10^{-3}$; 7,9%; 8,15.
8. Написать уравнение реакции гидролиза и рассчитать $K(h)$, h и рН 0,1000 М раствора гидросульфида натрия. *Ответ:* $1,4 \cdot 10^{-6}$; 0,12%; 9,97.
9. Написать уравнение реакции гидролиза и вычислить h и рН 0,0500 М раствора цианида калия. *Ответ:* 1,6%; 10,9.
10. Написать уравнение реакции гидролиза и вычислить h и рН 0,0100 М раствора нитрата аммония. *Ответ:* 0,02%; 5,63.
11. Написать уравнение реакции гидролиза и вычислить h и рН 0,0100 М раствора ацетата аммония. *Ответ:* 0,57%; 7.
12. Написать уравнение ступенчатых реакций гидролиза и вычислить h и рН 0,0100 М раствора сульфита натрия с учетом того, что гидролиз протекает по первой ступени. *Ответ:* 0,39%; 9,6.
13. Написать уравнение реакции гидролиза и вычислить $K(h)$ и h 0,0200 М раствора нитрита натрия. *Ответ:* $2,5 \cdot 10^{-11}$; $3,5 \cdot 10^{-3}$ %.
14. Укажите, какие значения рН и почему имеют 1,0000 М растворы следующих солей: AlCl_3 , CH_3COONa , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Напишите уравнения соответствующих реакций. *Ответ:* 4,5; 9,38; 7; 4,62.
15. В 0,5 л раствора содержится 4,1 г ацетата натрия. Напишите уравнение реакции гидролиза и вычислите h и рН раствора данной соли.
Ответ: $7,6 \cdot 10^{-3}$ %; 8,9.

16. Вычислить рН и h 0,0500 М раствора ванадата аммония. Чему будет равно значение рН, если данный раствор разбавить водой в 10 раз?
Ответ: 5,13; $7,4 \cdot 10^{-3} \%$; 5,63.
17. В 500,0 мл раствора содержится 2,52 г карбоната натрия. Вычислить h и рН раствора данной соли, если гидролиз протекает только по первой ступени. *Ответ:* 6,6%; 11,5.
18. К 30,00 мл воды прибавили 5,00 мл 3,00 М раствора нитрита калия. Вычислить h и рН раствора данной соли. *Ответ:* $6,8 \cdot 10^{-4} \%$; 8,46.
19. Написать уравнение реакции гидролиза и вычислить $K(h)$ и h 0,1000 М раствора хлорида аммония. *Ответ:* $5,6 \cdot 10^{-10}$; $7,5 \cdot 10^{-3} \%$.
20. Написать уравнение реакции гидролиза и вычислить h и рН 0,1800 М раствора бромиды аммония. *Ответ:* $5,5 \cdot 10^{-3} \%$; 5,00.
21. Написать уравнение реакции гидролиза и вычислить h и рН 0,1000 М раствора фторида натрия. *Ответ:* $2,1 \cdot 10^{-3} \%$; 5,12.
22. Написать уравнение реакции гидролиза и вычислить h и рН 0,1000 М раствора фторида натрия. *Ответ:* $1,2 \cdot 10^{-3} \%$; 8,10.

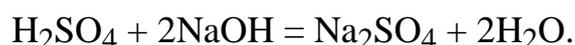
5. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Решение типовых задач

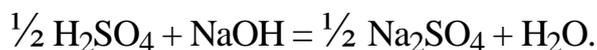
Пример 1. Чему равна молярная масса эквивалента H_2SO_4 при её титровании раствором NaOH ?

Решение

Запишем уравнение химической реакции, протекающей при титровании:



Для того, чтобы определить, какая часть H_2SO_4 соответствует одному моль гидроксида натрия, разделим все стехиометрические коэффициенты на 2, тогда:



1 моль NaOH взаимодействует с $\frac{1}{2}$ моль H_2SO_4 .

Следовательно, $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$.

Отсюда, молярная масса эквивалента H_2SO_4 :

$$M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \frac{1}{2} = (98,07) \cdot \frac{1}{2} = 49,04 \text{ г/моль}.$$

Пример 2. Какой объем концентрированной соляной кислоты ($\rho=1,17$ г/мл) требуется для приготовления 500 мл 0,1 М раствора?

Решение

Молярная концентрация раствора HCl с плотностью 1,17 г/мл $c(\text{HCl}) = 10,97 \text{ М}$. Поскольку число моль-эквивалентов кислоты при разбавлении не меняется, можно записать:

$$10,97 \cdot V(\text{HCl}) = 500 \cdot 0,1$$

Отсюда

$$V(\text{HCl}) = \frac{500 \cdot 0,1}{10,97} = 4,56 \text{ мл.}$$

Пример 3. Массовая доля серной кислоты в растворе 15,00%. Найти молярную и нормальную концентрацию раствора серной кислоты; $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,103 \text{ г/мл}$.

Решение

Вычисляем массу серной кислоты в 1000,0 мл раствора или с учетом плотности в $1000,0 \cdot 1,103 = 1103 \text{ г}$ раствора:

в 100 г раствора содержится 15,00 г H_2SO_4 ,
в 1103 г раствора - x г H_2SO_4 .

Решая пропорцию, находим: $x = \frac{1103 \cdot 15,00}{100} = 165,5 \text{ г}$.

Молярная масса H_2SO_4 равна 98,08 г/моль, молярная масса эквивалента $M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08/2 = 49,04 \text{ г/моль}$. Следовательно, молярная концентрация $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 165,5/98,08 = 1,69 \text{ моль/л}$; нормальная концентрация $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 165,5/49,04 = 3,38 \text{ моль/л}$.

Пример 4. Вычислить титр 0,1000 М раствора уксусной кислоты.

Решение

Титр показывает число граммов или миллиграммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

В 1000 мл 0,1000 М раствора уксусной кислоты содержится (0,1·60,05) г CH_3COOH , в 1 мл – в 1000 раз меньше:

$$T(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000} = \frac{0,1000 \cdot 60,05}{1000} = 0,006005 \text{ г/мл}$$

Пример 5. Вычислить массу навески карбоната калия, необходимую для приготовления 500,0 мл 0,3000 М раствора.

Решение

Молярная масса K_2CO_3 составляет 138,2 г/моль. Масса карбоната калия, необходимая для приготовления 1 л раствора:

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138,2 \cdot 0,30 = 41,5 \text{ г.}$$

Для приготовления 500,0 мл раствора требуется соли в 2 раза меньше, т.е. 20,75 г.

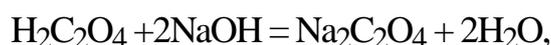
Пример 6. Навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,6000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора пошло 18,34 мл NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH, его титр и титр этого раствора по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Решение

В соответствии с принципом эквивалентности число молей эквивалента титранта равно числу молей эквивалента определяемого компонента, тогда:

$$n(\text{NaOH}) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \quad (a)$$

1 моль щавелевой кислоты содержит 2 иона водорода, вступающих в реакцию со щёлочью:



отсюда $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2}$ Из условий задачи следует, что:

$$n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(1)}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(2)}, \quad (б)$$

где $V(2)$ – объём мерной колбы, в которой растворена навеска щавелевой кислоты; $V(1)$ – объём аликвоты полученного раствора, отобранной пипеткой на титрование.

Количество вещества NaOH можно выразить через молярную концентрацию гидроксида натрия ($c(\text{NaOH})$):

$$n(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \quad (в)$$

Подставляя выражения (б) и (в) в уравнение (а), после несложных преобразований получаем:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 \cdot V(1)}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot V(2)}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,6000 \cdot 20,00 \cdot 1000}{63,033 \cdot 100 \cdot 18,34} = 0,1038 \text{ моль/л}$$

Зная молярную концентрацию раствора NaOH, можно рассчитать его титр $T(\text{NaOH})$ и титр раствора NaOH по щавелевой кислоте $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

по формулам:

$$T(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000}$$

$$T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{NaOH})}$$

где $M(\text{NaOH})$ и $M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – молярные массы эквивалента NaOH и щавелевой кислоты, соответственно:

$$T(\text{NaOH}) = \frac{0,1038 \cdot 39,997}{1000} = 0,004152 \text{ г/мл}$$

$$T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{0,004152 \cdot 45,017}{39,997} = 0,004673 \text{ г/мл.}$$

Пример 7. Какую навеску негашеной извести, содержащей 90% CaO и 10% индифферентных примесей, требуется взять для анализа, чтобы на нейтрализацию израсходовать 20,00 мл раствора HCl с титром по CaO, равным 0,0090 г/мл?)

Решение

Найдем число граммов CaO, которое реагирует с заданным объемом кислоты:

$$m(\text{CaO}) = T(\text{HCl}/\text{CaO}) \cdot V(\text{HCl}).$$

Тогда навеска негашеной извести определится как:

$$m = \frac{m(\text{CaO})}{90} \cdot 100 = \frac{T(\text{HCl}/\text{CaO}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 100}{90} = 90 \frac{0,0090 \cdot 20,00 \cdot 100}{90} = 0,2000 \text{ г}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. В 500,0 мл раствора содержится 2,6578 г Na_2CO_3 . Вычислить $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl})$ и нормальную концентрацию Na_2CO_3 при нейтрализации этого раствора: 1) до CO_2 ; 2) до NaHCO_3 . *Ответ:* $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0,005316$; 1) $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl})=0,003658$; $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0,1003$ н.; 2) 0,001829; 0,05016 н.
2. В воде растворили 28,00 г KOH и 40,20 г NaOH и разбавили водой до 1500,0 мл. Вычислить молярную концентрацию полученного раствора. *Ответ:* 1,003 М
3. К 550,0 мл 0,1925 М HCl прибавили 50,00 мл раствора HCl с титром 0,02370. Вычислить молярную концентрацию и титр полученного раствора. *Ответ:* 0,2307 М; 0,008412 г/мл
4. Какой объем воды надо добавить к 1,0 л 0,5300 М HCl, чтобы получить 0,5000 М раствор? *Ответ:* 60,0 мл
5. Какой объем 4 М HCl надо прибавить к 500,0 мл раствора HCl с титром по CaO 0,08400, чтобы получить раствор с титром по CaO 0,09000? *Ответ:* 135,0 мл.
6. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 9,3% ($\rho=1,05$ г/мл) потребуется для приготовления 40,00 мл 0,3500 М раствора H_2SO_4 ? *Ответ:* 14,05 мл
7. Какой объем раствора карбоната натрия с массовой долей 15% ($\rho=1,16$ г/мл) потребуется для приготовления 120,0 мл 0,4500 М раствора Na_2CO_3 ? *Ответ:* 32,90 мл
8. Какой объем раствора соляной кислоты ($\rho=1,19$ г/мл) необходим для приготовления 1 л 0,1000 М раствора? *Ответ:* 8,00 мл

9. Какой объем раствора серной кислоты ($\rho=1,84\text{г/мл}$) требуется для приготовления 2,5 л 0,2000 н. раствора? *Ответ:* 14,00 мл
10. Вычислить концентрации в соответствии с данными таблицы:

№ п/п	Дано	Вычислить
1.	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,02446$	$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$
2.	$T(\text{NaOH})=0,004020$	$c(\text{NaOH})$
3.	$T(\text{HCl/KOH})=0,01353$	$c(\text{HCl})$
4.	$T(\text{NaOH/HCl})=0,002914$	$c(\text{NaOH})$
5.	$T(\text{NaOH/SO}_3)=0,02174$	$c(\text{NaOH})$
6.	$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0,1008$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
7.	$c(\text{NaOH})=0,09981$	$T(\text{NaOH})$
8.	$c(\text{HCl})=0,09798$	$T(\text{HCl/K}_2\text{O})$
9.	$c(\text{NaOH})=0,1021$	$T(\text{NaOH/SO}_3)$
10.	$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0,09812$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$
11.	$T(\text{HCl})=0,03798$	$T(\text{HCl/K}_2\text{O})$
12.	$T(\text{KOH})=0,005727$	$T(\text{KOH/H}_2\text{SO}_4)$
13.	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH})=0,005643$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
14.	$T(\text{NaOH/HCl})=0,003645$	$T(\text{NaOH})$
15.	$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0,01$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
16.	$c(\text{KOH})=0,05$	$T(\text{KOH})$
17.	$c(\text{HCl})=0,1046$	$T(\text{HCl}), T(\text{HCl/CaO})$
18.	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,004852$	$C(\text{H}_2\text{SO}_4), c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4), T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$

Ответ: 1) 0,4988 н.; 2) 0,1005 М; 3) 0,2412 М; 4) 0,1039 М; 5) 0,5431 М; 6) 0,004943 г/мл; 7) 0,00399 г/мл; 8) 0,004615 г/мл; 9) 0,004087 г/мл; 10) 0,002751 г/мл; 11) 0,04906 г/мл; 12) 0,005005 г/мл; 13) 0,004932 г/мл; 14) 0,003999 г/мл; 15) 0,0004474 г/мл; 16) 0,002398 г/мл; 17) 0,003814 г/мл; 0,002933 г/мл; 18) 0,04947 М; 0,09895 н.; 0,002774 г/мл

11. Для приготовления 500 мл раствора было взято 20,00 мл соляной кислоты ($\rho=1,19$ г/мл). Вычислить молярную концентрацию полученного раствора. *Ответ:* 0,5000 М
12. Какая масса щелочи, содержащей 98% NaOH и 2% индифферентных примесей, необходима для приготовления 200,0 мл 0,1000 М раствора? *Ответ:* 0,8163 г

13. Из навески гидроксида натрия массой 8,5000 г, содержащего, кроме NaOH, 4% Na₂CO₃ и 8% H₂O, приготовили 1,0 л раствора. Определить молярную концентрацию эквивалента полученного раствора, если Na₂CO₃ нейтрализуется до H₂CO₃. *Ответ:* 0,1934 н.
14. Вычислить молярную концентрацию и титр раствора HCl, если на титрование 0,4217 г буры израсходовали 17,50 мл этой кислоты. *Ответ:* 0,1264 М; 0,00461 г/мл
15. Навеску H₂C₂O₄·2H₂O массой 0,6000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH и его титр по H₂C₂O₄. *Ответ:* 0,1038 М; 0,004673 г/мл
16. Вычислить молярную концентрацию раствора NaOH, T(NaOH) и T(NaOH/HCl), если на титрование 20,00 мл его израсходовали 19,20 мл 0,1000 М раствора HCl, приготовленного из фиксаля. *Ответ:* 0,096 М; 0,00384 г/мл; 0,0035 г/мл
17. Навеску щелочи массой 0,5341 г, содержащую 92% NaOH и 8% индифферентных примесей, растворили и довели до метки в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Определить молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты, T(HCl) и T(HCl/NaOH), если на титрование 15,00 мл раствора NaOH израсходовали 19,50 мл кислоты. *Ответ:* 0,0945 М; 0,00345 г/мл; 0,003781 г/мл
18. Определить молярную концентрацию раствора KOH, если на титрование 15,00 мл его раствора израсходовали 18,70 мл раствора HCl с T(HCl)=0,00286. *Ответ:* 0,0979 М
19. До какого объема нужно довести раствор, в котором содержится 1,532 г NaOH, чтобы на титрование его аликвоты в 20,00 мл израсходовать 14,70 мл HCl (T(HCl)=0,00380)? *Ответ:* 500,0 мл
20. Какая масса Na₂CO₃ содержится в растворе, если на нейтрализацию до NaHCO₃ израсходовали 21,40 мл HCl [T(HCl)=0,002789]? *Ответ:* 0,1735 г
21. Какую массу безводной Na₂CO₃ нужно взять, чтобы на ее титрование израсходовать 20,00 мл 0,1000 М H₂SO₄? *Ответ:* 0,21 г
22. Какую массу щавелевой кислоты H₂C₂O₄·2H₂O нужно взять, чтобы на титрование израсходовать 20,00 мл 0,100 М NaOH? *Ответ:* 0,13 г
23. Какую массу NaOH нужно взять, чтобы на титрование израсходовать 22,00 мл раствора HCl с T(HCl/Na₂O)=0,003514.? *Ответ:* 0,09978 г
24. Какую массу раствора фосфорной кислоты (ρ=1,68г/мл) необходимо перенести в колбу вместимостью 250,0 мл, чтобы на титрование 20,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовать 18,00 мл 0,1000 М NaOH ? *Ответ:* 2,6 г
25. После сжигания навески колчедана массой 0,1400 г выделившийся сернистый газ поглотили раствором H₂O₂; на титрование образовавшейся серной кислоты с феноловым красным израсходовали 24,86 мл

0,1500 М NaOH. Вычислить массовую долю (%) серы в колчедане.
Ответ: 42,7%

26. На нейтрализацию 0,1000 г смеси, состоящей из карбонатов калия и натрия, израсходовали 22,00 мл раствора HCl. Вычислить молярную концентрацию кислоты, если содержание Na₂CO₃ в смеси 37,00 %.
Ответ: 0,0732 М.

6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Решение типовых задач

Пример 1. Определить заряд комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^X$, в котором железо проявляет степень окисления +3.

Решение

Заряд иона железа равен (+3) (Fe^{3+}), одного иона синильной кислоты (-1) (CN^-), заряд шести таких ионов – 6. Алгебраическая сумма зарядов будет равна: (+3) + (-6) = -3.

Это и есть заряд комплексного иона: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Пример 2. Какую степень окисления имеет кобальт в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$?

Решение

Обозначим степень окисления кобальта через x . Ион NO_2^- имеет заряд (-1).

Тогда имеем

$$x + (-1 \cdot 6) = -3, \text{ откуда } x = +3.$$

Следовательно, степень окисления кобальта в данном комплексном ионе равна +3.

Пример 3. Какую степень окисления имеет ртуть в комплексном ионе $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Решение

Так как, частицы NH_3 нейтральны и их заряд равен нулю, заряд иона ртути равен заряду всего комплексного иона, т.е. +2.

Пример 4. Определить равновесную концентрацию ионов Hg^{2+} и Cl^- в 0,1 М растворе комплексного соединения $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$.

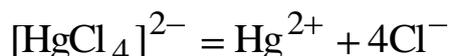
Решение

Диссоциация комплексного соединения протекает по стадиям. Прежде всего будет протекать диссоциация на внутреннюю и внешнюю сферу по типу сильного электролита:



Учитывая, что концентрация раствора невелика, а в случае полной диссоциации, можно считать, что общая концентрация иона $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ также равна 0,1 М.

Диссоциация комплексного иона $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ протекает по ступеням, и суммарное уравнение можно представить:



Используя ЗДМ, записываем выражение константы устойчивости данного комплексного иона:

$$\beta = \frac{[\text{HgCl}_4]^{2-}}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^4} = 1,67 \cdot 10^{16}$$

Обозначим $[\text{Hg}^{2+}]$ через x . Тогда $[\text{Cl}^-] = 4x$, а концентрация $[\text{HgCl}_4]^{2-} = 0,1$ М.

Подставляем все эти значения в выражение для константы устойчивости и находим x .

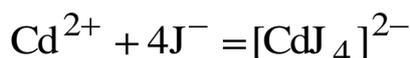
$$\frac{0,1}{x \cdot (4x)^4} = 1,67 \cdot 10^{16}; \quad 256 \cdot x^5 = 6 \cdot 10^{-18}; \quad x = \sqrt[5]{\frac{6 \cdot 10^{-18}}{256}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Следовательно, концентрация ионов Hg^{2+} равна $1,2 \cdot 10^{-4}$ М, а концентрация ионов Cl^- в 4 раза больше – $4,8 \cdot 10^{-4}$ М.

Пример 5. Вычислить равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} в растворе, 1 л которого содержит 0,1000 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 2 М КJ.

Решение

В указанных условиях протекает взаимодействие между солями с образованием комплексного соединения:



Учитывая, что лиганд присутствует в растворе в большом избытке, можно считать, что практически весь ион Cd^{2+} связывается в комплексный ион $[\text{CdJ}_4]^{2-}$, который характеризуется константой устойчивости:

$$\beta([\text{CdJ}_4]^{2-}) = \frac{[\text{CdJ}_4]^{2-}}{[\text{Cd}^{2+}][\text{J}^-]^4} = 1,26 \cdot 10^6$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большой величине константы устойчивости можно принять, что равновесная концентрация комплексного иона равна исходной концентрации ионов Cd^{2+} :

$$[\text{CdJ}_4]^{2-} = c(\text{Cd}^{2+}) = 0,1 \text{ M.}$$

На образование комплексного иона, согласно уравнению реакции, лиганда расходуется в 4 раза больше, чем комплексообразователя. Тогда концентрация свободных ионов иода в растворе равна:

$$[\text{J}^-] = c(\text{J}^-) - 4c(\text{Cd}^{2+}) = 2 - 4 \cdot 0,1 \text{ M.}$$

Исходя из константы устойчивости комплексного иона, вычисляем равновесную концентрацию ионов кадмия:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{CdJ}_4]^{2-}}{\beta([\text{CdJ}_4]^{2-})[\text{J}^-]^4} = \frac{0,1}{1,26 \cdot 10^6 \cdot (1,6)^4} = 1,21 \cdot 10^{-8} \text{ M.}$$

Следовательно, концентрация, ионов Cd^{2+} в указанном растворе равна $1,21 \cdot 10^{-8} \text{ M}$.

Задачи для самостоятельного решения

- Какой заряд имеют комплексные ионы: $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^x$, $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^x$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^x$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^x$?
- Какой, заряд имеют комплексные ионы: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^x$, $[\text{AgCl}_2]^x$, $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^x$?
- Какой заряд имеют комплексообразователи в комплексных соединениях: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, $\text{H}_2[\text{HgJ}_4]$?
- Какой заряд имеют комплексообразователи в комплексных соединениях: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$?
- Назовите ионы-комплексообразователи в следующих соединениях: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Определите их степень окисления.
- Вычислить концентрацию иона комплексообразователя и лиганда в 1,000 М растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. *Ответ:* $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
- Где при одинаковых концентрациях и объемах больше ионов серебра - в растворе $\text{K}[\text{AgCl}_2]$ или в растворе $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$? Во сколько раз? Объяснить почему?
Ответ: В $\text{K}[\text{AgCl}_2]$ больше в $8,65 \cdot 10^4$ раз
- Вычислить концентрацию ионов ртути в растворе, содержащем 0,0100 М нитрата ртути и 0,0800 М иодида калия. *Ответ:* $5,78 \cdot 10^{-27} \text{ M}$

9. К 0,2000 М раствору сульфата никеля добавили равный объем 2М NH₃. Вычислить концентрацию иона никеля, если считать, что в растворе образуются комплексные ионы [Ni(NH₃)₄]²⁺. *Ответ:* 6,62·10⁻⁸ М
10. В 0,6000 М K₂[Cu(CN)₄] ввели цианид-ион так, что его концентрация в растворе получилась 0,0050 М. Определить концентрацию Cu²⁺ в растворе. *Ответ:* 1,2·10⁻²² М
11. К 1 мл раствора, содержащего 5 мг Cd²⁺, добавили 1,00 мл 1,0000 М раствора KCN. Вычислить равновесные концентрации ионов Cd²⁺, CN⁻ и [Cd(CN)₄]²⁻ в растворе. *Ответ:* 5,98·10⁻¹⁸ М; 0,41 М; 2,22·10⁻² М
12. К раствору, содержащему 25,96 г/л CoCl₂, добавили равный объем раствора аммиака с концентрацией 2,8 М. Вычислить концентрацию свободных ионов Co²⁺, если считать, что в растворе образуются ионы [Co(NH₃)₄]²⁺. *Ответ:* 8,51·10⁻⁷ М
13. Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,1000 М растворе [Ag(NH₃)₂]Cl. *Ответ:* 1,19·10⁻³ М
14. Вычислить концентрацию ионов комплексообразователя и лигандов в 1,0000 М растворе K₃[Fe(CN)₆]. *Ответ:* 1,47·10⁻⁷ М; 8,82·10⁻⁷ М
15. В 10,00 мл воды растворили 0,3684 г K₄[Fe(CN)₆]. Чему равна концентрация Fe²⁺ в растворе? *Ответ:* 5,78·10⁻⁵ М
16. Навеску 5,315 мг AgCl обработали 1,00 мл 6,000 М раствора NH₃, при этом осадок растворился полностью вследствие перехода в комплексное соединение. Вычислить равновесные концентрации Ag⁺, NH₃ и [Ag(NH₃)₂]⁺. *Ответ:* 6,07·10⁻¹¹ М; 5,63 М; 3,71·10⁻² М
17. Где больше концентрация ионов серебра: а) в растворе, содержащем 1,000 М AgNO₃ и 2,000 М KCN, или б) в растворе, содержащем 0,100 М AgNO₃ и 1 М NH₃? Ответ поясните. *Ответ:* а) 1,52·10⁻⁷ М; б) 8,98·10⁻⁹ М
18. В 1 л раствора содержится 0,1000 М CuSO₄ и 2,400 М NH₃. Вычислить концентрацию свободных ионов Cu²⁺, если считать, что образуются комплексные ионы [Cu(NH₃)₄]²⁺. *Ответ:* 5,83·10⁻¹⁵ М

7. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Решение типовых задач

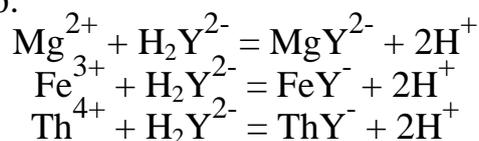
Пример 1. В 500,0 мл раствора содержится 2,0388 г двуводного кристаллогидрата комплексона III. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр этого раствора.

Решение

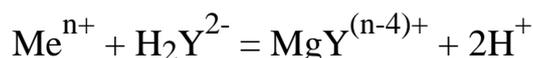
Брутто-формула двуводного кристаллогидрата комплексона III



Независимо от степени окисления металла реакция с комплексоном III протекает между одним ионом – комплексообразователем и одним анионом лиганда, например:



В общем виде:



Поэтому молярные массы эквивалентов комплексона III и определяемых ионов равны соответственно их молярным массам.

Молярная концентрация эквивалента комплексона III:

$$c(1/1 \text{ ЭДТА}) = m(\text{ЭДТА}) \cdot 1000/V(\text{ЭДТА}) \cdot M(1/1 \text{ ЭДТА}),$$

$$c(1/1 \text{ ЭДТА}) = \frac{2,0388 \cdot 1000}{500,0 \cdot 372,2} = 0,01095 \text{ моль/л}$$

При расчете титра раствора ЭДТА не учитывают кристаллизационную воду:

$$T(\text{ЭДТА}) = c(1/1 \text{ ЭДТА}) \cdot M(1/1 \text{ ЭДТА})/1000;$$

$$T = 0,01095 \cdot 336,2/1000 = 0,03681 \text{ г/мл.}$$

Пример 2. Вычислить массу навески препаратов а) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; б) $CaCO_3$; в) $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, необходимую для приготовления 250,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л.

Решение

Независимо от степени окисления металла в реакции с комплексоном III факторы эквивалентности 1/1. Массы навесок:

$$\begin{aligned} \text{а) } m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) &= M(1/1 MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot c(1/1 Mg^{2+}) \cdot V/1000 = \\ &= 246,5 \cdot 250,0 \cdot 0,05000/1000 = 3,0813 \text{ г.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{б) } m(CaCO_3) &= M(1/1 CaCO_3) \cdot c(Ca^{2+}) \cdot V/1000 = 100,0 \cdot 0,2500 \cdot 0,05000 = \\ &= 1,2500 \text{ г.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{в) } m(FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) &= M(1/1 FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) \cdot c(1/1 Fe^{3+}) \cdot V/1000 = \\ &= 386,0 \cdot 0,2500 \cdot 0,05000 = 4,8250 \text{ г.} \end{aligned}$$

Пример 3. Какую массу металлического цинка следует взять для приготовления 100,0 мл раствора сульфата цинка, чтобы на титрование 20,00 мл его расходовалось 20,00 мл 0,0100 М раствора ЭДТА?

Решение

Количество $n(\text{ЭДТА})$, затраченное на титрование Zn^{2+} , равно $n(\text{Zn}^{2+})$:
 $n(\text{ЭДТА}) = n(\text{Zn}^{2+})$;

$$n(\text{ЭДТА}) = \frac{c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})}{1000}$$

Следовательно, с учётом разбавления масса цинка равна:

$$m(\text{Zn}) = \frac{c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})}{1000} M(\text{Zn}) \frac{V_{\text{к.}}}{V_{\text{ал.}}}$$

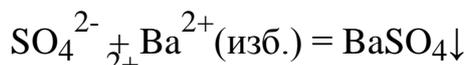
Подставляя в уравнение результаты титрования, получаем:

$$m(\text{Zn}) = \frac{0,01 \cdot 20,00}{1000} 65,37 \frac{100}{20,00} = 0,06537 \text{ г.}$$

Пример 4. Для определения содержания сульфат-ионов в воде минерального источника к 150,0 мл её прибавили 25,00 мл 0,0112 М BaCl_2 . Не фильтруя осадок BaSO_4 , добавили к смеси аммонийный буфер, содержащий комплексонат магния. Полученный раствор оттитровали 14,00 мл 0,0124 М ЭДТА. Вычислить концентрацию сульфат-ионов (мг/л).

Решение

При добавлении BaCl_2 к воде, содержащей сульфат-ионы, выпадает осадок BaSO_4 :



В растворе остаются ионы Ba^{2+} , не вступившие в реакцию с SO_4^{2-} . Остаток BaCl_2 оттитровывают раствором ЭДТА:



Число моль-эквивалентов сульфат-ионов равно:

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{Ba}^{2+}) - n(\text{ЭДТА}).$$

Отсюда

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \left(\frac{c(\text{BaCl}_2) \cdot V(\text{BaCl}_2) - c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} \right) \cdot M(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \frac{1000}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000 \text{ мг/л}$$

Подставляя численные значения, получаем:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \left(\frac{0,01115 \cdot 25,00 - 0,01242 \cdot 14,00}{1000} \right) \cdot 96,062 \cdot \frac{1000}{150,0} \cdot 1000 = 67,16 \text{ мг/л}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Какую массу металлического цинка необходимо растворить в H_2SO_4 для приготовления 100,0 мл 0,0100 М раствора ZnSO_4 ? *Ответ:* 65,39 г
2. 10,00 мл 0,1000 М ZnSO_4 поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и довели раствор до метки водой. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 20,80 мл ЭДТА. Рассчитать молярную концентрацию ЭДТА. *Ответ:* 0,0096 М.
3. На титрование 0,1035 г CaCO_3 израсходовали 20,15 мл раствора ЭДТА. Рассчитать молярную концентрацию ЭДТА и титр ЭДТА по CaO . *Ответ:* 0,0098 М; 0,000549 г/мл
4. Навеску руды массой 0,9000 г оттитровали 19,50 мл 0,1015 М раствором ЭДТА. Вычислить массовую долю (%) цинка в руде. *Ответ:* 14,38%
5. Рассчитать массу NiCl_2 в растворе, на титрование которой затратили 20,45 мл 0,05115 М ЭДТА. *Ответ:* 0,1356 г
6. На титрование 20,00 мл раствора NiCl_2 израсходовано 21,22 мл 0,01065 М ЭДТА. Вычислить концентрацию NiCl_2 в растворе (г/л). *Ответ:* 1,465 г/л
7. Для определения суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} 20,00 мл раствора оттитровали (в присутствии эриохром черного Т) 18,15 мл 0,01120 М ЭДТА. Для определения Ca^{2+} на титрование 20,00 мл раствора в присутствии мурексида израсходовали 12,00 мл 0,01120 М ЭДТА. Рассчитать концентрацию Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе (г/л). *Ответ:* 0,2688 г/л; 0,08369 г/л
8. Рассчитать концентрацию магния в воде (ммоль/л), если на титрование 100,0 мл воды при pH 9,7 в присутствии эриохром черного Т израсходовали 19,20 мл 0,01012 М ЭДТА. *Ответ:* 1,943 ммоль/л
9. Навеску образца, содержащего Fe^{3+} , массой 3,0340 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Аликвоту полученного раствора 20,00 мл оттитровали 7,06 мл 0,0500 М раствора комплексона III. Определить массовую долю железа (III) (%) в образце. *Ответ:* 3,25 %
10. К 10,00 мл раствора, содержащего Al^{3+} , добавили 25,00 мл 0,01025 М раствора ЭДТА, избыток ЭДТА оттитровали 12,10 мл 0,0100 М раствора CuSO_4 в присутствии индикатора пиридилазонафтола. Рассчитать массу алюминия в 1 л раствора. *Ответ:* 0,3650 г/л
11. Вычислить массу алюминия в растворе, если к раствору добавили 20,00 мл 0,0452 М раствора ЭДТА и на титрование избытка ЭДТА израсходовали 6,05 мл 0,0495 М раствора ZnSO_4 . *Ответ:* 16,31 мг
12. Навеску силиката массой 1,022 г растворили, добавили 25,00 мл 0,2151 М раствора комплексона III, оттитровали избыток последнего 9,85 мл 0,1015 М раствором ZnSO_4 . Вычислить массовую долю (%) Al_2O_3 в силикате. *Ответ:* 21,85 %

13. Для определения содержания сульфат-ионов в воде минерального источника к 150,0 мл ее прибавили 25,00 мл 0,01115 М раствора BaCl₂. Избыток BaCl₂ оттитровали 14,00 мл 0,01242 М раствором ЭДТА. Вычислить концентрацию (мг/л) сульфат-ионов. *Ответ:* 67,12 мг/л

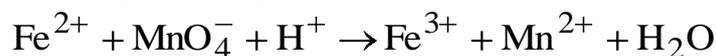
8. РАВНОВЕСИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Решение типовых задач

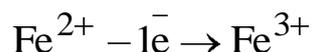
Пример 1. Составить уравнение реакции окисления Fe²⁺ до Fe³⁺ действием перманганат-ионов в кислой среде.

Решение

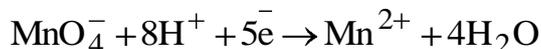
Составим общую ионную схему данной реакции:



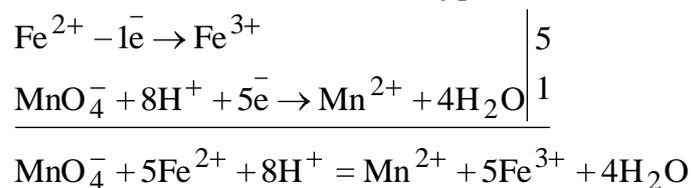
Восстановитель - ионы Fe²⁺, окисляющиеся до Fe³⁺. Составим электронно-ионное уравнение для процесса окисления восстановителя:



Окислитель - ионы MnO₄⁻, восстанавливающиеся до ионов Mn²⁺. Реакция протекает в кислой среде, что схематически можно представить:



Суммируем частные электронно-ионные уравнения окисления и восстановления, найдем наименьшее кратное для числа отдаваемых и принимаемых электронов и выводим полное ионное уравнение данной реакции:



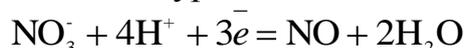
Представим молекулярное уравнение данной реакции:



Пример 2. Исходя из величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определить, можно ли ион Cr³⁺ окислить в ион Cr₂O₇²⁻ действуя ионом NO₃⁻, чтобы последний перешел в NO.

Решение

Находим по таблице (см. приложения) величину E° процесса восстановления NO₃⁻ в NO, протекающего по уравнению:



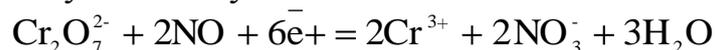
$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ В}$$

Аналогично для процесса окисления Cr^{3+} в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



$$\text{находим } E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1,33 \text{ В}$$

Следовательно, ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ является более сильным окислителем, чем ион NO_3^- . Азотная кислота Cr^{3+} не окисляет, а двухромовая кислота окисляет оксид азота в азотную кислоту по схеме:

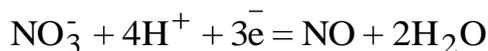


Пример 3. Определить направление реакции между сульфидом свинца и разбавленной азотной кислотой при стандартных условиях.

Решение

Когда речь идет о «стандартных условиях», это значит, что нужно использовать значения E^0 (см. приложение).

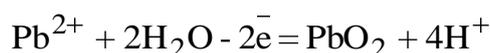
Окислителем в данном примере является азотная кислота. Её восстановление в оксид азота может быть выражено схемой:



$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = + 0,96 \text{ В}$$

Восстановителями могут быть ионы Pb^{2+} и ионы S^{2-} .

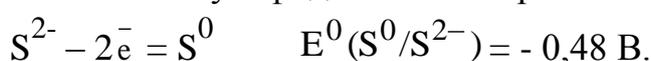
Для окисления ионов Pb^{2+} протекающего по уравнению:



и имеющего $E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = +1,45 \text{ В}$, нужен окислитель с потенциалом,

большим чем + 1,45 В, что гораздо выше потенциала системы NO_3^-/NO .

Окисление сульфид-иона S^{2-} отражается уравнением



Следовательно, азотная кислота легко окисляет ионы S^{2-} до S^0 .

Реакция выражается уравнением



Пример 4. Чему равен потенциал кадмиевого электрода, погруженного в 0,01 М раствор соли кадмия?

Решение

Для электродного процесса, протекающего в системе $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}^0$ находим $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0) = -0,40 \text{ В}$.

Уравнение Нернста для такой системы принимает вид

$$E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0) = E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0) + \frac{0,058}{2} \lg a(\text{Cd}^{2+})$$

Заменив активность ионов Cd^{2+} на их концентрацию, находим потенциал системы

$$E = -0,40 + \frac{0,058}{2} \lg 0,01 = -0,40 + 0,029(-2,0) = -0,46 \text{ В}.$$

Пример 5. Вычислить потенциал водородного электрода, погруженного в раствор ацетата натрия, в 1,0 л которого растворен 41,0 г этой соли.

Решение

Потенциал водородного электрода для процесса $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ с учетом того, что $E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$, определяется концентрацией водородных ионов в системе.

Концентрация ионов водорода в растворе ацетата натрия определяется гидролизом соли:



Концентрацию гидроксил-ионов вычисляем по формуле:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h c(\text{соли})} = \sqrt{\frac{K(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{соли})}{K(\text{CH}_3\text{COOH})}},$$

где K_h - константа гидролиза ацетата натрия;

$c(\text{соли})$ – молярная концентрация соли (М), которую находят следующим образом:

1 М содержит в 1 л 82 г соли,

x М содержит в 1 л 42 г соли, $\rightarrow x = 0,5$ моль;

$K(\text{H}_2\text{O})$, $K(\text{CH}_3\text{COOH})$ - константы диссоциации воды и образующейся в результате гидролиза кислоты соответственно.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,5}{1,74 \cdot 10^{-5}}} = 1,7 \cdot 10^{-5}.$$

Тогда из ионного произведения воды находим концентрацию ионов водорода

$$[\text{H}^+] = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

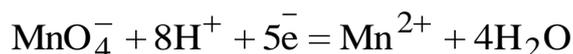
Подставляем найденную концентрацию ионов водорода в уравнение Нернста для водородной системы и вычисляем величину потенциала

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,058 \lg[\text{H}^+] = 0,058 \lg(5,9 \cdot 10^{-10}) = -0,54 \text{ В.}$$

Пример 6. Вычислить изменение потенциала пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при изменении рН от 1 до 3, когда отношение концентраций окисленной и восстановленной форм марганца равно единице.

Решение

По справочнику находим: $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В.}$



Записываем уравнение Нерста для данной системы

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Для рН = 1 имеем

$$E(1) = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg[\text{H}^+]^8 = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg(1 \cdot 10^{-1})^8 = 1,42 \text{ В.}$$

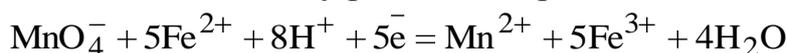
Для рН = 3 имеем

$$E(3) = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg(1 \cdot 10^{-3})^8 = 1,23 \text{ В;}$$

$$\Delta E = E(1) - E(3) = 1,42 - 1,23 = 0,19 \text{ В.}$$

Следовательно, при изменении рН от 1 до 3 потенциал системы изменяется на 0,19 В.

Пример 7. Рассчитайте константу равновесия реакции



Решение

Из таблицы стандартных потенциалов (приложение) находим, что $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В;}$ $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В.}$

Тогда уравнение для константы равновесия

$$\lg K_p = \frac{n(E^0(1) - E^0(2))}{0,058}$$

в случае указанной системы имеет вид:

$$\lg K_p = \frac{n(E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))}{0,058}$$

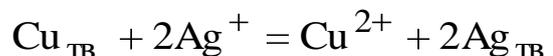
$$\lg K_p = \frac{5(1,51 - 0,77)}{0,058} = 62,7;$$

$$K_p = 10^{62,7} = 5 \cdot 10^{62}$$

Пример 8. Медную пластинку погрузили в 0,0500 М раствор $\text{Ag}(\text{NO}_3)$. Каков состав раствора при равновесии?

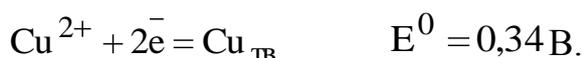
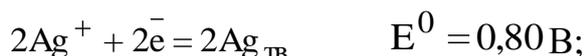
Решение

Составим уравнение реакции:



Рассчитаем константу равновесия данной реакции и используем её для определения состава раствора.

Из таблицы стандартных потенциалов находим:



По уравнению $\lg K_p = \frac{n(E^0(1) - E^0(2))}{0,058}$ вычисляем:

$$\lg K_p = \frac{2(E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}))}{0,058} = \frac{2(0,80 - 0,34)}{0,058} = 15,63;$$

$$\lg K_p = 15,63;$$

$$K_p = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 4,3 \cdot 10^{15}$$

Величина K_p показывает, что реакция между металлической медью и раствором $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ практически сдвинута вправо и в растворе выделились все ионы Cu^{2+} . Концентрация ионов меди будет равна:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{2}(c(\text{AgNO}_3) - [\text{Ag}^+]) = \frac{1}{2}(0,050 - [\text{Ag}^+]).$$

Равновесной концентрацией $[\text{Ag}^+]$ можно пренебречь, т.к. реакция прошла количественно, тогда $[\text{Cu}^{2+}] \approx 0,025 \text{ М}$.

Из константы равновесия находим равновесную концентрацию $[\text{Ag}^+]$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{K_p}} = \sqrt{\frac{0,025}{4,3 \cdot 10^{15}}} = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ М}.$$

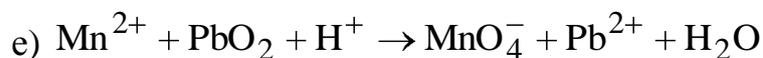
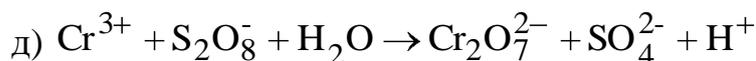
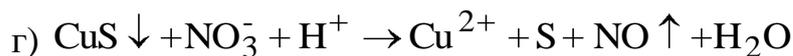
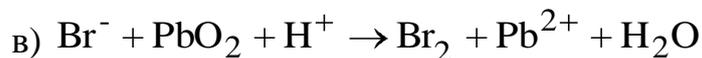
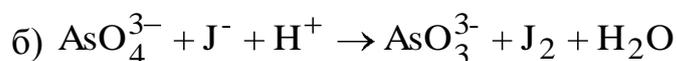
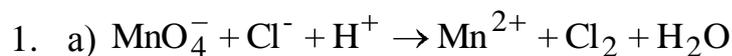
Следовательно, состав раствора при равновесии можно представить:

$$[\text{Ag}^+] = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ М};$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,026 \text{ М}.$$

Задачи для самостоятельного решения

Подберите коэффициенты для уравнений следующих окислительно-восстановительных реакций. Запишите их в молекулярном виде.



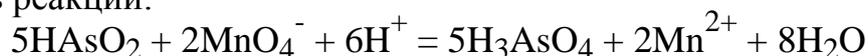
2. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, 100,0 мл которого содержит 5,000 г хлорида аммония. *Ответ:* -0,27 В
3. Рассчитать потенциал водородного электрода в растворе, 1,0 л которого содержит 0,1000 М Na_2CO_3 . *Ответ:* -0,68 В
4. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, 1,0 л которого содержит 0,5000 М CH_3COOH и 0,5 М $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. *Ответ:* - 0,28 В
5. Определить, в каком направлении будет протекать реакция $2\text{J}^- + 2\text{Fe}^{3+} = \text{J}_2 + \text{Fe}^{2+}$ при стандартных условиях.
6. Исходя из величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определить, в каком направлении будет протекать реакция, идущая по схеме $\text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2 = \text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3$
7. Исходя из величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, выяснить, можно ли окислить ион Cr^{3+} бромной водой в щелочной среде до иона CrO_4^{2-} .
8. Вычислить потенциал водородного электрода в 0,3000 М растворе HCOOH . *Ответ:* - 0,12 В
9. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, 1,0 л которого содержит 5,6100 г KOH . *Ответ:* - 0,75 В
10. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем $[\text{MnO}_4^-] = 1,0000 \text{ М}$; $[\text{Mn}^{2+}] = 1,0000 \text{ М}$; $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ М}$. *Ответ:* 1,42 В
11. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем 0,2000 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,3000 М $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,5000 М HNO_3 . *Ответ:* 1,29 В

12. Вычислить потенциал никелевого электрода, погруженного в раствор соли никеля, 1,0 л которого содержит 0,5400 М никеля. *Ответ:* 0,28 В
13. Вычислить потенциал ртутного электрода, опущенного в 0,05 %-ный раствор нитрата ртути. *Ответ:* 1,08 В

9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

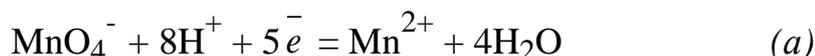
Решение типовых задач

Пример 1. Определить молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в реакции:

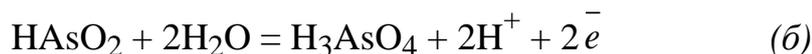


Решение

Запишем уравнения полуреакций, соответствующих превращениям окислителя:



и восстановителя:



Как можно видеть из уравнения (a), перманганат-ион восстанавливается до Mn^{2+} , принимая 5 электронов. Следовательно, одному электрону соответствует частица $1/5\text{MnO}_4^-$, т.е. $f_{\text{экв.}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5$. Молярная масса эквивалента окислителя равна:

$$M(1/5\text{MnO}_4^-) = \frac{M(\text{MnO}_4^-)}{5} = \frac{118,936}{5} = 23,787.$$

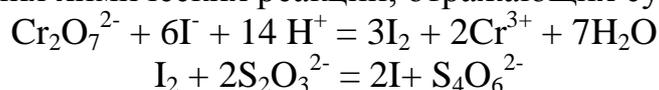
Аналогично, из уравнения (б) следует, что одному электрону соответствует частица $1/2\text{HAsO}_2$, т.е. $f_{\text{экв.}}(\text{HAsO}_2) = 1/2$. Молярная масса эквивалента восстановителя равна:

$$M(1/2\text{HAsO}_2) = \frac{M(\text{HAsO}_2)}{2} = \frac{107,928}{2} = 53,964$$

Пример 2. Навеску 0,2940 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование йода, выделенного из 25,00 мл раствора KI, израсходовали 20,00 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cr})$.

Решение

Запишем уравнения химических реакций, отражающих сущность метода:



В точке эквивалентности

$$n(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/2 \text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \quad (a)$$

Из условий задачи следует, что число моль эквивалента $K_2Cr_2O_7$ содержащееся в аликвоте анализируемого раствора, составит:

$$n(1/6K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7) \cdot V_a}{M(1/6K_2Cr_2O_7) \cdot V_K} \quad (б)$$

а количество вещества $Na_2S_2O_3$:

$$n(Na_2S_2O_3) = \frac{T(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{M(Na_2S_2O_3)} \quad (в)$$

где $M(1/6 K_2Cr_2O_7)$ и $M(Na_2S_2O_3)$ - молярные массы эквивалента дихромата калия и тиосульфата натрия, соответственно.

Подставляя выражения (б) и (в) в уравнение (а), после несложных преобразований получаем:

$$T(Na_2S_2O_3) = \frac{m(K_2Cr_2O_7) \cdot V_a \cdot M(Na_2S_2O_3)}{M(1/6K_2Cr_2O_7) \cdot V_K \cdot V(Na_2S_2O_3)}$$

$$T(Na_2S_2O_3) = \frac{0,2940 \cdot 25,00 \cdot 158,10}{49,03 \cdot 200,0 \cdot 20,00} = 0,005925 \text{ г/мл}$$

Зная титр раствора тиосульфата натрия, можно рассчитать титр раствора тиосульфата натрия по хрому:

$$T(Na_2S_2O_3/Cr) = \frac{T(Na_2S_2O_3) \cdot M(1/3Cr)}{M(Na_2S_2O_3)}$$

Подставляя численные значения, получаем:

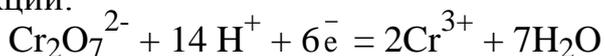
$$T(Na_2S_2O_3/Cr) = \frac{0,005925 \cdot 17,332}{158,10} = 0,0006495 \text{ г/мл.}$$

При титровании раствором тиосульфата ион $S_2O_3^{2-}$ окисляется до $S_4O_6^{2-}$

$$2 S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_4O_6^{2-}$$

Следовательно, на 1 ион $S_2O_3^{2-}$ расходуется 1 электрон, поэтому $f_{\text{ЭКВ}}(Na_2S_2O_3) = 1$.

Согласно полуреакции:

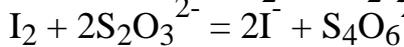
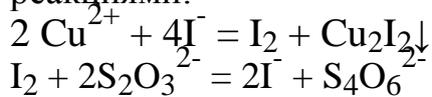


на 1 ион Cr^{3+} приходится 3 электрона, в связи с этим $f_{\text{ЭКВ}}(Cr^{3+}) = 1/3$.

Пример 3. Вычислить массовую долю (%) меди в руде, если из навески руды массой 0,6215 г медь перевели в раствор в виде Cu^{2+} и после добавления к этому раствору KI выделившийся иод оттитровали 18,23 мл раствора тиосульфата натрия с $T(Na_2S_2O_3) = 0,01545$.

Решение

Сущность иодометрического определения меди описывается следующими реакциями:



При титровании по методу замещения:

$n(\text{Cu}) = n(1/2 \text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ Составим расчётную формулу:

$$\omega(\text{Cu}, \%) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot M(\text{Cu}) \cdot \frac{100}{m_{\text{обр.}}},$$

где $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и $M(\text{Cu})$ - молярные массы эквивалента тиосульфата натрия и меди, соответственно; $m(\text{обр.})$ - масса образца руды.

Подставляя численные значения, получаем:

$$\omega(\text{Cu}, \%) = \frac{0,01545 \cdot 18,23}{158,10} \cdot 63,546 \cdot \frac{100}{0,6215} = 18,22$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Какую массу KMnO_4 надо взять для приготовления: 1) 500,0 мл 0,0500н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}}=1/5$); 2) 500,0 мл раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0,005932$; 3) 250,0 мл раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{CaO})=0,005246\text{г/мл}$? Во всех случаях предусматривается титрование в кислой среде. *Ответ:* 1) 0,7902 г; 2) 1,6786 г; 3) 1,4783 г
2. До какого объема следует разбавить 250,0 мл 0,1000н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}}=1/5$), чтобы получить: 1) раствор с $T(\text{KMnO}_4)=0,002634$; 2) раствор с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0,003990$? *Ответ:* 1) 625,1 мл; 2) 558,5 мл
3. Какую массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ необходимо взять для приготовления: 1) 2,0 л раствора с $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe})=0,002792$; 2) 500,0 мл раствора с $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{FeO})=0,007256$; 3) 250,0 мл 0,0500н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}}=1/6$)? *Ответ:* 1) 4,903 г; 2) 2,476 г; 3) 0,6129 г
4. Какой объем 0,05н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}}=1/5$) необходимо прибавить к 500 мл раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0,002800$, чтобы получить: 1) раствор с $T(\text{KMnO}_4)=0,004250$; 2) раствор с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0,004000$? *Ответ:* 1) 115,4 мл; 2) 25,07 мл
5. Какую массу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления: 1) 500,0 мл 0,0200 М раствора; 2) 200,0 мл раствора с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2)=0,006432$; 3) 250,0 мл раствора с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu})=0,001345$? *Ответ:* 1) 2,4818 г; 2) 2,5157 г; 3) 1,3132 г
6. На титрование 20,00 мл раствора щавелевой кислоты с $T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0,006900$ израсходовали 25,00 мл раствора KMnO_4 . Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 и его титр. *Ответ:* 0,0876; 0,002768 г/мл

7. На титрование 20,00 мл раствора FeSO_4 в сернокислой среде израсходовали 22,50 мл 0,1000н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}}=1/6$). Какой объем воды нужно добавить к 200,0 мл раствора сульфата железа, чтобы сделать раствор точно 0,0500н.? *Ответ:* 250,0 мл
8. Вычислить массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую следует перенести в мерную колбу вместимостью 500,0 мл, чтобы на титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовать 20,25 мл раствора KMnO_4 с концентрацией 3,280 г/л. *Ответ:* 2,649 г
9. Для определения $T(\text{KMnO}_4)$ использовали стандартный образец, содержащий 2,95% хрома. Рассчитать массу навески образца, чтобы на титрование полученного из нее раствора $\text{Cr}(\text{III})$ было затрачено 20,00 мл 0,02500н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}}=1/5$). *Ответ:* 0,3 г
10. Навеску стали массой 0,2548 г с содержанием марганца 1,09% растворили, окислили марганец до MnO_4^- и оттитровали 18,50 мл раствора Na_3AsO_3 . Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора Na_3AsO_3 и его титр по Mn . *Ответ:* 0,01366; 0,0001501 г/мл
11. Какую массу руды, содержащей около 60% Fe_2O_3 , следует взять на анализ, чтобы после соответствующей обработки на титрование полученной соли железа(II) израсходовать 20,00 мл 0,1000н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}}=1/5$)? *Ответ:* 0,27 г
12. Какая масса H_2O_2 содержится в пробе, если при титровании ее израсходовали 14,50 мл раствора перманганата калия с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0,08376$ г/мл? *Ответ:* 0,3699 г
13. Какую массу вещества, содержащего 0,3% серы, следует взять на анализ, чтобы на титрование полученного из нее H_2S потребовалось 10,00мл 0,0500н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}}=1/2$). *Ответ:* 2,672 г
14. К кислому раствору KI прибавили 20,00мл 0,1133н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}}=1/5$) и выделившийся иод оттитровали 25,90 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. *Ответ:* 0,08749 М
15. Вычислить молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, если 20,00 мл раствора дихромата калия с $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{Fe}) = 0,005584$ г/мл после добавления KI выделяют такое количество I_2 , которое оттитровывается 32,46 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. *Ответ:* 0,06161 М
16. К навеске $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой 0,1500 г добавили HCl и избыточное количество KI ; выделившийся йод оттитровали 21,65 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2)$. *Ответ:* 0,1413 моль/л; 0,01793 г/мл
17. Из технического сульфита натрия массой 0,5600 г приготовили 200,0 мл раствора. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 16,20 мл раствора йода с $T(\text{I}_2/ \text{As}_2\text{O}_3)=0,002473$ г/мл. Определить массовую долю (%) Na_2SO_3 в образце. *Ответ:* 91,15%

18. В 20,00 мл раствора FeCl_3 железо восстановили до Fe(II) с помощью SnCl_2 (избыток последнего удалили действием HgCl_2) и оттитровали 19,20 мл 0,1045н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}}=1/5$). Какая масса Fe содержалась в 100,0 мл исходного раствора? *Ответ:* 0,5603 г
19. Навеску пробы массой 0,2250 г, состоящей только из Fe и Fe_2O_3 , растворили, восстановили железо до Fe^{2+} и оттитровали 37,50 мл 0,09910н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}}=1/5$). Вычислить массовую долю (%) Fe и Fe_2O_3 в пробе. *Ответ:* 74,18% Fe , 25,82% Fe_2O_3
20. После растворения навески цемента массой 0,5020 г и отделения кремниевой кислоты железо восстановили до Fe(II) и оттитровали 15,41 мл раствора дихромата калия с $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0,000500$ г/мл. Вычислить массовую долю (%) Fe_2O_3 в цементе. *Ответ:* 2,5%
21. После растворения навески оксида железа массой 0,1000 г и восстановления железа до Fe(II) на титрование израсходовали 12,61 мл 0,09931н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}}=1/6$). Определить, какую формулу имел анализируемый оксид: FeO , Fe_2O_3 или Fe_3O_4 . *Ответ:* Fe_2O_3
22. Определить массовую долю (%) Sn в бронзе, если на титрование раствора, полученного из 0,9122 г бронзы, израсходовали 15,73 мл 0,0352 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}}=1/2$). *Ответ:* 3,61%
23. Серу из навески угля массой 0,1906 г превратили в SO_2 , который поглотили водой и оттитровали 20,45 мл 0,0209 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}}=1/2$). Вычислить массовую долю (%) серы в угле. *Ответ:* 3,59%
24. Из навески известняка массой 0,1862 г, растворенной в HCl , ионы Ca(II) осадили в виде $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Промытый осадок растворили в разбавленном растворе H_2SO_4 и образовавшуюся $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровали 22,15 мл раствора перманганата калия с $T(\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3)=0,005820$ г/мл. Вычислить массовую долю (%) CaCO_3 в известняке. *Ответ:* 69,23%

10. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ РАСТВОР-ОСАДОК

Решение типовых задач

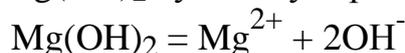
Пример 1. Вычислить произведение растворимости (K_s) гидроксида магния, если его растворимость составляет $3,1 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Решение

Растворимость Mg(OH)_2 в моль/л равна:

$$S = \frac{3,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}}{58,31 \text{ г/моль}} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

В насыщенном растворе Mg(OH)_2 существует равновесие:



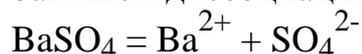
$$[\text{Mg}^{2+}] = S \quad [\text{OH}^-] = 2S$$

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 4 \cdot (5,3 \cdot 10^{-4})^3 = 6,4 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 2. Вычислить растворимость сульфата бария в чистой воде, если $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение

Запишем диссоциацию сульфата бария:



Произведение растворимости будет выглядеть так:

$$K_s(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2$$

Растворимость будет определяться выражением:

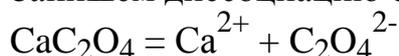
$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

Пример 3. Произведение растворимости оксалата кальция ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) составляет $2,0 \cdot 10^{-9}$. Сравните растворимость этой соли в чистой воде и в 0,1000 М растворе оксалата аммония.

Решение

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

Запишем диссоциацию оксалата кальция в воде:



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 K_s для $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

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

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

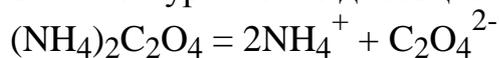
$$x = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = S.$$

Растворимость оксалата кальция составляет

$$S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 4,5 \cdot 10^{-5} \cdot 146 = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ г/л, где } 146 \text{ – молярная масса оксалата кальция.}$$

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

Запишем уравнение диссоциации оксалата аммония:



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 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

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

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

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

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

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

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

При $I = 0,3$ для двухзарядного иона коэффициенты активности находят согласно формуле:

$$\lg \gamma = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} = -0,71;$$

$$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,19.$$

Подставив соответствующие значения в выражение для $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$, получаем: $2,0 \cdot 10^{-9} = x \cdot 0,1 \cdot (0,19)^2$;

$$x = \frac{2,0 \cdot 10^{-9}}{0,1 \cdot (0,19)^2} = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

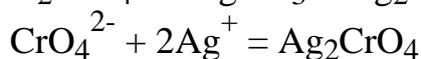
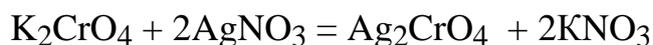
$$S(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 5,5 \cdot 10^{-7} \cdot 146 = 8,03 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$$

Таким образом, растворимость CaC_2O_4 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ меньше, чем в чистой воде, в $\frac{4,5 \cdot 10^{-5}}{5,5 \cdot 10^{-7}} = 82$ раза.

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

Решение

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



В момент равновесия:

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

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

Рассчитываем равновесную концентрацию хромат-иона с учетом разбавления:

$$\begin{aligned} [\text{CrO}_4^{2-}] &= [\text{K}_2\text{CrO}_4] = \frac{C(\text{K}_2\text{CrO}_4) \cdot V(\text{K}_2\text{CrO}_4)}{V(\text{K}_2\text{CrO}_4) + V(\text{AgNO}_3)} \\ [\text{CrO}_4^{2-}] &= \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot 30}{50} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Аналогично вычисляем равновесную концентрацию ионов серебра:

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

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

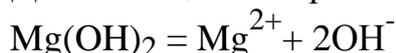
$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (8 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} = 1,22 \cdot 10^{-11}$$

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

Пример 5. Рассчитать pH начала осаждения гидроксида магния из 0,010 М раствора хлорида магния.

Решение

Для насыщенного раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2$ справедливо равновесие:



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

Принимаем коэффициенты активности ионов Mg^{2+} и OH^- равными 1, тогда:

$$K_S^T(\text{Mg}(\text{OH})_2) = K_S^C(\text{Mg}(\text{OH})_2)$$

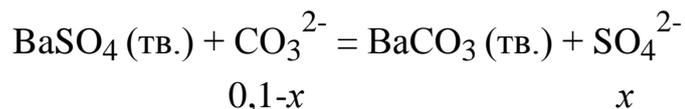
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_S^T(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,6 = 10,4.$$

Пример 6. 1,20 г BaSO_4 встряхивают с 100,0 мл 0,1000 М раствора Na_2CO_3 до достижения равновесия. Какая часть BaSO_4 превратится в BaCO_3 ?

Решение

Переход BaSO_4 в BaCO_3 происходит в соответствии с уравнением реакции:



Напишем выражение для константы равновесия этой реакции и найдем ее численное значение:

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ba}^{2+}]} = \frac{K_S(\text{BaSO}_4)}{K_S(\text{BaCO}_3)} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{5,1 \cdot 10^{-9}} = 2,2 \cdot 10^{-2}$$

Пусть в BaCO_3 превратилось x моль/л BaSO_4 , следовательно, образовалось x моль/л SO_4^{2-} и в растворе осталось $0,1-x$ моль/л CO_3^{2-} . Тогда:

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

Отсюда $x = 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Количество BaSO_4 , который будет превращен в BaCO_3 действием 100 мл раствора Na_2CO_3 , равно:

$$\frac{2,1 \cdot 10^{-3} \cdot 233,4 \cdot 100}{1000} = 0,495 \text{ г.}$$

Это составляет $0,495 \cdot 100 / 1,20 = 41,2\%$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить произведение растворимости:

- а) карбоната кальция, если растворимость его 0,0130 г/л;
- б) сульфата свинца, если в 250,0 мл воды растворяется $3,5 \cdot 10^{-5}$ моль PbSO_4 ;
- в) хромата серебра, если в 200,0 мл воды растворяется $5,2 \cdot 10^{-3}$ г Ag_2CrO_4 ;
- г) фторида магния, если в 500,0 мл воды растворяется 0,0430 г MgF_2 ;
- д) иодата церия, если растворимость $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ составляет $1,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
- е) PbClF_3 , если в 250,0 мл воды растворяется $3,52 \cdot 10^{-4}$ моль этой соли;
- ж) гидроксида кадмия, если растворимость $\text{Cd}(\text{OH})_2$ составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ г/л;
- з) магний-аммоний фосфата (MgNH_4PO_4), если в 100,0 мл воды растворяется $8,6 \cdot 10^{-4}$ г этой соли.

Ответ: а) $1,7 \cdot 10^{-8}$; б) $2,0 \cdot 10^{-8}$; в) $2,0 \cdot 10^{-12}$; г) $1,1 \cdot 10^{-8}$; д) $3,2 \cdot 10^{-10}$; е) $2,8 \cdot 10^{-9}$; ж) $2,0 \cdot 10^{-14}$; з) $2,5 \cdot 10^{-13}$.

2. Вычислить растворимость солей в чистой воде (г/100 мл) по данным K_s (см. приложение): 1) AgCl ; 2) Ag_2SO_4 ; 3) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 4) Hg_2Br_2 ; 5) $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$; 6) $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. *Ответ:* 1) $1,3 \cdot 10^{-5}$; 2) $1,6 \cdot 10^{-2}$; 3) $1,6 \cdot 10^{-4}$; 4) $2,4 \cdot 10^{-8}$; 5) $3,3 \cdot 10^{-3}$; 6) $1,5 \cdot 10^{-9}$.
3. Вычислить растворимость солей в чистой воде (г/100 мл) по данным K_s (см. приложение): 1) BaSO_4 ; 2) CaF_2 ; 3) Ag_3PO_4 ; 4) $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 5) K_2PtCl_6 ; 6) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Ответ:* 1) $2,4 \cdot 10^{-4}$; 2) $1,7 \cdot 10^{-3}$; 3) $2 \cdot 10^{-4}$; 4) $2,1 \cdot 10^{-9}$; 5) 0,34; 6) $2,2 \cdot 10^{-5}$.
4. Какая из двух солей лучше растворима в воде и во сколько раз? Ответ поясните: 1) SrCO_3 или PbCO_3 ; 2) PbI_2 или BaCO_3 ; 3) AgCl или Ag_2CrO_4 ; 4) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или BiPO_4 ; 5) Hg_2Cl_2 или MgNH_4PO_4 ; 6) $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ или $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$?
Ответ: 1) SrCO_3 в 33 раза; 2) PbI_2 в 9,1 раза; 3) Ag_2CrO_4 в 5 раз; 4) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в $2 \cdot 10^5$ раз; 5) MgNH_4PO_4 в 91 раз; 6) $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ в 1,8 раз.
5. К 150 мл раствора, содержащего 0,50 г Na_2SO_4 , добавили 50 мл раствора, содержащего 1,00 г BaCl_2 . Рассчитайте массу (мг) неосажденного иона Ba^{2+} . *Ответ:* $3,3 \cdot 10^{-4}$ мг.
6. Будет ли выпадать осадок при сливании равных объемов 0,01 М растворов CaCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$? Ответ пояснить. *Ответ:* Ионное произведение (ИП) = $7,5 \cdot 10^{-6}$. Осадок выпадает.
7. Чему равна масса осадка (если он образуется), получающегося при смешении: 1) 20 мл $5,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора KIO_3 и 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 2) 1,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора NaCl и 1,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора TlNO_3 ; 3) 40,7 мг твердого KF с 50 мл $7,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора CaCl_2 ? Ответ поясните. *Ответ:* 1) 27,3 мг; 2) осадок не выпадает; 3) 26,5 мг.
8. Вычислить растворимость PbSO_4 (моль/л): а) в чистой воде; б) в 0,0010 М растворе Na_2SO_4 ; в) в 0,0500 М растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; г) в 0,0100 М растворе NaNO_3 . *Ответ:* а) $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; б) $2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в) $1,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л; г) $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
9. Какая концентрация гидроксид-иона необходима для начала осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из 0,0100 М раствора MgSO_4 ? *Ответ:* $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
10. Рассчитать pH начала осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из 0,0100 М раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. *Ответ:* 4,0

11. При каком рН начнется выпадение осадка $\text{Cd}(\text{OH})_2$ из 0,1000 М раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$? При каком рН оно будет полным? *Ответ:* 7,4; 9,9.
12. При какой концентрации ионов марганца начнется образование осадка $\text{Mn}(\text{OH})_2$ из раствора, имеющего рН 8,50? *Ответ:* 0,044 моль/л.
13. Какова концентрация ионов Mg^{2+} в растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если его рН=11,00? *Ответ:* $6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
14. Появится ли осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если 75,0 мг MgCl_2 растворить в растворе, полученном при разбавлении 10,00 мл 0,1000 М раствора NaOH до 1,0 л? *Ответ:* ИП = $7,9 \cdot 10^{-10}$. Осадок образуется.
15. Вычислить растворимость AgCl в 1,0 л 0,1000 М растворе NH_3 .
Ответ: $5,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
16. Сколько мг AgBr растворится в 100,0 мл 1 М раствора NH_3 ?
Ответ: 56,84 мг.
17. Сколько миллилитров 25%-ного раствора NH_3 нужно для растворения 0,1 г AgCl ? *Ответ:* 0,99 мл.
18. Сколько миллилитров 1,500 М раствора K_2CrO_4 потребуется для полного превращения 1,1500 г BaSO_4 в BaCrO_4 ? *Ответ:* 6,90 мл.
19. Сколько миллиграммов PbCO_3 перейдет в $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ при взаимодействии его с 3,00 мл 2,000 М раствора KIO_3 ? *Ответ:* 361,0 мг.
20. При какой наименьшей концентрации NaCl возможно превращение AgSCN в AgCl ? *Ответ:* $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

11. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить потенциал медного электрода в растворе 0,01 М по хлориду меди и 0,01 М по сульфату меди при 30°C. Какая погрешность будет внесена в расчет, если не учитывать коэффициент активности ионов меди?

Решение

Потенциал медного электрода рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg c,$$

где E^0 - нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = +0,340$ В; n - число электронов; c - концентрация ионов меди; если $2,3RT/F$ равно $0,060$ (30°C).

Подставляя данные задачи, получаем:

$$E = 0,340 + \frac{0,060}{2} \lg 0,02 = 0,340 + 0,30 \cdot (-1,70) = 0,299 \text{ В}$$

Для вычисления активности $a_{\text{Cu}^{2+}}$ рассчитываем ионную силу раствора по уравнению:

$$I = \frac{1}{2} (c(\text{Cu}^{2+}) \cdot z^2(\text{Cu}^{2+}) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot z^2(\text{SO}_4^{2-})) = 0,07$$

По справочнику находим величину коэффициента активности для двухзарядных ионов: $\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = 0,453$.

Подставляя полученные данные в уравнение Нернста, вычисляем величину потенциала:

$$a = c\gamma = 0,02 \cdot 0,453 = 0,0091;$$

$$E = 0,340 + \frac{0,060}{2} \lg 0,0091 = 0,279 \text{ В.}$$

Следовательно, погрешность будет $0,020$ В. В прямых потенциометрических измерениях такой погрешностью пренебрегать нельзя.

Пример 2. Вычислить K_s хлорида серебра при 18°C , если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор хлорида серебра, равен $0,518$ В относительно водородного электрода.

Решение

Потенциал серебряного электрода равен:

$$E = E^0 + 0,058 \lg [\text{Ag}^+].$$

По справочнику находим для окислительно-восстановительной пары Ag^+/Ag $E^0 = 0,800$ В. Отсюда:

$$0,518 = 0,800 + 0,058 \lg [\text{Ag}^+];$$

$$0,058 \lg [\text{Ag}^+] = -0,282$$

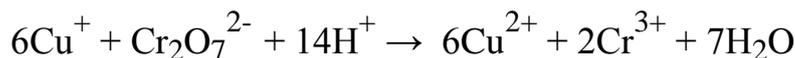
$$[\text{Ag}^+] = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$K_s = (1,34 \cdot 10^{-5})^2 = 1,79 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 3. Построить кривую титрования $0,1000$ н. раствора CuSO_4 ($E^0 = 0,153$ В) $0,1000$ н. раствором бихромата калия ($E^0 = 1,333$ В).

Решение

При титровании протекает реакция:



Рассчитываем значения потенциала до точки эквивалентности по уравнению:

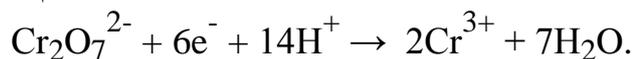
$$E = 0,153 + 0,0581 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

V(K ₂ Cr ₂ O ₇), мл	10	50	90	99	99,9
[Cu ²⁺], моль/л	0,001	0,05	0,09	0,09	0,0999
[Cu ⁺], моль/л	0,099	0,05	0,01	0,001	0,0001
E, мВ	0,098	0,153	0,211	0,269	0,327

Рассчитываем значение потенциала в точке эквивалентности:

$$E = \frac{0,153 + 6 \cdot 1,333}{6 + 1} = 1,164$$

Рассчитываем потенциал после точки эквивалентности для окислительно-восстановительной реакции:



Концентрацию Cr³⁺ считаем постоянной и равной 0,1 н.

$$E = 1,333 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

V(K ₂ Cr ₂ O ₇), мл	100,01	100,1	101
[Cr ₂ O ₇ ²⁻], моль/л	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
[Cr ³⁺], моль/л	0,1	0,1	0,1
E, мВ	1,293	1,303	1,313

По полученным данным строим кривую титрования

Пример 4. В стандартных растворах NaF были измерены значения электродных потенциалов фторидселективного электрода относительно хлоридсеребряного электрода и получены следующие данные:

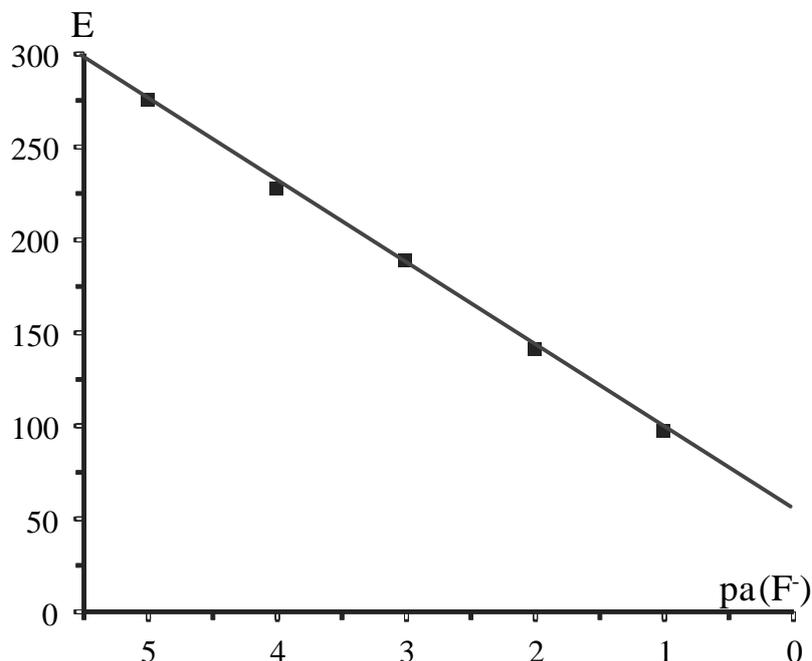
a(F ⁻), моль/л	1·10 ⁻¹	1·10 ⁻²	1·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵
E, мВ	100	140	190	230	275

Исследуемый раствор, содержащий фторид-ион, объемом 10 мл разбавили водой до 50 мл и измерили потенциал фторидселективного электрода в полученном растворе: E_x = 210 мВ. Определить активность (моль/л) фторид-иона в исследуемом растворе.

Решение

Строим градуировочный график в координатах E – pa(F⁻), где pa(F⁻) = -lga(F⁻). По графику (см. рис.) находим pa(F⁻) = 3,5 и a(F⁻) = 3,16·10⁻⁴ моль/л, соответствующую E_x = 210 мВ, и рассчитываем активность исследуемого раствора:

$$a(\text{F}^-) = \frac{a(\text{F}^-) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} = \frac{3,16 \cdot 10^{-4} \cdot 50}{10,00} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$



Задачи для самостоятельного решения

1. В стандартных растворах соли калия с концентрацией $c(\text{K}^+)$ были измерены электродные потенциалы калий-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода:

$c(\text{K}^+)$, моль/л.	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
E, мВ	100	46,0	-7,00	-60,0

По этим данным построили градуировочный график в координатах E – $\text{p}c(\text{K}^+)$. Навеску образца массой 0,2000 г, содержащего соли калия, растворили в воде, и объем довели до V мл. Затем измерили электродные потенциалы E_x :

Вариант:	I	II	III	IV
V, мл	100,0	25,00	500,0	1000
E_x , мВ	60,0	34,0	10,0	-30,0

Вычислить массовую долю (%) калия(I) в образце.

Ответ: 1) 34,80%; 2) 27,47%; 3) 19,55%; 4) 6,94%

2. В стандартных растворах CdSO_4 с различной активностью Cd^{2+} были измерены электродные потенциалы кадмийселективного электрода относительно хлоридсеребряного электрода:

$a(\text{Cd}^{2+})$, моль/л.	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
-E, мВ	75,0	100	122	146	170

Исследуемый раствор соли кадмия объемом 10,0 мл разбавили водой до 50 мл в мерной колбе и измерили электродный потенциал:

Вариант	1	2	3	4
$-E_x$, мВ.....	94,0	116	130	159

Определить активность исследуемого раствора соли кадмия, моль/л.

Ответ: 1) $8,9 \cdot 10^{-2}$ М; 2) $1,0 \cdot 10^{-2}$ М; 3) $2,55 \cdot 10^{-3}$ М; 4) $1,58 \cdot 10^{-4}$ М

3. С помощью нитрат-селективного электрода определяли содержание NO_3^- - иона в растворе. Стандартный раствор KNO_3 приготовили растворением его точной навески массой m г в 100 мл воды. Из этого раствора приготовили серию более разбавленных растворов с концентрацией $c(\text{KNO}_3)$ моль/л, для чего каждый предыдущий раствор разбавляли в 10 раз водой в мерной колбе. При измерении электродных потенциалов стандартных растворов получили следующие данные:

Вариант I: $m(\text{KNO}_3) = 1,0003$ г

$c(\text{KNO}_3)$, моль/л.....	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5}$	c_x
E , мВ.....	63	111	164	215	-
E_x , мВ.....					155

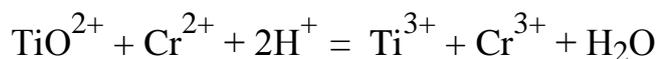
Вариант II: $m(\text{KNO}_3) = 0,4964$ г

$c(\text{KNO}_3)$, моль/л.....	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5}$	c_x
E , мВ.....	76,7	130,4	184,3	234,1	-
E_x , мВ.....					166,8

Исследуемый раствор с концентрацией c_x довели до метки водой в мерной колбе вместимостью 100 мл и измерили E_x . Рассчитать точную концентрацию стандартных растворов KNO_3 , построить градуировочный график и определить массу нитрат-иона в исследуемом растворе, г.

Ответ: 1) $8,76 \cdot 10^{-3}$ г; 2) $5,72 \cdot 10^{-3}$ г

4. Из навески 0,6000 г сплава титан перевели в TiO^{2+} и оттитровали 0,1000 М раствором CrCl_2 :



Вычислить массовую долю титана в сплаве по результатам потенциометрического титрования:

$V(\text{CrCl}_2)$, мл.....	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ.....	159	100	41	-18	-155	-292	-351

Ответ: 15,97 %

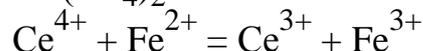
5. В навеске 2,5000 г стали хром окислили до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и оттитровали 0,1030 М раствором FeSO_4 . Вычислить массовую долю хрома в стали по результатам титрования:

$V(\text{FeSO}_4)$, мл....	0	5	10	20	30	35	36	37	37,5
E , мВ.....	650	700	800	820	860	879	885	887	887

V (FeSO ₄), мл.....	38	38,3	38,4	39	43	45
E, мВ.....	885	884	505	495	480	470

Ответ: 7,70%

6. Из навески сплава массой 1,2000 г железо перевели в Fe (II) и оттитровали 0,1000 М раствором Ce(SO₄)₂:



Вычислить массовую долю железа в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

V(Ce(SO ₄) ₂), мл.....	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E, мВ.....	712	771	830	889	1110	1332	1391

Ответ: 93,08%

7. Исследуемый раствор, содержащий смесь HCl и H₃BO₃, оттитровали потенциометрически в присутствии глицерина. Для этого раствор поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели до метки водой. Аликвоту 20,0 мл полученного раствора отобрали для титрования 0,09789 М раствором NaOH. Получили следующие результаты:

V(NaOH), мл...0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4 + глицерин
pH.....	2,36	2,41	2,46	2,56	2,81	6,07	7,85 8,33

V(NaOH), мл...1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
pH.....	6,51	6,96	8,91	9,76	10,06	10,3	10,45	10,57 10,69

Построить кривую титрования и рассчитать массу каждой кислоты в растворе в миллиграммах. Ответ: 16,4 мг; 24,8 мг

12. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить концентрацию кадмия в растворе, если при анализе 15,0 мл раствора, содержащего Cd²⁺, методом добавок высота полярографической волны составила 20,5 мм, а после добавления 2,00 мл стандартного 0,0530 М раствора CdCl₂ ($f_{\text{ЭКВ.}} = 1/2$) высота волны увеличилась до 24,3 мм.

Решение

Воспользуемся формулой для метода добавок

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}}}{\frac{h_{\text{ст}}}{h_x} \cdot \frac{V_{\text{ст}} + V_x}{V_{\text{ст}}} - \frac{V_x}{V_{\text{ст}}}} = \frac{0,053}{\frac{24,3}{20,3} \cdot \frac{2 + 15}{2} - \frac{15}{2}} = 0,02 \text{ н.}$$

Пример 2. Навеску 0,2000 г стали, содержащей медь, растворили в азотной кислоте и объем полученного раствора довели водой до 50,00 мл. При полярографировании 5,00 мл раствора в 20,00 мл фона высота волны меди составила 37 мм. Вычислить содержание меди (в %), если известно, что при полярографировании раствора 0,00003 г меди в 25,00 мл высота волны составляет 30 мм.

Решение

Высоте волны меди 37 мм будет соответствовать следующее количество меди:

$$\begin{aligned} 3 \cdot 10^{-5} \text{ г} & - 30 \text{ мм}; \\ x \text{ г} & - 37 \text{ мм}; \\ x & = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ г}. \end{aligned}$$

Так как для полярографирования берут 5,00 мл раствора из 50,00 мл, то содержание меди в стали составляет:

$$\begin{aligned} 3,7 \cdot 10^{-5} \cdot 10 \text{ г} & = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ г}, \text{ или} \\ 3,7 \cdot 10^{-4} \cdot 100 / 0,2 & = 0,18\%. \end{aligned}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Для определения цинка полярографическим методом построили градуировочный график, используя 10^{-4} М раствор хлорида цинка. Аликвотные части его V(Zn) разбавили буферным аммиачным раствором до 25,00 мл и записали полярограммы. Получили следующие данные:

V(Zn), мл.....	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
h, мм	9	16	26,5	35	41	54

Навеску сплава массой 1,0000 г растворили в 25,00 мл смеси кислот, отобрали 5,0 мл полученного раствора и довели объем до 25,00 мл буферным раствором. При полярографировании получили высоту волны 24,7 мм. Определить массовую долю цинка в сплаве. *Ответ:* $9,6 \cdot 10^{-3}$ %

2. Для полярографического определения Mn (II) построили градуировочный график: аликвотные части V(ал.) раствора соли Mn (II) с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л разбавили буферным раствором до 25 мл и получили полярограммы. Были получены следующие данные:

V(Mn II), мл.....	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
h, мм.....	9	16	26,5	35	41	54

Навеску сплава массой 0,5000 г, содержащую марганец, растворили в 100,00 мл HNO₃, отобрали 5,00 мл полученного раствора и разбавили тем же буферным раствором до 25,00 мл. При полярографировании получили высоту волны 32,7 мм. Рассчитать массовую долю марганца в сплаве. *Ответ:* $8,3 \cdot 10^{-4}$ %

3. Содержание меди в сплаве определяли полярографическим методом. Навеску сплава 1,1206 г после растворения перевели в мерную колбу

вместимостью 100,0 мл. При полярографировании исследуемого раствора получили волну высотой 29 мм. Затем 30,00 мл стандартного раствора, содержащего 0,8 мг/мл меди, поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл. При полярографировании стандартного раствора получили высоту волны 21 мм. При потенциале восстановления меди другие ионы не восстанавливались. Вычислить массовую долю меди в сплаве. *Ответ:* 1,55%

4. При амперометрическом титровании 10,00 мл раствора свинца титровали стандартным раствором Na_2SO_4 при $E = 1,0 \text{ В}$ получили следующие данные:

V (Na_2SO_4), мл	I вариант	II вариант	III вариант
	T ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Pb}$) = 0,00640 г/мл	C ($1/2 \text{ Na}_2\text{SO}_4$) = 0,06178 моль/л	T (Na_2SO_4) = 0,004387 г/мл
	I_d , мкА	I_d , мкА	I_d , мкА
0	215	151	105
0,5	163	106	72
1,0	113	57	40
1,5	60	31	30
2,0	40	31	30
2,5	39	30	29

Построить кривую титрования и рассчитать концентрацию свинца в растворе, мг/л. *Ответ:* 1088 мг/л; 832 мг/л; 736 мг/л

5. Навеску минерала, содержащего титан, массой 0,5650 г растворили и раствор разбавили водой до 200,0 мл. При полярографировании 10,00 мл раствора высота волны оказалась равной 5,5 мм. После прибавления 0,25 мл стандартного раствора TiCl_4 с концентрацией $3,5 \cdot 10^{-5}$ г/мл высота волны увеличилась до 6,35 мм. Определить массовую долю TiO_2 в минерале. *Ответ:* $7,1 \cdot 10^{-2} \%$.

13. ЭЛЕКТРОЛИЗ. КУЛОНОМЕТРИЯ

Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить электрохимический эквивалент цинка в электролите (сульфат цинка).

Решение

Электрохимический эквивалент равен:

$$\frac{A(\text{Zn})}{nF} = \frac{65,38}{2 \cdot 96500} = 0,0003388 \text{ г} = 0,34 \text{ мг}$$

Пример 2. Сколько граммов кадмия выделится на электроде при силе тока 0,1 А и продолжительности электролиза 1 час, если выход по току составляет 93%?

Решение

По закону Фарадея при 100 %-м выходе по току:

$$m(\text{Cd}) = \frac{A \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F} = \frac{112,4 \cdot 0,1 \cdot (60 \cdot 60)}{2 \cdot 96500} \text{ г}$$

С учетом неполного выхода по току:

$$m(\text{Cd}) = \frac{A \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F} = \frac{112,4 \cdot 0,1 \cdot (60 \cdot 60)}{2 \cdot 96500} \cdot \frac{93}{100} = 0,195 \text{ г.}$$

Пример 3. Навеску сплава 0,6578 г растворили и через полученный раствор в течение 20 минут пропускали ток силой 0,20 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Определить массовую долю меди в сплаве, если выход по току составлял 80%.

Решение

В соответствии с законом Фарадея

$$q = \frac{I \cdot \tau \cdot A}{n \cdot F}; \eta = \frac{q}{q_0} \cdot 100, \text{ где:}$$

q – количество выделенного металла, г;

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, с;

A – атомная масса металла;

F – постоянная Фарадея;

n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе;

q_0 – количество вещества, найденное по расчёту, г.

η – выход по току.

Отсюда массовая доля меди в сплаве составляет:

$$\omega(\text{Cu}, \%) = \frac{q(\text{Cu}) \cdot 100}{m(\text{сплав.})} = \frac{I \cdot \tau \cdot A(\text{Cu}) \cdot \eta \cdot 100}{F \cdot m(\text{сплав.}) \cdot n \cdot 100} = \frac{0,20 \cdot 20 \cdot 60 \cdot 63,55 \cdot 80}{96500 \cdot 0,65782} = 9,5\%$$

Пример 4. При кулонометрическом титровании 20,00 мл раствора дихромата калия электрохимически генерируемым железом (II) на восстановление ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ понадобилось 25 мин при силе тока 200 мА. Определить нормальную концентрацию раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Решение

Через раствор прошло количество электричества $Q = I \cdot t = 25 \cdot 60 \cdot 0,200 = 300$ Кл. При прохождении 96500 Кл восстанавливается 1 моль экв $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

При прохождении 300 Кл восстанавливается $300 / 96500 = 0,0032$ моль экв $K_2Cr_2O_7$.

В 20,00 мл находится 0,0032 моль-экв. дихромата калия. Следовательно, нормальная концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$ равна

$$\frac{0,0032}{20,00} \cdot 1000 = 0,1600 \text{ н.}$$

Пример 7. При кулонометрическом определении цинка за время его полного восстановления в газовом кулонометре выделилось 35,40 мл смеси водорода и кислорода. Определить содержание цинка в растворе.

Решение

При электролизе 1 моль воды образуется 22,4 л водорода и 11,2 л кислорода. Суммарный объём 33,6 л соответствует 1 моль/экв цинка, который равен $65,4/2=32,7$ г/моль. Для определения содержания цинка в растворе составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 33,6 \text{ л} - 32,7 \text{ г} \\ 0,0354 \text{ л} - x \text{ г} \end{array}$$
$$x = \frac{0,0354 \cdot 32,7}{33,6} = 0,0342 \text{ г.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько граммов цинка выделится на катоде при электролизе 50,00 мл 0,1000 н. раствора $ZnSO_4$, если сила тока 0,3 А, время электролиза 10 мин., выход по току 95%? Достигается ли при этом полное выделение цинка? *Ответ:* 0,05793 г; 35%
2. Сплав содержит около 30 % меди, взятая навеска сплава для электролиза составляет 2,5420 г. Какое время необходимо для полного выделения меди при силе тока 0,5 А, если выход по току – 90 %? *Ответ:* 1 ч. 26 мин.
3. Сколько времени надо проводить электролиз для полного выделения меди при силе тока 0,3 А, если масса меди, содержащейся в электролите, 0,2000 г и выход по току составляет 90 %? *Ответ:* 37,5 мин
4. Навеску сплава массой 0,4450 г перевели в раствор и анализировали на содержание меди. Электролиз проводили при силе тока 0,35 А в течение 40 мин.; при этом масса катода увеличилась на 0,1892 г. Определить, достаточно ли было времени для полного выделения меди, если выход по току составил 90 %. Вычислить массовую долю меди в сплаве. *Ответ:* 30,4 мин; 42,5%
5. Определить, за какое время при электролизе раствора $FeCl_3$ выделится 0,1000 г железа, если сила тока равна 4 А? *Ответ:* 2 мин. 10 с.
6. При постоянной силе тока 0,19 А для выделения меди на катоде и PbO_2 на аноде из навески сплава массой 1,8350 г потребовалось 50 мин. Оп-

- ределить привес катода и анода, а также массовую долю свинца и меди в сплаве. *Ответ:* 0,1877 г катод; -0,7064 г анод; 10,23% Cu; 33,35% Pb
7. При пропускании тока через последовательно включенные электролизеры с растворами AgNO_3 , CuSO_4 и ZnCl_2 в первом электролизере на катоде выделилось 1,118 г серебра. Какая масса меди выделится во втором электролизере и цинка – в третьем? *Ответ:* 0,3293 г; 0,3388 г.
 8. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора медного купороса, если пропускать ток силой 0,2 А в течение 1 ч. 15 мин. (выход по току – 90 %)? *Ответ:* 0,2666 г
 9. В сосуд, содержащий 500 мл воды, подкисленной азотной кислотой, опущен платиновый катод и серебряный анод. Сколько времени нужно для электролитического растворения анода при силе тока 1,5 А, чтобы получить раствор нитрата серебра с титром по роданид иону 0,002 г/мл. *Ответ:* 18 мин. 30 с.
 10. Какое количество цианидного комплекса меди необходимо, чтобы покрыть поверхность 300 см^2 слоем меди толщиной 0,5 мм и сколько времени будет продолжаться электролиз при силе тока 5 А? *Ответ:* 22 мин
 11. Растворили 58,4 г сульфата меди, содержащего 7 % примесей, в 500 мл воды. Сколько этого раствора надо добавить в гальваническую ванну для пополнения израсходованной меди, если электролиз проводили 3 часа при силе тока 1,5 А? *Ответ:* 306 мл.
 12. Медь, содержащую примеси висмута, выделяют электролизом из 1,000 М раствора сульфата меди. Рассчитать сколько меди должно оставаться в растворе, чтобы не началось осаждение висмута. *Ответ:* $5 \cdot 10^{-5}$ М.
 13. При электролитическом выделении никеля из раствора 1,0000 г сплава, содержащего 9,63 % никеля, в течение 360 минут при силе тока 1,5 А в выделенном металле в виде примеси оказался кобальт. Определить содержание кобальта в сплаве (в %), считая, что ток распределяется пропорционально содержанию металлов. *Ответ:* $2,64 \cdot 10^{-2}$ %.
 14. Определяли содержание кобальта в сплаве кулонометрическим методом. При этом в серебряном кулонометре выделилось 0,0755 г серебра. Определить массовую долю кобальта в сплаве, если масса навески сплава равна 1,5000 г. *Ответ:* 1,37%
 15. Раствор дихромата калия объемом 20,00 мл оттитровали электролитически генерируемыми ионами железа (II) при силе тока 0,2 А в течение 15 мин. Определить нормальную концентрацию раствора дихромата калия. *Ответ:* 0,09326 моль/л
 16. Кулонометрическое титрование Се (IV) электролитически генерируемыми ионами Fe (II) при силе тока 25,2 мА закончилось за 3 мин. 20 с. Какова масса церия в растворе? *Ответ:* 7,31 мг
 17. Соляная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH^- при постоянной силе тока 10 мА. Точка эквивалентности

при титровании 5 мл исследуемого раствора достигается за 3 мин 10 сек. Рассчитать титр исследуемого раствора HCl по NaOH.
Ответ: $1,51 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

18. При кулонометрическом изучении процесса восстановления комплекса привес медного электрода кулонометра составил 0,0012 г. Количество восстановившегося комплекса 0,0183 г. Молекулярная масса его 1788 г. Определить число электронов, участвовавших в восстановлении.
Ответ: 4 электрона.

19. При кулонометрическом анализе раствора, содержащего кадмий и цинк, за время электролиза выделилось 0,4050 г осадка металлов. За то же время в серебряном кулонометре выделилось 0,2750 г серебра. Определить содержание кадмия и цинка в растворе (в г).
Ответ: 0,362 г; 0,043 г.

20. Навеску алюминия a растворили, и содержащиеся в качестве примеси ионы Fe^{3+} кулонометрически оттитровали электровосстанавливаемыми ионами Sn^{2+} при постоянной силе тока 4,0 мА. Точка эквивалентности фиксировалась потенциометрическим методом, время электролиза τ определялось с помощью хронометра. Определить массовую долю железа в алюминии по следующим данным:

Варианты	1	2	3
a , г	1,0000	1,2245	1,5136
τ , с	100	80	60

Ответ: 1) $2,32 \cdot 10^{-2}$ %; 2) $1,52 \cdot 10^{-2}$ %; 3) $9,2 \cdot 10^{-3}$ %.

21. Кальций в растворе оттитровали этилендиаминтетраацетатом, который генерировался из соответствующего ртутного комплекса. Конец реакции установили потенциометрически. Вычислить содержание кальция (мкг) в растворе, если титрование велось при силе тока 4 мА в течение времени τ (в генерировании 1 иона этилендиаминтетраацетата участвовало 2 электрона):

Варианты	1	2	3	4	5
τ , с.....	59	83	100	123	165

Ответ: 1) 49 мкг; 2) 69 мкг; 3) 83 мкг; 4) 102 мкг; 5) 137 мкг.

14. ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить длину волны резонансной линии атома натрия, если энергия возбуждения резонансного уровня равна 2,1 эВ.

Решение

Длина волны λ (в Å) равна

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{12330}{2,1} = 5871,8, \text{ где}$$

ΔE – разность энергий основного и возбужденного состояния, эВ;
 h – постоянная Планка; c – скорость света (в вакууме).

Пример 2. Вычислить расстояние l между линиями основного компонента сплава и определяемой примеси на фокальной поверхности спектрального прибора, если обратная линейная дисперсия прибора $D = 13 \text{ \AA/мм}$, а длины волн линий соответственно равны 4104 и 4102 \AA .

Решение

Расстояние между линиями l равно

$$l = \frac{\partial l}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda = \frac{\Delta \lambda}{D}$$

$$\Delta \lambda = 4104 \text{ \AA} - 4102 \text{ \AA} = 2 \text{ \AA}$$

Отсюда

$$l = \frac{2 \text{ \AA}}{13 \frac{\text{ \AA}}{\text{мм}}} = 0,154 \text{ мм}$$

Пример 3. Определить максимально допустимую ширину входной и выходной щелей ($b(\text{вх.})$ и $b(\text{вых.})$) квантометра, позволяющую ещё избежать наложения линии спектра основы на линию малой примеси серебра при анализе чистой меди с применением дуги постоянного тока. Предполагается, что в спектре пробы между линиями основы и серебра нет других линий. Обратная линейная дисперсия прибора $D = 13 \text{ \AA/мм}$, увеличение прибора $1,4$.

Решение

Находим размеры щелей:

$$b(\text{вых.}) = \frac{\partial l}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda = \frac{\Delta \lambda}{D}$$

$$b(\text{вх.}) = \beta b(\text{вых.}),$$

где $\Delta \lambda$ – разность длин волн линий серебра и меди, \AA ;

β – линейное увеличение прибора.

По таблицам спектральных линий находим «последнюю» линию серебра $\lambda(\text{Ag}) = 3280,68 \text{ \AA}$ и линию меди $\lambda(\text{Cu}) = 3273,96 \text{ \AA}$.

Следовательно

$$\Delta \lambda(\text{Ag, Cu}) = 3280,68 - 3273,96 = 6,72 \text{ \AA}$$

$$b(\text{вых.}) = \frac{6,72}{13} = 0,52 \text{ мм}$$

$$b(\text{вх.}) = \frac{0,52}{1,4} = 0,37 \text{ мм}$$

Пример 4. В спектре пробы между линиями железа $\lambda_1 = 3042,66 \text{ \AA}$ и $\lambda_2 = 3045,08 \text{ \AA}$ имеется ещё одна линия. Вычислить длину волны этой линии λ_x , если на экране спектропроектора она удалена от первой линии железа на 1,5 мм, а от второй – на 2,5 мм.

Решение

Находим λ_x : $\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{l_x}{l}$, где

l_x – расстояние первой линии железа от неизвестной линии;

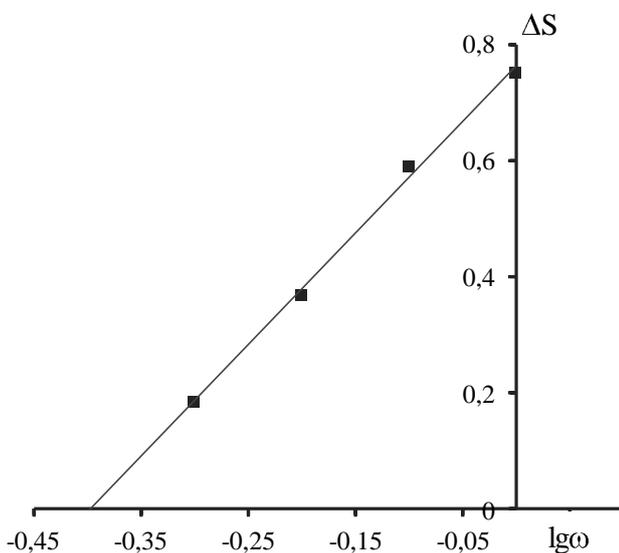
l – расстояние между известными линиями железа.

Подставляя данные задачи, получаем:

$$\lambda_x = 3042,66 + (3045,08 - 3042,66) \frac{1,5}{4,0} = 3043,57 \text{ \AA}$$

Пример 5. При анализе алюминиевого сплава на кремний по методу одного эталона были получены следующие данные:

	Эталон	Анализируемый образец
$\omega(\text{Si}), \%$	0,95	?
$S(\text{Si}) \lambda = 2516,1 \text{ \AA}$	1,09	0,86
$S(\text{Al}) \lambda = 2816,1 \text{ \AA}$	0,38	0,34



Определить массовую долю кремния в образце, если известно, что $\Delta S = 0$ при $\omega(\text{Si}) = 0,45 \%$.

S – отклонение шкалы прибора, пропорциональная силе фототока. При этом сила фототока пропорциональна интенсивности падающего света.

Решение

В методе одного эталона градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg\omega$ строим по двум точкам, одна из которых дана заранее: $\Delta S = 0$ при $\lg\omega_1 = \lg 0,45 = -0,35$.

По данным фотометрирования находим координаты второй точки и строим градуировочный график.

$$\Delta S_2 = S(\text{Si}) - S(\text{Al}) = 1,09 - 0,37 = 0,72; \quad \lg\omega_2 = \lg 0,95 = -0,02$$

Определяем ΔS для анализируемого образца $\Delta S_x = 0,86 - 0,34 = 0,52$ и по графику находим соответствующее значение $\lg\omega_x = -0,11$ и $\omega_x = 0,78\%$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Для определения длины волны неизвестной линии в спектре анализируемого образца были выбраны две линии в спектре железа с длинами волн λ_1 и λ_2 . Отсчеты по шкале измерительного микроскопа для этих линий были равны соответственно v_1 и v_2 . Определить длину волны неизвестной линии, если отсчет по шкале для нее равен v_x .

Вариант	Длина волны выбранных линий железа $\lambda(\text{Fe})$, нм		Отсчеты по шкале микроскопа		
	λ_1	λ_2	v_1	v_2	v_x
1.	2793,88	2824,15	3,01	5,04	4,99
2.	3254,36	3280,26	3,18	3,26	3,04
3.	2350,03	2382,04	3,87	4,05	4,01
4.	4251,17	4302,12	1,81	2,08	1,78
5.	4631,20	4654,11	3,02	3,17	3,08
6.	3737,13	3745,56	5,08	6,14	5,62
7.	3608,85	3618,77	2,06	3,18	3,06
8.	4863,70	4871,30	13,36	15,23	14,17
9.	2483,27	2490,64	8,22	9,48	8,76
10.	3254,36	3280,26	9,12	10,49	10,13

Ответ: 1) 2823,40 нм; 2) 3271,97 нм; 3) 2376,71 нм; 4) 4266,46 нм; 5) 4640,26 нм; 6) 3741,42 нм; 7) 3617,71 нм; 8) 4866,99 нм; 9) 2486,43 нм; 10) 3290,20 нм.

2. Определить длину волны резонансной линии в атомных спектрах перечисленных элементов по энергии возбуждения резонансного уровня:

Вариант.....	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Элемент.....	K	Li	La	Cu	Rb	Be	Sb	Ne
Энергия возбуждения, эВ..	1.6	1.9	2.5	3.8	4.4	5.3	6.0	16.79

Ответ: см. таблицы спектральных линий

3. Определить длины волн аналитических линий в атомных спектрах элементов по энергиям верхнего и нижнего уровней:

Вариант.....	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Элемент.....	H	H	Li	Li	Li	Ne	Ne	Hg
Энергия верхнего уровня, эВ.....	12,1	12,7	3,9	4,5	3,8	18,9	18,6	6,67
Энергия нижнего Уровня, эВ.....	10,2	10,2	1,84	1,84	0	16,79	16,57	0

Ответ: см. таблицы спектральных линий

4. Необходимо определить минимальное содержание примеси перечисленных элементов в пробах в вариантах I – V.

I.....Pb, S, Fe

IV.....H, O, N

II.....Cu, Ni, Mn, Mg

V.....Si, Fe, Al, Mo, As

III.....Mn, Mg, Si, P

Указать область спектра прибора, позволяющего одновременно регистрировать аналитические линии этих элементов.

Перечислить подходящие отечественные спектральные приборы.

5. Определить массовую долю хрома в стали, если при фотометрировании по методу 3-х эталонов были получены следующие результаты:

	1-й эталон	2-й эталон	3-й эталон	Анализируемый образец
$\omega(\text{Cr}), \%$	0,93	1,97	2,34	?
ΔS	0,23	0,60	0,71	0,44

Ответ: 2,57%

6. Определить массовую долю свинца в оловянном сплаве, если при фотометрировании получили следующие данные:

	1-й эталон	2-й эталон	3-й эталон	Анализируемый образец
$\omega(\text{Pb}), \%$	0,50	1,58	5,01	-
ΔS	- 0,40	0,10	0,60	0,2

Ответ: 1,99%

7. При определении кадмия в кремнии $\Delta S = 0$ соответствовала $\omega_0 = 1,05\%$, а для эталона с массовой долей $\omega_1 = 5,62\%$ $\Delta S_1 = 0,54$. Построить градуировочный график и определить массовую долю кадмия в исследуемом образце, если $\Delta S_x = 0,25$. Ответ: 2,29%
8. Определить массовую долю калия в алюминии, если $\Delta S = 0$ соответствовала $\omega_0 = 0,015\%$, а для массовой доли $\omega_1 = 0,15\%$ $\Delta S = 0,75$. Построить градуировочный график и определить массовую долю калия в образце, если $\Delta S_x = 0,21$. Ответ: 0,44%
9. При определении марганца в бронзе $\Delta S = 0$ соответствовала массовой доле $\omega_0 = 1,77\%$, а для эталона с массовой долей $\omega_1 = 0,83\%$ $\Delta S_1 = 0,54$. Построить градуировочный график и определить массовую долю марганца в исследуемом образце, если $\Delta S_x = 0,33$. Ответ: 1,12%
10. Навеску стекла 0,1000 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF раствор выпарили, остаток смочили HCl и перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. Полученный раствор фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из NaCl . Данные фотометрирования приведены в таблице. ($I_{\text{отн}}$ – относительная интенсивность излучения)

	Стандартные растворы			Образцы		
	1	2	3	1	2	3
C(Na)	10,0	20,0	30,0	?	?	?
I _{отн}	16,0	31,5	47,5	24,0	35,0	42,5

Построить градуировочный график и определить массовую долю натрия в образце. *Ответ:* 1) 3,75%; 2) 5,50%; 3) 6,75%

11. Навеску удобрения 2,0000 г обработали при кипячении насыщенным раствором оксалата аммония; после охлаждения раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 500,0 мл и профильтровали. Аликвоту фильтрата 5,00 мл разбавили до 250,0 мл. Полученный раствор фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из KCl. Данные фотометрирования приведены в таблице:

	Стандартные растворы			Образцы		
	1	2	3	1	2	3
C(K), мг/л	5,0	10,0	15,0	?	?	?
I _{отн}	8,0	15,0	24,2	142,7	18,4	20,8

Построить градуировочный график и определить массовую долю калия в удобрении. *Ответ:* 1) 10%; 2) 14,4%; 3) 16,25%

12. Порцию исследуемой воды объемом 25,00 мл разбавили дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500,0 мл и фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из CaCO₃. Результаты фотометрирования приведены в таблице.

Параметры	Стандартные растворы				Образцы		
	1	2	3	4	I	II	III
C(Ca), мг/л	10	30	50	70	-	-	-
I _{отн}	1,6	47,6	80,2	111,0	32,0	76,9	101,8

Построить градуировочный график и определить концентрацию (мг/л) кальция в исследуемой воде.

Ответ: I. 20,0 мг/л; II. 48,0 мг/л; III. 64,0 мг/л

15. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать минимально определяемую массу (мг) железа (III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде. Условия определения: кювета с толщиной слоя $l = 5$ см, объем окрашенного раство-

ра $V = 5,00$ мл, коэффициент молярного поглощения $\varepsilon = 4000$; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет $0,01$.

Решение

Минимально определяемую концентрацию C_{\min} можно определить из уравнения:

$$C_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon \cdot l}$$

подставив в него данные из условия задачи:

$$C_{\min} = \frac{0,01}{4000 \cdot 5} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Минимальную навеску железа находят по уравнению:

$$m = \frac{C \cdot V}{1000} \cdot M, \text{ где}$$

C - минимальная концентрация сульфосалицилатного комплекса железа, моль/л;

V - объем окрашенного раствора, мл;

M - молярная масса определяемого вещества, г/моль.

$$m(\text{Fe}^{3+}) = \frac{5,0 \cdot 10^{-7} \cdot 5}{1000} \cdot 55,85 = 1,396 \cdot 10^{-7} \text{ г} = 1,396 \cdot 10^{-4} \text{ мг.}$$

Пример 2. Содержание титана в образце стали определяли по светопоглощению его комплекса с пероксидом водорода. Для маскировки железа добавили H_3PO_4 . После растворения $0,2500$ г стали раствор разбавили до $100,00$ мл. В три колбы вместимостью $50,00$ мл поместили по $25,00$ мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий $0,50$ мг Ti , растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую - растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью - раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы довели до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности: $A_{\text{х+ст}} = 0,65$, $A_{\text{х}} = 0,25$. Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

Решение

В решении задачи будет использован метод добавок. Находим концентрацию титана, добавленного в первую колбу со стандартным раствором:

$$C_{\text{ст}} = \frac{0,50}{50,00} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл, где}$$

$0,50$ мг - масса добавленного титана;

$50,00$ мл - объем раствора.

Вычисляем концентрацию титана в исследуемом растворе (колба № 1) по формуле:

$$C_x = C_{\text{ст.}} \frac{A_x}{A_{x+\text{ст.}} - A_x}; C_x = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{0,250}{0,65 - 0,25} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл.}$$

Определяем массу титана во взятой навеске:

$$m = \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 50,0 \cdot 100,0}{25,00} = 1,25 \text{ мг} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

и рассчитываем его массовую долю (%):

$$\omega(\text{Ti}) = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2500} = 0,50\% \text{ Ti}$$

Пример 3. После соответствующей обработки навески стали массой 0,2000г получили 100,00 мл раствора, содержащего ионы MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и измерили оптическую плотность этого раствора при светофильтрах $\lambda_1 = 540$ нм и $\lambda_2 = 440$ нм. Для построения градуировочных графиков в три мерные колбы вместимостью 100,0 мл помещают соответственно 10,00; 15,00; 20,00 мл стандартного раствора перманганата (Т (Mn) = $5,494 \cdot 10^{-4}$ г/мл или дихромата Т (Cr) = 0,001041 г/мл) и доводят до метки соответствующим раствором, тщательно перемешивая. Полученные растворы фотометрируют при $\lambda_1 = 540$ нм и $\lambda_2 = 440$ нм.

Рассчитать массовую долю (%) марганца и хрома в стали по следующим данным:

Параметр	Стандартные растворы						Исследуемый раствор
	KMnO ₄			K ₂ Cr ₂ O ₇			
V, мл	10,0	15,0	20,0	10,0	15,0	20,0	
A ₅₄₀	0,23	0,33	0,48	0	0	0	0,28
A ₄₄₀	0,09	0,12	0,17	0,47	0,73	0,97	0,70

Решение

Как показывают данные, при 540 нм свет поглощает только KMnO₄, а при 440 нм – как KMnO₄, так и K₂Cr₂O₇. Поэтому можно воспользоваться графическим способом решения.

Рассчитываем концентрации стандартных растворов после разбавления:

$$C_1(\text{Mn}) = \frac{T_{\text{Mn}} \cdot V_1}{100} = \frac{0,00005494 \cdot 10,00}{100} = 5,49 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл};$$

$$C_2(\text{Mn}) = \frac{T_{\text{Mn}} \cdot V_2}{100} = \frac{0,00005494 \cdot 15,00}{100} = 8,23 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл};$$

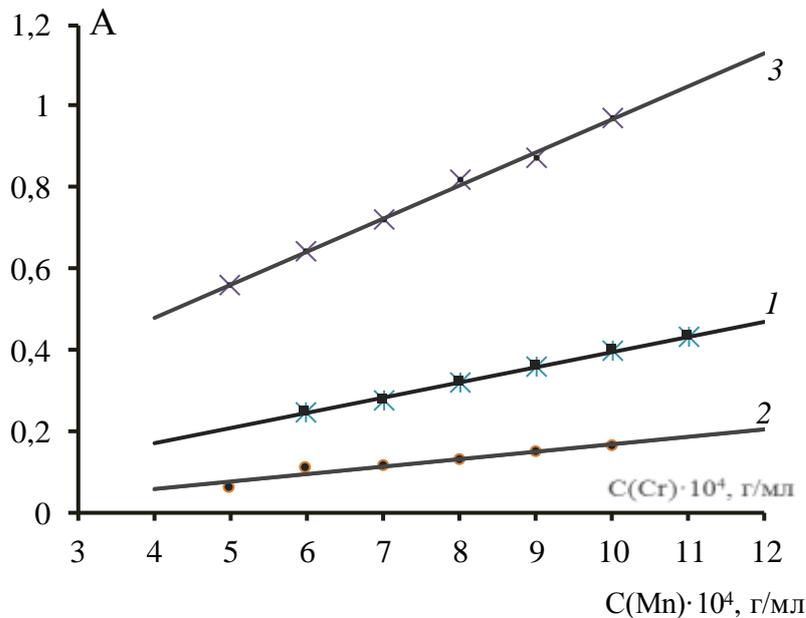
$$C_3(\text{Mn}) = \frac{T_{\text{Mn}} \cdot V_2}{100} = \frac{0,00005494 \cdot 20,00}{100} = 10,98 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл};$$

$$C_1(\text{Cr}) = \frac{0,001041 \cdot 10,00}{100,0} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$C_2(\text{Cr}) = \frac{0,001041 \cdot 15,00}{100,0} = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$C_3(\text{Cr}) = \frac{0,001041 \cdot 20,00}{100,0} = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

Строим градуировочные графики в координатах $A - c$, используя данные по светопоглощению перманганата при 540 нм (1) и 440 нм (2) и дихромата – при 440 нм (3).



Так как при 540 нм $A_{540}(\text{смеси}) = A_{540}(\text{KMnO}_4)$, то по градуировочному графику (1) находим: $c(\text{Mn}) = 6,6 \cdot 10^{-6}$ г/мл. Массовая доля (%) марганца в стали равна:

$$\omega(\text{Mn}) = \frac{6,6 \cdot 10^{-6} \cdot 100,0 \cdot 100}{0,2000} = 0,33\% \text{ Mn}$$

При 440 нм $A_{440}(\text{смеси}) = A_{440}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + A_{440}(\text{KMnO}_4)$.

По градуировочному графику (2) находим $A(\text{KMnO}_4)$ при 440 нм, используя ранее найденное значение $C(\text{Mn}) = 6,6 \cdot 10^{-6}$ г/мл: вклад KMnO_4 в суммарную оптическую плотность раствора при 440 нм составляет 0,11.

Вычисляем $A_{440}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = A_{440}(\text{смеси}) - A_{440}(\text{KMnO}_4) = 0,70 - 0,11 = 0,59$. По градуировочному графику (3) находим концентрацию хрома $c(\text{Cr}) = 1,30 \cdot 10^{-4}$ г/мл и рассчитываем массовую долю хрома:

$$\omega(\text{Cr}) = \frac{1,30 \cdot 10^{-4} \cdot 100,0 \cdot 100}{0,2000} = 6,5\% \text{ Cr}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Коэффициент молярного поглощения комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ при 580 нм равен $6 \cdot 10^3$ л/моль·см. Рассчитать оптическую плотность $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете с $l = 2,0$ см.
Ответ: 0,36
2. Для вычисления величины молярного коэффициента поглощения 4,0 мл раствора соли титана (IV) с концентрацией титана $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л поместили в мерную колбу вместимостью 50,00 мл, подкислили, добавили пероксид водорода и довели до метки дистиллированной водой. Поглощение комплекса $[\text{TiO}_2]^{2+}$, измеренное при $\lambda = 440$ нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равно 0,30. Вычислить величину молярного коэффициента поглощения. *Ответ:* 3750 л/моль·см
3. Вычислить коэффициент молярного поглощения комплекса меди (состав 1:1), если оптическая плотность раствора, содержащего 0,50 мг меди в 250,0 мл при толщине поглощающего слоя 1 см, равна 0,150.
Ответ: 4766 л/моль·см
4. Из навески цветного сплава 0,3500 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250,0 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с $l = 1$ см была равна 0,20. Определить массовую долю меди, если коэффициент молярного поглощения аммиаката меди равен 450 л/моль·см. *Ответ:* 2,02%
5. При фотометрическом определении железа методом сравнения оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 0,175 мг Fe^{3+} , равна 0,248. Какова массовая доля железа в руде, если навеску ее, равную 0,2000 г, растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл, для анализа отобрали 0,50 мл раствора, оптическая плотность полученного раствора после добавления всех реактивов равна 0,20? *Ответ:* 14,11%
6. Для фотометрического определения фосфора в образце фосфорного удобрения приготовленный раствор должен содержать не более 1,5 мг/мл P_2O_5 . Сколько граммов фосфоритной муки, содержащей 20% P_2O_5 , надо растворить в мерной колбе вместимостью 250,0 мл для получения такого раствора? *Ответ:* 1,875 г
7. При определении железа в серной кислоте фотометрическим методом нужно приготовить 500,0 мл стандартного раствора, содержащего 1 мг/мл железа. Сколько граммов железосамонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в колбе вместимостью 500,0 мл, чтобы приготовить стандартный раствор. *Ответ:* 4,3171 г
8. Коэффициент молярного поглощения раствора KMnO_4 при длине волны 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете с толщиной слоя 2 см равна 0,80. Чему равен титр перманганата ка-

- лия по марганцу [Т (KMnO₄/Mn)], г/мл? *Ответ:* $9,02 \cdot 10^{-6}$ г/мл
9. Для фотометрического определения железа в воде нужно приготовить стандартный раствор, содержащий 0,1 мг железа в 1,00 мл. Сколько граммов железосамонийных квасцов NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O нужно взять для приготовления 500,0 мл такого раствора? *Ответ:* 0,4317 г
10. Стандартный раствор железосамонийных квасцов содержит 1,00 мг/мл Fe³⁺. Для серии стандартных растворов необходимо приготовить раствор, содержащий 0,025 мг/мл Fe³⁺. До какого объема нужно разбавить 5,00; 10,00; 25,00 мл исходного раствора, чтобы получить раствор нужной концентрации? *Ответ:* 200 мл; 400 мл; 1000 мл
11. Для определения железа в серной кислоте взяли 15,00 мл раствора H₂SO₄ (ρ = 1,705 г/см³). Железо окислили, и раствор разбавили в мерной колбе до 250,0 мл. Для фотометрирования взяли 15,0 мл полученного раствора. Содержание железа по градуировочному графику соответствовало 0,50 мг. Вычислить массовую долю железа в образце. *Ответ:* 0,033%
12. Для определения меди в сплаве из навески 0,3000 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250,0 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 1 см была 0,25. Определить массовую долю меди в сплаве; коэффициент молярного поглощения аммиаката меди равен 400. *Ответ:* 3,31%
13. При определении никеля фотометрическим методом с диметилглиоксимом навеска сплава 0,1248 г переведена в мерную колбу вместимостью 100,0 мл; 10,00 мл полученного раствора поместили в мерную колбу вместимостью 200,0 мл и подготовили для фотометрирования. Оптическая плотность исследуемого раствора соответствовала по градуировочному графику 0,03 мг никеля. Вычислить массовую долю никеля в исследуемом образце. *Ответ:* 48,08 %
14. Для колориметрического определения меди навеску шлама 4,000 г после соответствующей обработки поместили в мерную колбу вместимостью 200,0 мл. Приготовили пять стандартных растворов, содержащих 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 и 50,0 мг/л Cu. Интенсивность окраски анализируемого раствора совпала с окраской второго стандартного раствора. Вычислить массовую долю меди в шлаке. *Ответ:* 0,10%
15. Для фотометрического определения молибдена в минерале с дитиолом приготовлен стандартный раствор молибдата аммония растворением 0,1000 г его в мерной колбе вместимостью 500,0 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,00 мл поместили 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 мл этого раствора, обработали реактивом и довели до метки. Измерили оптические плотности стандартных растворов и получили:

$V_{\text{ст.}}$, мл.....	0,50	1,00	1,50	2,00
A.....	0,23	0,46	0,69	0,94

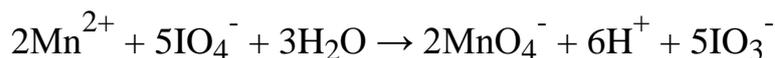
Определить массовую долю MoO_3 в минерале, если навеска минерала массой 0,2400 г, растворена в мерной колбе вместимостью 100,0 мл, к 10,00 мл этого раствора прибавлен тот же реактив и объем раствора доведен до 50,00 мл. Оптическая плотность такого раствора равна 0,510.
Ответ: 0,66%

16. Для построения градуировочного графика с целью определения ионов NO_3^- в воде использовали стандартный раствор KNO_3 с $T(\text{KNO}_3/\text{NO}_3^-) = 0,01$ г/мл. Пробы раствора в диапазоне 0,1 – 0,8 мл обработали необходимыми реактивами, прибавили 0,1 % раствор хромотроповой кислоты, довели объем до 10,00 мл концентрированной серной кислотой и измерили оптическую плотность в кювете с $l = 3$ см. Результаты измерений представлены ниже:

V , мл.....	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80
A.....	0,10	0,20	0,42	0,60	0,80

Пробу анализируемой воды объемом 2,50 мл провели через все стадии анализа, как и стандартный раствор, и измерили оптическую плотность этого раствора, она оказалась равной 0,55. Определить содержание ионов NO_3^- в анализируемой воде, г/л. *Ответ:* 2,2 г/л

17. Для определения железа в растворе технической серной кислоты взяли навеску серной кислоты 24,85 г. Железо окислили до Fe^{3+} и раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. Для фотометрирования взяли 10,00 мл полученного раствора и разбавили в мерной колбе до 100,0 мл. Концентрация железа в этом растворе по градуировочному графику соответствовала 0,78 мг. Вычислить массовую долю железа в образце. *Ответ:* 0,0785%
18. Для определения железа в воде в мерных колбах вместимостью 50,00 мл были приготовлены стандартный и исследуемый растворы. Для приготовления стандартного раствора взяли 8,00 мл раствора соли железа (III) ($c(\text{Fe}) = 0,0100$ мг/мл), а для приготовления исследуемого – 25,00 мл исследуемой воды. После добавления соответствующих реактивов оптическую плотность растворов определили на спектрофотометре: $A_{\text{ст.}} = 0,65$; $A_{\text{х}} = 0,62$. Вычислить концентрацию железа в исследуемом растворе в мг/л. *Ответ:* 3,05 мг/л
19. При фотометрическом определении Mn (II) в стали методом добавок пробу стали растворили в разбавленной азотной кислоте, прокипятили и отобрали две аликвотные части раствора в одинаковые мерные колбы. В одну из колб добавили стандартный раствор, содержащий 20,0 мг/мл Mn (II). В обеих колбах Mn (II) окислили до MnO_4^- действием периодата калия и растворы довели до метки дистиллированной водой:



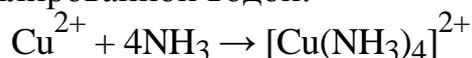
Поглощение полученных растворов, измеренное на фотоэлектроколориметре, составляло соответственно $A_x = 0,60$ и $A_{x+ст} = 0,80$. Определить содержание Mn (II) в анализируемом растворе, г/мл.

Ответ: 0,06 г/мл

20. При фотометрическом определении ванадия по методу добавок навеску стали массой 0,5036 г перевели в раствор и его объем довели до 50,00 мл. В две мерные колбы вместимостью 50,00 мл отобрали аликвоты раствора по 20,00 мл; в одну из колб добавили стандартный раствор соли ванадия (0,003 г), затем в обе колбы – пероксид водорода. Растворы в колбах довели до метки, измерили оптические плотности и получили $A = 0,20$ и $A_{x+ст} = 0,48$. Рассчитать массовую долю ванадия в стали.

Ответ: 1,06%

21. При определении содержания меди в сплаве методом добавок навеску сплава ($m_{\text{спл}}$) перевели в раствор и объем раствора довели в мерной колбе до 50,00 мл. Аликвоты растворов (10,00 мл) перевели в две мерные колбы вместимостью 50,00 мл. В одну из них добавили стандартный раствор, содержащий 100 мкг меди. В обе колбы ввели необходимые количества водного раствора аммиака и растворы в колбах довели до метки дистиллированной водой:



Определить массовую долю меди в сплаве, если при фотометрировании были получены следующие данные:

Вариант	I	II	III	IV
A_x	0,54	0,57	0,52	0,55
$A_{x+ст}$	0,65	0,60	0,64	0,65
$m_{\text{спл}}$	0,4880	0,5022	0,4516	0,4937

Ответ: 1) 0,50%; 2) 9,29%; 3) 2,36%; 4) 2,73%

22. При определении содержания никеля в сплаве применили метод дифференциальной фотометрии. Навеску сплава 0,3744 г после перевода в раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и раствор довели до метки дистиллированной водой. Аликвоту 10,00 мл полученного раствора поместили в мерную колбу вместимостью 50,00 мл, после создания аммиачной среды добавили бромную воду, раствор диметилглиоксима ($\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_3\text{O}_2$) и довели до метки дистиллированной водой; при этом образовалось винно-красное комплексное соединение никеля. Оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего 20 мкг/мл Ni, равна 0,28, оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 31

мкг/мл Ni, равна 0,42. Определить массовую долю никеля в сплаве.

Ответ: 3,65%

23. Относительная оптическая плотность раствора сульфосалицилатного комплекса железа (III) равна $A_{\text{отн.,x}} = 0,290$ ($l = 5$ см). Вычислить концентрацию железа (III) (мг/мл), если раствор сравнения содержал 0,0576 мг железа (III) в 50,00 мл, а молярный коэффициент поглощения сульфосалицилатного комплекса железа (III) равен 3000 л/моль·см.

Ответ: $2,23 \cdot 10^{-3}$ мг/мл

16. ЭКСТРАКЦИЯ

Решение типовых задач

Пример 1. При экстракционно-фотометрическом определении палладия его экстрагировали в дихлорэтан в форме нитройодидного комплекса $(\text{NuH})_2[\text{PdI}_4]$ при равенстве объёмов водной и органической фаз. Рассчитать коэффициент распределения D и степень экстракции R (%), если исходная концентрация Pd^{2+} в водной фазе $C(\text{Pd}^{2+})_{\text{исх}} = 2,5$ мкг/мл; концентрация Pd^{2+} в водной фазе после экстракции $C(\text{Pd})_{\text{в}} = 0,020$ мкг/мл.

Решение

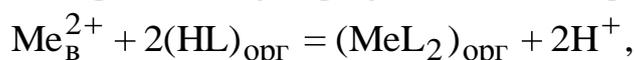
$$D = \frac{C \text{ Pd}_{\text{орг}}}{C \text{ Pd}_{\text{в}}} = \frac{2,5 - 0,02}{0,02} = 124$$

$$R = \frac{C \text{ Pd}_{\text{орг}}}{C \text{ Pd}_{\text{исх}}} \cdot 100\% = \frac{2,5 - 0,02}{2,5} \cdot 100\% = 99,2\%$$

Пример 2. Ионы металла экстрагируют из водной фазы объёмом 50,00 мл с концентрацией $C(\text{Me}^{n+}) = 10^{-6}$ моль/л при $\text{pH} = 7$ в форме хелата MeL_2 . Объём растворителя 10,00 мл. Концентрация органического реагента HL в растворителе $C(\text{HL})_{\text{орг}} = 10^{-4}$ моль/л. Рассчитать константу экстракции K , если степень извлечения металла в органическую фазу составляет 40%.

Решение

Экстракция металла в органическую фазу описывается равновесием



тогда

$$K = D \cdot \frac{H^+ \bar{2}}{H^+ \bar{2}_{\text{орг}}}$$

Степень экстракции R равна

$$R = \frac{D}{D + V_B/V_{\text{орг}}} \cdot 100\%$$

тогда

$$K = D \cdot \frac{H^+ \bar{2}}{H^+ \bar{2}_{\text{орг}}} = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_B \cdot H^+ \bar{2}}{V_{\text{орг}} \cdot H^+ \bar{2}_{\text{орг}}} = \frac{40}{100 - 40} \cdot \frac{50 \cdot (10^{-2})^2}{10 \cdot (10^{-4})^2} = 3,3 \cdot 10^{-6}$$

Пример 3. Определить степень извлечения и понижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию при встряхивании 50,00 мл раствора 0,5000М FeCl₃ и 5,000М HCl с 5,00 мл диэтилового эфира, если коэффициент распределения FeCl₃ в системе эфир – вода в этих условиях составляет 17,6. Рассчитать число последовательных экстракций, необходимых для доведения концентрации Fe³⁺ в водной фазе до 5·10⁻³ моль/л.

Решение

Степень извлечения R и снижение концентрации FeCl₃ в водной фазе за одну экстракцию (c₁) вычисляем по формулам:

$$R = \frac{D}{D + V_B/V_{\text{орг}}} \text{ и } c_1 = c_0 \frac{V_B}{V_B + V_{\text{орг}} \cdot D}, \text{ где}$$

V_B – объём водной фазы, мл;

V_{орг} – объём органической фазы, мл.

Подставляя данные условия задачи, получаем

$$R = \frac{17,6}{17,6 + 50/5} \cdot 100\% = 63,8\%;$$

$$c_1 = 0,5 \cdot \frac{50}{50 + 5 \cdot 17,6} = 0,18 \text{ моль/л}$$

Число экстракций *m*, необходимое для понижения концентрации Fe³⁺ до 5·10⁻³ моль/л, определяем по уравнению

$$m = \frac{\lg c_{\text{нач}} - \lg c_{\text{кон}}}{\lg(V_{\text{в}} + V_{\text{орг}} \cdot D) - \lg V_{\text{в}}};$$

$$m = \frac{\lg 0,5 - \lg(5 \cdot 10^{-3})}{\lg(50 + 5 \cdot 17,6) - \lg 50} = \frac{1,0 - 0,7 - 3 + 0,7}{2,14 - 1,70} = \frac{2,6}{0,44} = 5,9 \approx 6 \text{ экстракций.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать коэффициенты распределения (D) и степень экстракции (R, %) для Pt^{2+} в форме нитронийодидного комплекса $(\text{NytH})_2[\text{PtI}_4]$ в дихлорэтано при $V_{\text{в}}=V_{\text{орг}}$, если экспериментально установлено:

$C(\text{Pt}^{2+})_{\text{исх}}$, мкг/мл.....	49	98	490
$C(\text{Pt}^{2+})_{\text{в}}$, мкг/мл.....	0,25	0,48	4,0

 Ответ: а) 195; 99,5%; б) 203; 99,55; в) 121,5; 99,0%.
2. Рассчитать коэффициенты распределения (D) и степень экстракции (R, %) для родия в дихлорэтано в форме нитронийодидного комплекса при равенстве объёмов водной и органических фаз. В условиях эксперимента получены следующие данные:

$C(\text{Rh}^{2+})_{\text{исх}}$, мкг/мл.....	51,5	206,0	515,0
$C(\text{Rh}^{2+})_{\text{орг}}$, мкг/мл.....	50,2	199,5	486,0

 Ответ: а) 38,6; 97,5%; б) 30,7; 96,9%; в) 16,7; 94,4%
3. Рассчитать процент экстракции металла из водной фазы объёмом 50,00 мл с концентрацией $C(\text{Me}^{n+})=1 \cdot 10^{-6}$ моль/л при pH=8. В качестве экстрагента используют 20,00 мл дихлорэтано с концентрацией реагента $C(\text{HL})=10^{-5}$ моль/л. Константа экстракции хелата MeL_2 равна $3,3 \cdot 10^{-6}$.
 Ответ: 99,2%
4. Ионы металла экстрагируют из водного раствора объёмом 100,0 мл с концентрацией $C(\text{Me}^{n+})=10^{-5}$ моль/л при pH=6 в форме хелата MeL_2 с помощью 10,00 мл органического реагента с концентрацией $C(\text{HL})_{\text{орг}}=10^{-2}$ моль/л в хлороформе. Рассчитать константу экстракции K, если степень извлечения металла составляет 70%.
 Ответ: $2,3 \cdot 10^{-7}$
5. Рассчитать константу экстракции металла в органическую фазу, если объём водной фазы 100 мл, $C(\text{Me}^{n+})=1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Объём дихлорэтано для одноактной экстракции 20,00 мл, концентрация органического реагента в дихлорэтано $C(\text{HL})=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Степень экстракции металла составляет 45%.
 Ответ: $4,1 \cdot 10^{-2}$

6. Определить степень извлечения пикриновой кислоты из водного 0,05M раствора при трёхкратной экстракции бензолом при $V_{\text{бенз}}/V_{\text{водн}}=1:10$. Коэффициент распределения пикриновой кислоты в системе бензол – вода составляет 35. Какова остаточная концентрация пикриновой кислоты в водном растворе? *Ответ:* 98,9%; $5,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
7. Можно ли добиться 99%-ного извлечения растворённого вещества с константой распределения 20 в результате: а) однократной обработки 100,0 мл водного раствора этого вещества 25,00 мл бензола; б) трёхкратной такой же обработки? *Ответ:* а) нет, $R=83\%$; б) да, $R=99,5\%$.
8. Определить степень извлечения R_1 (при однократной экстракции) и R_m (при m -кратной экстракции) купфероната олова (IV) и остаточную концентрацию в водной фазе при pH 2 из V_B мл водного раствора при m -кратном встряхивании с V_0 мл бензола, если коэффициент распределения $D=350$, а начальная концентрация c_B^0 моль/л:

Вариант	V_B , мл	V_0 , мл	m	c_B^0 , моль/л
1	10,00	2,00	1	0,2
2	20,00	2,00	3	0,5
3	25,00	2,00	2	0,5

Ответ: 1) 98,59%; 98,59%; $2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2) 97,22%; 99,998%; $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3) 96,55%; 99,88%; $6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

9. Определить степень извлечения и снижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию и число последовательных экстракций, необходимое для понижения концентрации алюминия (III) в водной фазе до конечной концентрации c' , если V_B мл 0,05M $AlCl_3$ встряхивают с V_0 мл ацетилацетона при pH 2,0, а коэффициент распределения составляет 23:

Вариант	V_B , мл	V_0 , мл	c' , моль/л
1	10,00	2,00	$1 \cdot 10^{-4}$
2	25,00	5,00	$5 \cdot 10^{-3}$
3	50,00	5,00	$1 \cdot 10^{-3}$

Ответ: 1) 82,14%; $8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4; 2) 82,14%; $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2; 3) 69,7%; $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4.

10. Из водных 0,1 M растворов солей V_B мл, извлекают в виде оксихинолятов трёхкратной экстракцией хлороформом; а) лантан; б) самарий. Коэффициенты распределения равны $D_{La}=370$, $D_{Sm}=280$. Рассчитать минимальный расход растворителя для извлечения каждого из элементов, чтобы

концентрация его в водном растворе понизилась до конечной концентрации c' :

Вариант	$V_B(La)$, мл	$V_B(Sm)$, мл	c' , моль/л
1	250,0	200,0	$1 \cdot 10^{-3}$
2	50,00	25,00	$5 \cdot 10^{-4}$
3	100,0	100,0	$1 \cdot 10^{-4}$

Ответ: 1) а) 7,50 мл, б) 7,86 мл; 2) а) 1,98 мл, б) 1,32 мл; 3) а) 7,29 мл, б) 9,63 мл.

17. ХРОМАТОГРАФИЯ

Решение типовых задач

Пример 1. Скорость потока газа-носителя гелия составляет $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Определить удерживаемый объём и приведённый удерживаемый объём оксида углерода CO на данной колонке, если время удерживания гелия 40 с, оксида углерода – 6 мин. Гелий на данной колонке практически не сорбируется.

Решение

Удерживаемый объём CO определяют, исходя из времени удерживания и расхода газа-носителя:

$$V(CO) = 30 \cdot 6 = 180 \text{ см}^3$$

За 40 с через колонку пройдёт газа-носителя:

$$V(He) = 30 \cdot \frac{40}{60} = 20 \text{ см}^3$$

Приведённый удерживаемый объём можно определить как разность между удерживаемыми объёмами данного компонента и соединения, несорбируемого на данной колонке. Инертный газ-носитель гелий имеет минимальную способность к сорбции. Таким образом, искомая величина будет равна:

$$V'(CO) = 180 - 20 = 160 \text{ см}^3$$

Пример 2. Ширина основания хроматографического пика этанола составляет 20 мм. Число теоретических тарелок для этанола на данной колонке определено и равно 2000. Скорость движения диаграммной ленты самописца 1200 мм/ч. Вычислить время удерживания этанола и высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ), если длина колонки равна 1 м.

Решение

Определяем высоту, эквивалентную теоретической тарелке:

$$\text{ВЭТТ} = 1000 \text{ мм} / 2000 = 0,5 \text{ мм}$$

Число теоретических тарелок определяем по уравнению:

$$n = 16 \left(\frac{l_R}{\mu_n} \right)^2,$$

где l_R – расстояние удержания; μ_n - ширина основания пика.

$$\text{Отсюда } l_R = \mu_n \cdot \sqrt{\frac{n}{16}} = 20 \sqrt{2000/16} = 224 \text{ мм}.$$

Находим время удерживания:

$$t_R = \frac{224 \cdot 60}{1200} = 11 \text{ мин.}$$

Пример 3. В анализируемой пробе находятся метан и оксид углерода. Времена удерживания этих соединений на данной хроматографической колонке равны соответственно 5,50 и 7,00 мин. Ширина пиков на половине их высоты равна соответственно 30 и 95 с. Определить степень разделения этих веществ. Форма пиков близка к кривой нормального распределения.

Решение

Степень разделения определяем по формуле:

$$R = \frac{\Delta t_R}{\tau_{0,5}(\text{CH}_4) + \tau_{0,5}(\text{CO})},$$

где Δt_R - разность времен удерживания оксида углерода и метана;

$\tau_{0,5}(\text{CH}_4)$ и $\tau_{0,5}(\text{CO})$ - ширина пиков на половине высоты.

$$\Delta t_R = 7 \text{ мин} - 5,50 \text{ мин} = 1,50 \text{ мин} = 90 \text{ с};$$

$$R = \frac{90}{30 + 95} = 0,72.$$

Поскольку $R < 1$, разделение не достаточно полное.

Пример 4. Определить массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компонент смеси:	пропан	бутан	пентан	циклогексан
S, мм ²	175	203	182	35
k.....	0,68	0,68	0,69	0,85

Решение

Расчёты проводим по методу внутренней нормализации, согласно которому:

$$\omega_i = \frac{S_i k_i}{\sum_i S_i k_i} \cdot 100\% \text{ , где}$$

ω_i - массовая доля i-го компонента в смеси, %;

S – площадь пика i-го компонента;

k_i – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора хроматографа к i -му компоненту.

Найдём приведённую суммарную площадь пиков:

$$\sum_i^n S_i k_i = 1750,68 + 2030,68 + 1820,69 + 350,85 = 4124.$$

Отсюда массовая доля пропана (%) равна:

$$\omega_{\text{пропана}} = \frac{1750,68}{4124} \cdot 100\% = 28,6\%.$$

Аналогично находим массовые доли ω (%) остальных компонентов смеси: $\omega(\text{бутана}) = 33,46\%$, $\omega(\text{пентана}) = 30,46\%$; $\omega(\text{циклогексана}) = 7,22\%$

При выполнении анализа по методу внутреннего стандарта расчёт проводим по формуле

$$\omega = \frac{S_i k_i}{S_{\text{ст}} k_{\text{ст}}} \cdot R \cdot 100\%, \text{ где}$$

$S_{\text{ст}}$ – площадь пика вещества, введенного в качестве внутреннего стандарта;

$k_{\text{ст}}$ – его поправочный коэффициент;

R – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

Пример 5. Через колонку, содержащую 5,0 г катионита, пропустили 250,0 мл 0,050 М раствора ZnSO_4 . Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50,00 мл, в каждой порции определяли содержание ионов цинка и получили следующие значения концентрации (моль/л): 1 – 0,008; 2 – 0,029; 3 – 0,038; 4 – 0,050; 5 – 0,050. Определить полную динамическую ёмкость (моль/г) катионита.

Решение

Вычисляем количество эквивалента Zn^{2+} , поглощённое катионитом из каждой порции раствора, принимая молярную массу эквивалента равной $M(1/2 \text{Zn}^{2+})$:

1. $\frac{0,050 - 0,0080 \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 4,20 \text{ ммоль } 1/2 \text{Zn}^{2+}$;
2. $\frac{0,050 - 0,029 \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 2,10 \text{ ммоль } (1/2 \text{Zn}^{2+})$;
3. $\frac{0,050 - 0,038 \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 1,20 \text{ ммоль } (1/2 \text{Zn}^{2+})$;
4. 0 ммоль $(1/2 \text{Zn}^{2+})$;
5. 0 ммоль $(1/2 \text{Zn}^{2+})$.

Всего в пяти порциях раствора поглощено:

$$4,20 + 2,10 + 1,20 = 7,50 \text{ ммоль } (1/2 \text{Zn}^{2+}).$$

Отсюда динамическая ёмкость катионита для ионов цинка равна:

$$k = \frac{7,50}{5} = 1,50 \text{ ммоль } (1/2 \text{ Zn}^{2+}) \text{ г.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Скорость потока несорбирующегося газа-носителя аргона составляет $40 \text{ см}^3/\text{мин}$. Вычислить удерживаемый объем и исправленный удерживаемый объем соединения X на данной хроматографической колонке, если время удерживания составляет 4 мин. Время удерживания аргона 30 с. *Ответ:* 160 см^3 ; 140 см^3 .
2. Определить время удерживания несорбирующегося вещества на хроматографической колонке, если удерживаемый объем некоторого соединения Y составляет 150 см^3 , исправленный удерживаемый объем 120 см^3 . Скорость потока газа-носителя $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. *Ответ:* 1 мин.
3. Ширина основания хроматографического пика азота составляет 12 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика азота составляет 14 см. Вычислить число теоретических тарелок в данной колонке и высоту, эквивалентную теоретической тарелке, если длина колонки равна 2 м. *Ответ:* 2780; 0,7 мм.
4. Определить длину хроматографической колонки, если для хлороформа высота, эквивалентная теоретической тарелке, составляет 0,1 мм, время удерживания 212 с, ширина основания пика 12 с. *Ответ:* 0,5 м
5. Для контроля содержания следов инсектицида γ -гексахлорциклогексана в пищевых продуктах используют хроматографические методы. ВЭТТ хроматографической колонки составляет 0,5 мм, длина колонки 1 м, время удерживания данного соединения 210 с. Оценить ширину хроматографического пика этого соединения на хроматограмме, если скорость движения диаграммной ленты составляет 1200 мм/ч . *Ответ:* 6,2 мм.
6. В газовых смесях содержатся пары этанола и метанола. Определить степень разделения этих соединений (R). Форма пиков близка к кривой нормального распределения. Характеристики пиков представлены в таблице:

Номер смеси	Пик метанола		Пик этанола	
	Время удерживания, t_R , с	Ширина пика, $\tau_{0,5}$, с	Время удерживания, t_R , с	Ширина пика, $\tau_{0,5}$, с
1	210	18	270	25
2	190	16	210	21
3	195	15	260	30
4	204	19	230	24
5	230	30	300	50

Ответ: 1) 0,625; 2) 1,39; 3) 1,35; 4) 0,541; 5) 1,31

7. Для определения углеродсодержащих примесей в сере навеску серы массой m (г) обработали кислородом при 800°C , полученную CO_2 пропустили через хроматографическую колонку и определили площадь пика S_x на хроматограмме.

На основе результатов анализа стандартных образцов рассчитали градуировочный коэффициент $K(\text{CO}_2) = 1,01 \cdot 10^{-6}$ моль / мм^2 .

Определить массовую долю (%) углерода в сере по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m , г.....	10,0	5,0	1,0
S , мм^2	866	4660	82,5

Ответ: 1) 0,105%; 2) 1,13%; 3) 0,1%

8. Рассчитать массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Вариант	Газ	S , мм^2	k
1	Этанол	3524	0,64
	Метанол	13	0,58
2	Метан	207	1,23
	Этан	4	1,15
3	Динитробензол	305	1,22
	Нитробензол	12	1,07

Ответ: 1) 99,67%; 0,33%; 2) 98,26%; 1,74%; 3) 96,52%; 3,48%

9. При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика $S(\text{фурфурола})$ сравнивали с площадью пика оксилола $S(\text{ксилола})$, который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, и исследуемого образца получили следующие результаты:

Вариант	Стандартный образец		Исследуемый образец	
	$S(\text{фурфурола})$, мм^2	$S(\text{ксилола})$, мм^2	$S(\text{фурфурола})$, мм^2	$S(\text{ксилола})$, мм^2
1	11	25	18,5	22
2	15	28	19,5	24
3	21	35	25	32

Принять $k=1$ для обоих компонентов. Определить массовую долю (%) фурфурола в исследуемом образце. Ответ: 1) 47,78%; 2) 37,92%; 3) 32,55%.

10. Рассчитать массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Вариант 1			Вариант 2			Вариант 3		
Газ	S, мм ²	k	Газ	S, мм ²	k	Газ	S, мм ²	k
Бензол	20,6	0,78	о-Ксилол	16,7	0,84	Бензол	85	1,0
Толуол	22,9	0,79	м-Ксилол	20,3	0,81	Гексан	27	1,1
Этилбензол	30,5	0,82	п-Ксилол	8,5	0,81	Пропилен	34	1,1
Кумол	16,7	0,84	Этилбензол	30,4	0,82	Этанол	11	1,8

Ответ: 1) 21,95%; 2) 24,72%; 3) 34,17%

11. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные:

m, мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
h, мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 г исследуемого раствора получен пик высотой 57 мм. Вычислить массовую долю (%) этилового спирта. Ответ: 3,58%.

12. Реакционную смесь после нитрования толуола проанализировали методом газо-жидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Вариант	Взято		S _{толуола} , мм ²	k	S _{этилбензола} , мм ²	k
	m _{толуола} , Г	m _{этилбензола} , Г				
1	12,75	1,25	307	1,01	352	1,02
2	15,26	1,09	108	0,79	158	0,82
3	25,16	1,28	80	0,79	109	0,82

Ответ: 1) 8,47%; 2) 4,70%; 3) 3,60%

13. Чувствительность детектора хроматографа к о-ксилолу, м-ксилолу и п-ксилолу практически одинакова. Определить массовую долю (%) каждого из них в их смесях. Параметры пиков на хроматограммах приведены в таблице, где $\mu_{0,5}$ – полуширина пиков (мм). Форма пиков близка к кривой нормального распределения (принять k=1).

Номер смеси	о-Ксилол		м-Ксилол		п-Ксилол	
	h, мм	$\mu_{0,5}$, мм	h, мм	$\mu_{0,5}$, мм	h, мм	$\mu_{0,5}$, мм
1	70	12	95	15	30	17
2	72	11	80	13	35	19
3	74	12	75	16	35	19
4	70	12	80	13	35	19
5	70	12	75	16	40	20

Ответ: 1) 30,2%; 51,4%; 18,2%; 2) 31,7%; 41,6%; 26,7%; 3) 32,2%; 43,6%; 24,2%; 4) 44,2%; 20,6%; 35,2%; 5) 29,6%; 42,3%; 28,1%.

14. Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250,0 мл 0,08М CuSO₄. Выходящие из колонки порции раствора по 50,00 мл титровали 0,1н. раствором тиосульфата натрия ($f_{\text{экв}}=1$) и получили следующие результаты:

Порция раствора:.....	1	2	3	4	5
Расход тиосульфата натрия на титрование, мл.....	0	12,00	25,00	39,20	39,20

Вычислить динамическую ёмкость (моль/г) катионита по меди, если молярная масса эквивалента составляет $M\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right)$.

Ответ: 1,69ммоль/г

15. Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита пропустили 500 мл 0,05 н. раствора соли никеля? Полная динамическая емкость в данных условиях разделения равна 1,4 ммоль/г. *Ответ:* 0,323 г.

18. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать относительную и абсолютную погрешности измерения массы навески вещества и объема раствора по бюретке, если они составляют: а) 3,8000 г; б) 5,15 мл.

Решение

Все величины измеряются с некоторой погрешностью. Обычно значение измеряемой величины записывают так, чтобы последняя значащая цифра являлась малодостоверной. В массе навески 3,8000 г абсолютная недостоверность взвешивания на технических весах составляет 0,1 г, относительная погрешность:

$$(0,1 / 3,8) \cdot 100 = 2,6 \%$$

Абсолютная погрешность измерения объема раствора по бюретке составляет 0,01 мл, относительная недостоверность: $(0,01/5,15) \cdot 100 = 0,19\%$.

Пример 2. При определении содержания свинца в сплаве были получены следующие результаты (%): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,49. Оценить наличие грубых ошибок, рассчитать среднее арифметическое значение и его доверительный интервал.

Решение

Наличие грубых ошибок оцениваем по Q-критерию. Располагаем экспериментальные данные в порядке возрастания величин:

14,25; 14,40; 14,43; 14,44; 14,45; 14,49; 14,50; 14,52; 14,54; 14,58.

Предполагаем, что значения 14,25 и 14,58 являются результатами грубой ошибки.

Рассчитываем критерий Q для этих величин по формуле

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R},$$

где R – размах варьирования, $R = x_{\max} - x_{\min}$ – разница между двумя крайними значениями в ряду величин x_i (расположенных в порядке возрастания); x_1 (расположенных в порядке возрастания); x_1 – подозрительно выделяющееся значение; x_2 – соседнее с ним значение.

$$Q_1 = (14,40 - 14,25)/(14,58 - 14,25) = 0,45;$$

$$Q_2 = (14,58 - 14,54)/(14,58 - 14,25) = 0,12.$$

Для $P = 0,95$ и $n=10$ табличное значение $Q = 0,42$. $Q_1 > 0,42$, поэтому значение $x_1 = 14,25$ считаем недостоверным и исключаем из числа статистически обрабатываемых величин.

В измерении $x_{10} = 14,58$ грубая ошибка отсутствует, так как $Q_2 < 0,42$.

Вычисляем среднее арифметическое значение из 9 определений по формуле

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n},$$

где $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n$ – результаты измерений величины, истинное значение которой равно μ (генеральное среднее).

Находим стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}},$$

где $(x_i - \bar{x})$ – единичное отклонение, т.е. отклонение отдельного измерения от среднего арифметического; $n-1 = f$ – число степеней свободы.

$$S = \sqrt{\frac{0,08^2 + 0,05^2 + 0,04^2 + 0,03^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,04^2 + 0,06^2 + 0,10^2}{9-1}} = 5,82 \cdot 10^{-2}.$$

Вычисляем доверительный интервал по уравнению:

$$\Delta \bar{x} = \pm \frac{t_{f,p} \cdot S}{\sqrt{n}},$$

где t - коэффициент Стьюдента (t -критерий) при выбранной доверительной вероятности ($P = 0,95$) и числе определений ($n=9$); $t = 2,31$ (см. приложение):

$$\Delta \bar{x} = \pm \frac{2,31 \cdot 5,82 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{9}} = 0,04$$

Среднее значение результата анализа свинца при $P = 0,95$ определяется доверительным интервалом $\bar{X} \pm \Delta \bar{x} = 14,48 \pm 0,04\%$ Pb.

Пример 3. При анализе стандартного образца, содержащего 1,47% Ag, были получены следующие результаты (%): 1,31; 1,45; 1,42; 1,32; 1,30. Определить S , $\Delta \bar{x}$ и сделать выводы о наличии систематической погрешности в использованном методе определения серебра.

Решение

Находим среднее арифметическое значение:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n},$$

$$\bar{X} = (1,31 + 1,45 + 1,42 + 1,32 + 1,30) / 5 = 1,36.$$

Находим стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}},$$

$$S = \sqrt{\frac{(0,05)^2 + (0,09)^2 + (0,06)^2 + (0,04)^2 + (0,06)^2}{5 - 1}} = 6,96 \cdot 10^{-2}.$$

Вычисляем доверительный интервал по уравнению:

$$\Delta \bar{x} = \pm \frac{t_{f,p} \cdot S}{\sqrt{n}}, \text{ где}$$

t - коэффициент Стьюдента (t -критерий) при выбранной доверительной вероятности ($P = 0,95$) и числе определений ($n=5$); $t = 2,78$ (см. приложение):

$$\Delta \bar{x} = \pm \frac{2,78 \cdot 6,96 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} = 0,09.$$

Среднее значение результата анализа серебра при $P = 0,95$ определяется доверительным интервалом $\bar{X} \pm \Delta \bar{x} = 1,36 \pm 0,09\%$ Ag.

Истинное значение содержания серебра не попадает в доверительный интервал. Следовательно, этот метод определения серебра имеет систематическую погрешность.

Пример 4. Для серии значений объемов титранта, равных 9,22; 9,26; 9,24 и 9,27 мл, рассчитать среднее и доверительный интервал среднего при $P=0,95$.

Решение

Среднее значение равно

$$\bar{x} = \frac{9,22 + 9,26 + 9,24 + 9,27}{4} = 9,25 \text{ мл.}$$

Стандартное отклонение равно:

$$s(x) = \sqrt{\frac{(9,22 - 9,25)^2 + (9,26 - 9,25)^2 + (9,24 - 9,25)^2 + (9,27 - 9,25)^2}{4 - 1}} = 0,022 \text{ мл.}$$

Табличное значение коэффициента Стьюдента $t (P=0,95, f=3)=3,18$.

Доверительный интервал составляет:

$$9,25 \pm \frac{3,18 \cdot 0,022}{\sqrt{4}} = 9,25 \pm 0,04 \text{ мл.}$$

Полученный результат округляем так, чтобы полуширина доверительного интервала содержала только *одну* значащую цифру.

Задачи для самостоятельного решения

1. На титрование 200 мг Na_2CO_3 затрачено 20,0 мл раствора HCl . Абсолютные погрешности взвешивания $\pm 0,1$ мг, измерения объема по бюретке $\pm 0,02$ мл. Рассчитать относительную погрешность установления титра HCl . *Ответ:* $A = \pm 0,015 \%$.
2. Абсолютная погрешность измерения объема по бюретке $\pm 0,02$ мл. Вычислить относительную погрешность измерения следующих объемов (мл) раствора: 1, 10 и 20. *Ответ:* $A = 2; 0,2$ и $0,1 \%$.
3. При определении кальция гравиметрическим методом получили следующие результаты $\text{CaO} (\%)$: 12,86; 12,90; 12,93; 12,84. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания кальция. *Ответ:* 0,04.
4. В серебряной монете при анализе параллельных проб получили следующее содержание серебра ($\%$): 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $P = 0,95$). *Ответ:* 0,078.
5. При анализе топаза получили следующие данные о содержании в нем $\text{Al}_2\text{O}_3, \%$: 53,96; 54,15; 54,05; 54,03; 54,32. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой. *Ответ:* нет.

6. При анализе апатита получили следующие данные о содержании в нем P_2O_5 (%): 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой. *Ответ:* да.
7. Содержание фосфора в чугуна по данным атомно-эмиссионного анализа составляет (%): 0,26; 0,24; 0,21; 0,23; 0,27; 0,30. Является ли величина 0,30% промахом? *Ответ:* не является.
8. Содержание SiO_2 в образце силиката по результатам гравиметрического анализа составляет (%): 43,10; 43,15; 43,25; 43,45; 43,20. Имеется ли промах в выборке результатов? *Ответ:* не имеется.
9. Имеется ли промах в результатах, полученных хроматографическим методом при определении антипирина в крови (мкг/г плазмы): 0,01; 0,06; 0,03; 0,04; 0,02; 0,05? *Ответ:* не имеется.
10. Потенциометрическим методом получены следующие результаты определения нитратов в картофеле (мг/кг продукта): 80, 100, 75, 90, 85. Имеется ли промах в выборке результатов анализа?
Ответ: промаха нет.
11. Имеется ли систематическая погрешность в определении платины новым методом, если при анализе стандартного образца платиновой руды, содержащего 85,97% Pt, были получены следующие результаты Pt (%): 85,97; 85,71; 85,84; 85,79? *Ответ:* нет.
12. По результатам 4 измерений найдены следующие значения массовой доли (%) бензойной кислоты в маринаде: 0,063; 0,066; 0,067; 0,064. Какое число определений необходимо выполнить, чтобы при $P = 0,95$ относительная погрешность среднего результата составила 3,5 %?
Ответ: $n = 5$.
13. При выплавке легированной стали определяли содержание углерода в различных пробах и получили следующие результаты (%): 0,42; 0,44; 0,47; 0,41; 0,44; 0,43; 0,40; 0,43. Найдите среднее, стандартное отклонение и доверительные границы ($P = 95\%$). *Ответ:* 0,43; 0,02138; $0,43 \pm 0,02$
14. Для определения калия в промстоке использовали пламенно-фотометрический метод (по предварительным данным стандартное отклонение метода $a = 1,1 \cdot 10^{-3}$ мг/л); были получены следующие результаты: 12,4; 12,8; 12,3; 12,4. Найдите доверительный интервал и доверительные границы ($P = 0,95$). *Ответ:* $12,5 \pm 0,4$
15. При определении кремния в листьях пшеницы фотометрическим методом получены следующие результаты (%): $1,2 \cdot 10^{-4}$; $1,4 \cdot 10^{-4}$; $1,2 \cdot 10^{-4}$. Найдите доверительный интервал ($P = 0,95$). *Ответ:* $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
16. При измерении pH крови больного были получены следующие результаты: 6,95; 6,93; 6,95. Найдите доверительный интервал, если предварительно найдено, что абсолютная погрешность составляет $1 \cdot 10^{-2}$ единиц pH ($P = 0,95$). *Ответ:* $6,94 \pm 0,02$

17. Студент получил следующие результаты определения концентрации (М) раствора соляной кислоты: 0,1003; 0,1004; 0,1003; 0,1008. Следует ли исключить выпадающий результат? Почему докажете. *Ответ:* нет
18. Определяя константу диссоциации кислоты, химик получил следующие значения: $4,27 \cdot 10^{-4}$; $4,63 \cdot 10^{-4}$; $4,18 \cdot 10^{-4}$. Должен он оставить все результаты для дальнейшей обработки? *Ответ:* да
19. Два студента определяли концентрацию раствора соляной кислоты и получили следующие результаты (М): 1-й студент 0,1113; 0,1112; 0,1109; 0,1111; 2-й студент 0,1106; 0,1103; 0,1107; 0,1105. Значима ли разница между результатами, полученными студентами ($P = 0,95$)? Подтвердите расчетом *Ответ:* нет
20. Из данных, приведенных ниже для разных выборочных совокупностей, рассчитайте среднее и его доверительный интервал (при $P=0,95$). Оцените воспроизводимость определения.
- а) При определении свинца в пищевых продуктах атомно-абсорбционным методом получены следующие результаты (мг/кг): 5,5; 5,4; 5,6; 5,7; 5,6; 5,4. *Ответ:* $5,5 \pm 0,1$, $S_r = 0,02$.
- б) При определении марганца в природной воде получено радиоактивационным методом (нг/мл): 0,35; 0,75; 0,65; 0,45; 0,55; 0,30; 0,80. *Ответ:* $0,5 \pm 0,2$, $S_r = 0,35$.
- в) При определении нитратов в арбузах методом прямой потенциометрии получены следующие результаты (мкг/г): 0,28; 0,27; 0,25; 0,32; 0,26. *Ответ:* $0,28 \pm 0,03$; $S_r = 0,10$.
- г) Данные определения хрома в сточных водах красильного производства спектрофотометрическим методом (мкг/мл): 0,25; 0,36; 0,29; 0,33. *Ответ:* $0,31 \pm 0,08$; $S_r = 0,16$.
- д) При определении вольфрама в почвах ферментативным методом получены следующие результаты (мкг/г вытяжки): 0,021; 0,042; 0,028; 0,053; 0,018. *Ответ:* $0,03 \pm 0,02$; $S_r = 0,47$.
21. Можно ли утверждать на основании результатов анализа стандартных образцов, что методика имеет погрешность?
- а) При анализе стандартного образца стали, содержащего по паспорту 0,27% никеля, получены следующие данные (%): 0,26; 0,27; 0,30; 0,26; 0,40; 0,28; 0,29. *Ответ:* не имеет.
- б) При анализе сплава титриметрическим методом получены следующие содержания меди (%): 8,29; 8,32; 8,36; 8,30. Содержание меди по паспорту равно 8,30%. *Ответ:* не имеет.
- в) Содержание фосфора в стандартном образце чугуна по данным атомно-эмиссионного анализа составляет (%): 0,26; 0,16; 0,21; 0,26; 0,40. Содержание фосфора по паспорту образца равно 0,39%. *Ответ:* имеет.
- г) Содержание бромид-ионов в стандартном образце минеральной воды составляет по паспорту 0,019 г/л, а по данным потенциометрического анализа – 0,008; 0,01; 0,019; 0,007; 0,016; 0,007 г/л. *Ответ:* имеет.

- д) Содержание СаО в стандартном образце карбонатной горной породы по данным рентгенофлуоресцентного анализа составляет 20,3; 24,5; 18,8; 36,7; 22,4; 19,6%, а по паспорту – 23,5%. *Ответ:* не имеет.
22. В двух лабораториях при определении кремния в биологическом материале дифференциально-спектрофотометрическим методом получили следующие результаты (%):
I – 0,84; 0,95; 0,91; 0,91
II – 0,90; 0,82; 0,96; 0,91; 0,81
Существует ли значимое расхождение между результатами двух лабораторий? Если нет, объедините данные в одну выборку, рассчитайте среднее и доверительный интервал ($P = 0,95$). Если да, проведите расчеты для каждой лаборатории в отдельности. *Ответ:* нет; $0,89 \pm 0,04$.
23. При определении кальция в сыворотке крови комплексонометрическим и атомно-абсорбционным методами получены соответственно следующие результаты (мкг/мл): 104; 103; 108; 107 и 111; 109; 111. Можно ли объединить данные, полученные обоими методами ($P=0,95$)?
Ответ: нет
24. При определении кальция в стандартном образце известняка с содержанием 30,10% студент получил следующие результаты (%): 29,80; 29,41; 29,90; 30,00. Допущена ли систематическая погрешность ($P = 0,95$)? *Ответ:* нет. Как это доказать?
25. Сравните результаты, полученные спектрофотометрическим и полярографическим методами, если в магний-циркониевом сплаве найдено циркония (%):
спектрофотометрический метод 15; 12; 13; 16; 17;
полярографический метод 17,0; 16,5; 19,0; 15,5; 18,0; 15,6.
Можно ли объединить результаты для нахождения результата анализа?
Ответ: нет. Докажите.
26. Среднее из 5 результатов определения магния в доломите гравиметрическим методом составляет 10,21%, а среднее из 3 результатов определения магния в том же образце комплексонометрическим методом 10,40%. Установлено, что выборки имеют однородную дисперсию, равную $3,6 \cdot 10^{-3}$. Можно ли объединить результаты, найденные обоими методами? *Ответ:* нет. Как это доказать?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю.А. Золотова. М.: 3-е издание 2004. 361с.
2. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн. 2. Общие вопросы. / под ред. Ю.А. Золотова. 3-е издание 2004. 503с.
3. *Вершинин В.И., Власова И.В., Никифорова И.А.* Основы аналитической химии. Омск.: Изд-во ОмГУ, 2007. 592с.
4. *Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М.* Аналитическая химия. Проблемы и подходы. / Пер. с англ., под ред. Ю.А. Золотова. Т.1. М.: Мир: АСТ, 2004. 608с.
5. *Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М.* Аналитическая химия. Проблемы и подходы. / Пер. с англ., под ред. Ю.А. Золотова. Т. 2. М.: Мир: АСТ, 2004. 728 с.
6. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. Т. 1. / пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. М.: Техносфера, 2003. 416 с.
7. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. Т. 2. / пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. М.: Техносфера, 2004. 288 с.
8. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т. 1. / под ред. А.А. Ищенко. М.: Изд. центр «Академия», 2010. 352 с.
9. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т. 2. / под ред. А.А. Ищенко. М.: Изд. центр «Академия», 2010. 416 с.
10. Аналитическая химия. Т.1. Методы идентификации и определения веществ / под ред. Л.Н. Москвина. М.: Изд. центр «Академия», 2008. 576 с.
11. Аналитическая химия. Т.2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа / под ред. Л.Н. Москвина. М.: Изд. центр «Академия», 2008. 308 с.
12. Аналитическая химия. Т.3. Химический анализ / под ред. Л.Н. Москвина. М.: Изд. центр «Академия», 2010. 368 с.
13. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. М.: Дрофа, 2004. 318 с.
14. *Дорохова Е.Н.* Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2004. 361 с.
15. *Кочергина Л.А., Орлова Т.Д., Дмитриева Н.Г., Морозова Р.П.* Сборник задач по аналитической химии / под ред. *М.И. Базанова*. Иваново: ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2006. 120 с.
16. *Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю.* Примеры и задачи по аналитической химии. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. 304 с.
17. *Харламова Л.Н., Кудрявцева Л.М.* Учебное пособие по аналитической химии. Ч.1. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1987. 115 с.
18. *Коренман Я.И.* Задачник по аналитической химии. Физико-химические методы анализа. Воронеж : Издательство Воронеж. гос. технол. акад., 2004. 360 с.
19. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2-х ч. Ч.1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. 4-ое издание М.: Дрофа, 2007. 383с.
20. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2-х ч. Ч.2. Физико-химические методы анализа. 4-ое издание М.: Дрофа, 2007. 384с.
21. Задачник по аналитической химии / под ред. *Н.Ф.Клещёва*. М.: Химия, 1993. 224с.
22. Задачник по физико-химическим методам анализа / под ред. *Ю.С.Ляликова*. М.: Химия, 1972. 268 с.
23. *Чернова Р.К., Кулатина Е.Г., Козлова Л.М., Белолитцева Г.М.* Практикум по аналитической химии /под ред. Р.К Черновой. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2003. 240с.
24. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии: Изд. 6-е. М.: Изд-во Химия, 1989. 448 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Список сокращений, принятых в настоящем пособии

<i>Величины</i>	<i>Условное обозначение</i>
Ионная сила раствора	I
Коэффициент активности	γ
Активность	a
Константа диссоциации	k
Степень ионизации	α
Константа устойчивости	B
Водородный показатель	pH
Гидроксильный показатель	pOH
Плотность растворов	ρ
Константа гидролиза	K_h
Степень гидролиза	h
Молярная концентрация	M, моль/л
Фактор эквивалентности	$f_{эkv}$
Молярная масса эквивалента	M ($1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$)
Нормальная концентрация	0,1н KMnO_4 ($f_{эkv}=1/5$)
Титр раствора	T, г/мл
Произведение растворимости	K_s
Растворимость	S
Ионное произведение	ИП
Равновесный потенциал	E
Нормальный (стандартный) потенциал	E°
Объём мерной колбы	V_k
Объём аликвотной части	V_a
Навеска вещества	m
Оптическая плотность	A
Молярный коэффициент поглощения	ξ
Коэффициент распределения	D
Экстракции	R
Площадь хроматографического пика	S
Полуширина пика	$\mu_{0,5}$

Округление при арифметических действиях

При проведении любого расчета нужно уметь определить количество значащих цифр в числе, полученном в результате арифметических действий с числами, найденными экспериментально, расчетным путем или взятыми из таблиц.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим количеством десятичных знаков. Например, при сложении чисел 50,1, 2 и 0,55 значимость определяется недостоверностью числа 2, следовательно, сумму чисел $50,1 + 2 + 0,55 = 52,65$ следует округлять до 53.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, при сложении чисел $4 \cdot 10^{-5}$; $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ следует представить их следующим образом: $0,004 \cdot 10^{-2}$; $3,0 \cdot 10^{-2}$ и $0,015 \cdot 10^{-2}$. Пользуясь правилом значимости суммы, получаем $0,004 \cdot 10^{-2} + 3,00 \cdot 10^{-2} + 0,015 \cdot 10^{-2} = 3,02 \cdot 10^{-2}$, поскольку значимость суммы определится значимостью числа $3,00 \cdot 10^{-2}$, имеющего наименьшее число десятичных знаков.

Умножение и деление. Обычно для оценки значимости произведения или частного пользуются следующим правилом: значимость произведения или частного определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, при перемножении чисел 1,5 и 2,35 произведение должно содержать две значащие цифры, т.е. $1,5 \cdot 2,35 = 3,5$ (а не 3,525, как это получается при перемножении вручную или с помощью калькулятора).

Однако это правило иногда приводит к ошибочным выводам. Более строгий подход основан на сравнении относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная недостоверность равна отношению абсолютной недостоверности числа к самому числу. Относительная недостоверность произведения (или частного) равна сумме относительных недостоверностей сомножителей. Пусть, например, нужно найти частное $98:87,25$. Относительные недостоверности составляют: $1:98 = 1 \cdot 10^{-2}$ и $0,01:87,25 = 1 \cdot 10^{-4}$, следовательно, относительная недостоверность частного равна $0,01 + 0,0001 = 1,01 \cdot 10^{-2}$. При делении чисел с помощью калькулятора получаем число 1,1232. Абсолютная недостоверность частного равна $1,1232 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-2}$.

Таким образом, недостоверна вторая цифра после запятой и частное следует округлить до 1,12. Заметим, что, если руководствоваться нестрогим правилом, следует оставить лишь две значащие цифры, т.е. округлить частное до 1,1.

Однако в большинстве случаев можно пользоваться этим правилом без риска сильно ошибиться.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равное степени. Так, при возведении в квадрат она удваивается.

Извлечение квадратного корня. При извлечении корня также необходимо учитывать относительную недостоверность подкоренного числа. Относительная недостоверность результата извлечения корня вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, $\sqrt{1,00} = 1,000$, так как относительная недостоверность числа 1,00 равна $1 \cdot 10^{-2}$, а результата извлечения корня 0,005. Следовательно, абсолютная недостоверность результата равна $1,00 \cdot 0,005 = 0,005$. Таким образом, достоверность заключена в третьем знаке после запятой (в четвертой значащей цифре, а не в третьей, как в подкоренном числе).

Логарифмирование. При логарифмировании количество значащих цифр в мантиссе равно количеству цифр, которое содержал нестепенной член числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, так как она указывает лишь на порядок логарифмируемого числа. Например, $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$; $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,00$; $\lg 0,1 = -1,0$.

Абсолютная недостоверность логарифма приблизительно в 2,5 раза меньше относительной недостоверности числа под логарифмом. Например, если логарифм известен с точностью $1 \cdot 10^{-3}$, относительная погрешность логарифмируемой величины не меньше чем $2,5 \cdot 10^{-3}$.

При вычислении антилогарифмов чисел количество значащих цифр уменьшается. Например, $\text{antlg } 10,23 = 1,7 \cdot 10^{10}$.

Пример 1. При приготовлении раствора соли Мора были слиты 10,1 мл насыщенного раствора соли Мора, 2,55 мл концентрированной серной кислоты и 40 мл воды. Каков объем полученного раствора?

Решение

Складываем объемы всех растворов

$$40 + 10,1 + 2,55 = 52,65 \text{ мл.}$$

Наименьшее число значащих цифр после запятой имеет число 40, поэтому округляем полученную сумму до целого числа: $V = 53 \text{ мл.}$

Пример 2. Представьте в нормальном виде объем колбы емкостью 2000 мл, если точность измерения объема 10 мл.

Решение

Погрешность измерения содержится в третьей цифре числа, поэтому последний нуль незначим. Число значащих цифр равно 3, следовательно, в нормальном виде объем колбы следует записать следующим образом: $2,00 \cdot 10^3$ мл, или 2,00 л.

Пример 3. Какова концентрация хлорид-ионов в растворе, полученном сливанием равных объемов растворов, содержащих $2,0 \cdot 10^{-5}$ М хлорида натрия, $0,33 \cdot 10^{-4}$ М хлорида калия и $5,0 \cdot 10^{-6}$ М соляной кислоты?

Решение

Сначала преобразуем числа так, чтобы уравнивать показатели степеней, приводя их к наибольшему:

$$\begin{aligned} 2 \cdot 10^{-5} &= 0,2 \cdot 10^{-4}, \\ 0,33 \cdot 10^{-4} &= 0,33 \cdot 10^{-4}, \\ 5,0 \cdot 10^{-6} &= 0,050 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Число значащих цифр суммы должно определяться количеством их в числе $0,2 \cdot 10^{-4}$, имеющем наименьшее число значащих десятичных знаков. Поэтому округляем полученную сумму до первой цифры после запятой, т.е. до $0,6 \cdot 10^{-4}$. В конечном объеме концентрация хлорид-ионов составляет:

$$\frac{0,6 \cdot 10^{-4}}{3} = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Пример 4. При определении меди в сплаве йодометрическим методом на титрование аликвотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 0,2000 г в объеме 100,0 мл, израсходовано 8,53 мл 0,0100 н. раствора тиосульфата натрия. Вычислите содержание меди в сплаве (эквивалентная масса меди 63,54).

Решение

Содержание меди рассчитывают по формуле:

$$Cu = \frac{8,53 \cdot 0,0100 \cdot 63,54 \cdot 100,0}{10,00 \cdot 1000 \cdot 0,2000} \cdot 100 = 27,095\%$$

Наименьшее количество значащих цифр содержится в числе 8,53, поэтому округляем результат до сотых долей процента: 27,10%.

Пример 5. Вычислите результат и округлите его:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,125}{1,25}.$$

Решение. Вычисления производим на калькуляторе или вручную.

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,125}{1,25} = 1,76 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Вычисляем относительные недостоверности, считая абсолютные недостоверности равными ± 1 в последней значащей цифре:

$$0,01 \cdot 10^{-5} : 1,76 \cdot 10^{-5} = 0,006,$$

$$0,001 : 0,125 = 0,008,$$

$$0,01 : 1,25 = 0,008.$$

Находим сумму относительных недостоверностей:

$$0,006 + 0,008 + 0,008 = 0,022.$$

Абсолютная недостоверность результата равна

$$0,022 \cdot 1,76 \cdot 10^{-6} = 0,04 \cdot 10^{-6}.$$

Таким образом, недостоверность в последней цифре превышает 1 и правильнее округлить результат до $1,8 \cdot 10^{-6}$.

Пример 6. Вычислите рН $6,3 \cdot 10^{-5}$ н. раствора азотной кислоты.

Решение

При вычислении пользуемся таблицами четырехзначных логарифмов:

$$\text{рН} = - \lg 6,3 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,7993 = 4,2007.$$

В нестепенном члене логарифмируемого числа содержатся две значащие цифры, поэтому округляем мантиссу до двух цифр: рН = 4,20.

Пример 7. Какова концентрация хлорид-иона в растворе, если рСl = 5,12.

Решение

$$c_{\text{Cl}} = - \text{antlg } 5,12 = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько значащих цифр содержится в числах 125,4; 0,012; 904; $2 \cdot 10^{-2}$; $3,51 \cdot 10^3$; $3,00 \cdot 10^{-4}$?
2. Сколько значащих цифр содержится в числах 325,45; 0,00015; $1,2 \cdot 10^{-11}$; $1,20 \cdot 10^{-11}$; $0,01500 \cdot 10^{-4}$; 300,0?
3. Представьте в нормальном виде числа 10000 и 1200, если недостоверность заключена в четвертой значащей цифре.
4. Сколько цифр нужно оставить в результате измерения с тока 0,00576 А, если точность миллиамперметра $1 \cdot 10^{-6}$ А?
5. Округлите следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 10,13; 1,145; 0,3450; 0,3455.
6. Представьте в нормальном виде объем мерной колбы емкостью 200 мл, если точность измерения объема 1 мл.

7. Сложите следующие числа и округлите результат:
- $6,75 + 0,443 + 15,28$;
 - $0,10 + 0,1 + 10$;
 - $1,153 + 2,127 + 3,150$.
8. Найдите разность следующих чисел, округлите результат:
- $9,4514 - 9,0012$;
 - $1,1315 - 0,8355$;
 - $10,1412 - 10,0$.
9. Сложите следующие числа и округлите результат:
- $2,0 \cdot 10^{-5} + 1,15 \cdot 10^{-5} + 0,2 \cdot 10^{-3}$;
 - $4,183 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-3} + 5,13 \cdot 10^{-5}$.
10. Какова концентрация бромид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов $0,105 \text{ М}$ раствора бромида калия, $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора бромида кадмия и $2,03 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ бромоводородной кислоты?
11. Сколько граммов меди содержится в растворе, полученном при сливании по $0,5 \text{ л}$ $3 \cdot 10^{-5}$ и $4,05 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ растворов сульфата меди?
12. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном смешиванием трех объемов $0,1 \text{ М}$ раствора соляной кислоты и одного объема $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора азотной кислоты?
13. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном при смешивании равных объемов $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора гидроксида натрия и $1,03 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора гидроксида калия?
14. Найдите произведение следующих чисел и округлите результат:
- $5,1 \cdot 12,00$;
 - $1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 1,25$;
 - $0,975 \cdot 1,0$.
15. Вычислите результат:
- $144 : 1250$;
 - $1,05 : 97,8$;
 - $1 \cdot 10^{-6} : 0,25 \cdot 10^{-4}$.
16. Вычислите результат:
- $(1,12 + 0,035) \cdot 15,2 + (0,035 - 0,01) \cdot 1,4$;
 - $\frac{(1,145 - 1,140) \cdot 14,81}{18,2}$.
17. Каково содержание железа в руде, если на титрование аликвотной части $10,00 \text{ мл}$ раствора, полученного растворением навески $1,0000 \text{ г}$ в 200 мл , израсходовано $8,16 \text{ мл}$ **$0,05010 \text{ раствора}$** бихромата калия?
18. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, если $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$?

19. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра в присутствии $3,1 \cdot 10^{-3}$ М хлорида натрия (электростатическими взаимодействиями и побочными реакциями пренебрегите).
20. Найдите рН 0,01 М раствора азотной кислоты, $1,02 \cdot 10^{-4}$ раствора соляной кислоты, 0,0010 М раствора гидроксида натрия.
21. Найдите рВг в растворе, полученном при сливании объемов $1,01 \cdot 10^{-3}$ М раствора бромида калия и $2,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромоводородной кислоты.
22. Найдите рН смеси равных объемов $2,01 \cdot 10^{-5}$ М растворов соляной и $1,1 \cdot 10^{-3}$ М раствора азотной кислоты.
23. Найдите рН воды, если $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$.

Краткие сведения по математической обработке результатов анализа

Основной целью количественного химического анализа является получение данных о химическом составе вещества. Однако получаемые результаты в той или иной степени всегда искажены **погрешностями** определения и, таким образом, имеют лишь **приближенное** значение. В связи с этим, завершающей стадией количественного анализа химического состава вещества любым методом является **статистическая обработка** результатов измерений, которая позволяет оценить систематические и случайные погрешности, то есть осуществить контроль воспроизводимости (сходимости) и правильности результатов.

Расчет основных метрологических характеристик результатов прямых равноточных измерений. Содержание компонента в пробе при химическом анализе, как правило, устанавливают по небольшому числу параллельных определений ($n \geq 3$). Для расчета погрешности определения в этом случае, используют методы современной математической статистики, разработанные для малого числа определений. Полученные результаты рассматривают как **случайную (малую) выборку** из некоторой гипотетической генеральной совокупности, состоящей из всех возможных, в данных условиях, наблюдений.

В связи с этим различают параметры **малой выборки** случайной величины, которые зависят от числа наблюдений, и параметры генеральной совокупности, которые не зависят от числа наблюдений.

Все измерения подразделяются на **прямые** и **косвенные**.

При **прямых** измерениях численное значение измеряемой величины x сразу наблюдается из показаний прибора, причем каждый такой результат включает случайную погрешность.

Если отклонения, вызываемые случайными факторами, сравнимы по абсолютному значению с чувствительностью прибора, то они обнаруживаются прибором и при n измерениях одной и той же величины получаются отличающиеся результаты $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Статистическую обработку результатов измерений малой выборки (n), оценку их воспроизводимости и правильности проводят по нижеприведенной схеме.

Оценка воспроизводимости результатов при условии выполнения закона нормального распределения (закона Гаусса) среднее арифметическое из результатов всех измерений является наиболее вероятным и наилучшим значением определяемой величины:

- средней выборки;

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = 1/n \sum_{i=1}^n x_i$$

- единичное отклонение;
отклонение отдельного измерения от среднего арифметического:

$$\varepsilon_i = x_i - \bar{X}.$$

Алгебраическая сумма единичных отклонений равна нулю:

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = 0$$

- дисперсия, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение, коэффициент вариации;
- рассеяние результатов измерений относительно среднего значения принято характеризовать дисперсией S^2 :

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{x})^2 / (n - 1)$$

или стандартным отклонением (средним квадратическим отклонением СКО) - S :

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n - 1)}$$

Этот параметр обычно приводят при представлении результатов анализа. Он характеризует сходимость результатов.

Стандартное отклонение, деленное на среднее выборки, называют **относительным** стандартным отклонением:

$$Sr = S / \bar{X},$$

а это же выражение, умноженное на 100 % - коэффициентом вариации v (термин, не рекомендуемый в литературе по аналитической химии).

В целом метод (методика) анализа оптимальны в той области содержаний, в которой и абсолютное (S) и относительное (Sr) стандартные отклонения имеют минимальные значения.

Определение промахов, Q критерий

Определение грубых погрешностей (промахов) в серии параллельных измерений при малых выборках ($n < 10$) оценивают при помощи размаха варьирования по Q-критерию: $Q = |x_1 - x_2| / R$, где: x_1 - подозреваемый результат; x_2 - результат единичного определения ближайший по значению к x_1 ; R - размах варьирования; $R = x_{\max} - x_{\min}$, разница между наибольшим и наименьшим значениями в ряду измеренных величин.

Вычисленное значение Q сопоставляют с табличным значением Q ($P = 0,95; n_i$). Если $Q_{\text{эксп}} > Q(P_{\text{ср}}, n_i)$, то подозреваемый результат – промах и его следует отбросить.

Оценка правильности результатов определений. Доверительный интервал (Δx). Если воспроизводимость результатов определения (методи-

ку анализа) характеризуют стандартным отклонением, то сами результаты определения характеризуют доверительным интервалом среднего значения:

$$\Delta \bar{X} = \frac{t(p, f) \cdot S}{\sqrt{n}},$$

где $t(p, f)$ - коэффициент распределения Стьюдента при числе степеней свободы $f = n - 1$ и доверительной вероятности p (значения $t(p, f)$ табулированы). Значение P в аналитической химии обычно равно 0,95.

Коэффициент $t(p, f)$ показывает, во сколько раз разность между истинным и средним результатами больше стандартного отклонения среднего результата:

$$t(p, f) = \left| \mu - \bar{X} \right| / S_x = \left| \mu - \bar{X} \right| / \sqrt{n} / S$$

Значения среднего результата и доверительного интервала при окончательном оформлении результата должны быть выражены числами с одинаковым числом значащих чисел после запятой.

Доверительный интервал ограничивает область, внутри которой, при отсутствии систематических погрешностей, находится истинное значение измеряемой величины с заданной доверительной вероятностью P .

Для выявления наличия и значимости **систематической погрешности** применяют ряд способов: сравнение результата анализа соответствующего стандартного образца, метод добавок, сравнение с результатом анализа, выполненного другим независимым методом и др.

Сравнение двух средних значений искомой величины

Проводится по критериям Фишера (F-критерий) и t-критерию в тех случаях, когда один и тот же образец был проанализирован в разных лабораториях, в одной лаборатории, но в разный временной интервал и т.п. Пусть имеется 2 серии результатов:

I серия ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$) n_1, \bar{X}_1, S_1^2 ,

II серия ($x_1^2, x_2^2, x_3^2, \dots, x_n^2$) n_1, \bar{X}_2, S_2^2 .

Вычисляют F-критерий, исходя из значений дисперсий двух серий, причем в числителе находится большая по абсолютному значению величина:

$$F_{\text{выч}} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Критерий Фишера всегда больше единицы. Затем сравнивается вычисленное значение $F_{\text{выч}}$ с $F_{\text{табл.}}(p, f_1, f_2)$. Если $F_{\text{выч}} < F_{\text{табл.}}(p, f_1, f_2)$, то F-критерий обнаруживает незначимое различие, и, следовательно, между двумя сериями результатов отсутствует значимая случайная погрешность.

Для оценки наличия систематической погрешности между двумя сериями результатов находят t-критерий Стьюдента по уравнению:

$$t_{\text{выч.}} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

Пример сравнения результатов серий двух определений железа в соли комплексонометрическим и бихроматометрическим методами

Пусть на титрование 20 мл исследуемого раствора железа пошло соответственно 11,70; 11,60; 11,65 мл 0,05 н раствора комплексона III и 13,65; 13,50; 13,55 мл 0,05 н раствора бихромата калия. Для каждого отдельного титрования рассчитывают содержание железа x_1 , %. Находят $x \pm \Delta x$ для комплексонометрического и бихроматометрического титрования. Полученные результаты представляют в таблице.

Далее проводят сравнение воспроизводимости двух методов, сопоставляя дисперсии V_1 и V_2 .

Результаты определения содержания железа

Метод	x_1	n	\bar{x}	V	S	$\frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$ $\alpha = 0,95$	$x \pm \Delta x$
Комплексонометрический	0,470 0,466 0,468	3	0,468	$4,6 \cdot 10^{-6}$	0,0020	0,0050	$0,463 \pm 0,005$
Бихроматометрический	0,476 0,471 0,473	3	0,473	$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,0025	0,0062	$0,463 \pm 0,006$

Для этого рассчитывают отношение большей дисперсии к меньшей, обозначив отношение через $F_{\text{эксп.}}$:

$$F_{\text{эксп.}} = \frac{0,0025}{0,0020} = 1,25$$

Сравнивают полученное значение $F_{\text{эксп.}}$ с табличным значением F - распределения при 5 % - ном уровне значимости. $F_{\text{табл.}} = 19,2$ при $p = 0,05$ и $f_1 = 2$ и $f_2 = 2$. Так как $F_{\text{табл.}} > F_{\text{эксп.}}$, то расхождение между дисперсиями V_1 и V_2 незначимо.

Если расхождение между дисперсиями, характеризующими воспроизводимость двух методов, незначимо, то можно оценить расхождение между средними x_1 и x_2 при помощи t-критерия. Для этого рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий S^2 :

$$S^2 = \frac{(n_1 - 1) \cdot V_1 + (n_2 - 1) \cdot V_2}{n_1 + n_2 - 2},$$

и величину

$$t_{\text{эксп.}} = \frac{|X_1 - X_2|}{S} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

Получают $S^2 = 0,00225$, $S = 0,047$ и $t_{\text{эксп.}} = 0,16$. Сравнивают полученное значение $t_{\text{эксп.}}$ с $t_{\text{табл.}}$ при 5%-ном уровне значимости и при $f = n_1 + n_2 - 2$.

$$t_{\text{табл.}} = 2,78 \text{ при } p = 0,05 \text{ и } f = 4.$$

Так как $t_{\text{табл.}} > t_{\text{эксп.}}$, то можно считать, что $x_1 - x_2 = 0$. Следовательно, мы можем считать, что все полученные нами ($n_1 + n_2$) результаты отражают истинное содержание железа в пробе. Поэтому можно рассматривать все результаты как ряд из $n_1 + n_2$ вариантов и представить данные анализа в таблице.

Статистическая обработка результатов определения содержания железа двумя методами

x_1	n	x	V	S	$\frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$ $\alpha = 0,95$	$x \pm \Delta x$
0,470 0,466 0,468 0,476 0,471 0,473	6	0,471	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,0036	0,0038	$0,467 \pm 0,004$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_{1i} - X_1)^2 + \sum (X_{2i} - X_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Найденное значение $t_{\text{выч.}}$ сравнивают с $t(p,f)$ табличным. Если $t_{\text{выч.}} > t(p,f)$, то расхождение значимо и следует искать систематическую погрешность. Если исследуется отклонение экспериментально найденного результата $x_{\text{ср}}$ от теоретически известной величины μ , то применяется отношение:

$$t_{\text{эксп.}} = \frac{|\bar{X}_1 - \mu|}{S} \cdot \sqrt{n_A}$$

Справочные данные для аналитических расчетов

Таблица 1

Атомные массы элементов

Название элемента	Символ	Атомная масса	Название элемента	Символ	Атомная масса
Азот	N	14,01	Неодим	Nd	144,24
Актиний	Ac	227,00	Неон	Ne	20,18
Алюминий	Al	26,98	Никель	Ni	58,70
Аргон	Ar	39,95	Ниобий	Nb	92,91
Барий	Ba	137,33	Олово	Sn	118,69
Бериллий	Be	9,01	Осьмий	Os	190,20
Бор	B	10,81	Палладий	Pd	106,40
Бром	Br	79,90	Платина	Pt	195,09
Ванадий	V	50,94	Полоний	Po	209,00
Висмут	Bi	208,98	Празеодим	Pr	140,91
Водород	H	1,01	Протактиний	Pa	231,04
Вольфрам	W	183,85	Радий	Ra	226,03
Гадолиний	Gd	157,25	Радон	Rn	222,00
Галлий	Ga	69,72	Рений	Re	186,21
Гафний	Hf	178,49	Родий	Ro	102,91
Гелий	He	4,00	Ртуть	Hg	200,59
Германий	Ge	72,59	Рубидий	Rb	85,47
Гольмий	Ho	164,93	Рутений	Ru	101,07
Диспрозий	Dy	162,50	Самарий	Sm	150,40
Европий	Eu	151,96	Свинец	Pb	207,20
Кислород	O	16,00	Титан	Ti	47,90
Кобальт	Co	59,93	Торий	Th	232,04
Кремний	Si	28,09	Туллий	Tm	168,93
Криптон	Kr	83,80	Углерод	C	12,01
Ксенон	Xe	131,30	Уран	U	238,03
Лантан	La	138,91	Фосфор	P	30,97
Литий	Li	6,94	Фтор	F	19,00
Лютеций	Lu	174,97	Хлор	Cl	35,45
Магний	Mg	24,305	Хром	Cr	51,996
Марганец	Mn	54,9380	Цезий	Cs	132,9054
Медь	Cu	63,546	Церий	Ce	140,12
Молибден	Mo	95,94	Цинк	Zn	65,38
Мышьяк	As	74,9216	Цирконий	Zr	91,22
Натрий	Na	22,9898	Эрбий	Er	167,26

Таблица 2

Численные значения критерия $Q_{p,n}$

n	$Q_{крит}$	n	$Q_{крит}$
3	0,94	7	0,51
4	0,76	8	0,47
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,41

Таблица 3

Численные значения коэффициента Стьюдента $t_{p,n}$

Число степеней свободы	Значение t при доверительной вероятности, %			
	90	95	99	99,5
1	6,31	12,7	63,7	637
2	2,92	4,30	9,92	31,6
3	2,35	3,18	5,84	12,9
4	2,13	2,78	4,60	8,60
5	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,90	2,36	3,50	5,40
8	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,76	2,14	2,98	4,14
∞	1,64	1,96	2,58	3,29

Таблица 4

Численные значения критерия $F_{0,95;n}$

f	$f_1=1$	$f_1=2$	$f_1=3$	$f_1=4$	$f_1=5$	$f_1=6$	$f_1=8$	$f_1=10$	$f_1=12$	$f_1=20$
1	161	200	216	225	230	234	239	242	244	241
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39	19,41	19,44
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,74	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,91	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00	4,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,28	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07	3,93
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,91	2,77

Стандартные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем ($t^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$)

<i>Полуреакция</i>	<i>E, В</i>
$\text{Ag}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{Al}^{3+} + 3 \bar{e} \leftrightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{AlF}_6^{3-} + 3 \bar{e} \leftrightarrow \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3 \bar{e} \leftrightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,31
$\text{Bi}^{3+} + 3 \bar{e} \leftrightarrow \text{Bi}$	0,22
$\text{Br}_2 + 2 \bar{e} \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{Cd}^{2+} + 2 \bar{e} \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2 \bar{e} \leftrightarrow \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,61
$\text{Ce}(\text{IV}) + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ce}(\text{III})$	1,44
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0,10
$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	1,81
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \bar{e} + 14\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,37
$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}^+$	0,16
$\text{Cu}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	0,52
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} \leftrightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 6\text{H}^+ + 6 \bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,35
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{I}_3^- + 2 \bar{e} = 3\text{I}^-$	0,54
$\text{IO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4 \bar{e} = \text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,97
$\text{IO}^- + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,31
$2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6 \bar{e} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,20
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,84
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3 \bar{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,69
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{H}_2\text{S}$	0,14
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2 \bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{Sn}(\text{IV}) + 2 \bar{e} = \text{Sn}(\text{II})$	0,15
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,34
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,00

Таблица 6

Константы диссоциации кислот и оснований ($t^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$)

Название	K_1	K_2	K_3	K_4
Кислоты				
Бензойная	$1,62 \cdot 10^{-6}$			
Борная	$5,75 \cdot 10^{-10}$			
Винная	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$		
Лимонная	$7,94 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	
Маннитборная	$6,00 \cdot 10^{-5}$			
Мышьяковистая	$5,00 \cdot 10^{-10}$	$3,20 \cdot 10^{-14}$		
Мышьяковая	$6,46 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$3,16 \cdot 10^{-12}$	
Муравьиная	$1,78 \cdot 10^{-4}$			
Сернистая	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$6,80 \cdot 10^{-8}$		
Сероводородная	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-13}$		
Угольная	$4,50 \cdot 10^{-7}$	$5,00 \cdot 10^{-11}$		
Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$			
Фосфорная	$7,08 \cdot 10^{-3}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	$4,68 \cdot 10^{-13}$	
Цианистоводородная	$6,60 \cdot 10^{-10}$			
Щавелевая	$5,62 \cdot 10^{-2}$	$5,89 \cdot 10^{-5}$		
ЭДТА	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
Основания				
Аммиак	$1,76 \cdot 10^{-5}$			
Гидразин	$9,33 \cdot 10^{-7}$	$1,86 \cdot 10^{-14}$		
Гидроксиламин	$9,33 \cdot 10^{-9}$			
Диэтиламин	$9,55 \cdot 10^{-4}$			
Мочевина	$1,50 \cdot 10^{-14}$			
Пиридин	$1,51 \cdot 10^{-9}$			

Таблица 7

Константы устойчивости комплексных соединений ($t^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$)

Комплекс	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,62 \cdot 10^7$				
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$			$1,00 \cdot 10^{33}$		
AlF_6^{3-}	$9,55 \cdot 10^{11}$	$6,76 \cdot 10^{15}$	$3,39 \cdot 10^{18}$		
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	$2,88 \cdot 10^{13}$	$1,41 \cdot 10^{14}$		$1,59 \cdot 10^{20}$	$4,68 \cdot 10^{20}$
$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	$7,08 \cdot 10^{19}$	$3,55 \cdot 10^{20}$	$2,63 \cdot 10^{19}$		
CaY^{2-}					
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,95 \cdot 10^4$	$5,89 \cdot 10^5$	$3,63 \cdot 10^6$		
CdCl_4^{2-}	$3,98 \cdot 10^2$	$2,51 \cdot 10^2$	$7,94 \cdot 10^2$		
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$3,16 \cdot 10^3$	$2,69 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^5$	$1,35 \cdot 10^5$	$2,45 \cdot 10^4$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	$1,26 \cdot 10^{20}$	$5,01 \cdot 10^{25}$	$6,31 \cdot 10^{30}$	$4,57 \cdot 10^{33}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,14 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^{10}$	$1,07 \cdot 10^{12}$		
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$1,00 \cdot 10^{24}$	$3,98 \cdot 10^{28}$	$8,00 \cdot 10^{30}$		
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$					$1,00 \cdot 10^{31}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$					$1,00 \cdot 10^{24}$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^-$			$1,41 \cdot 10^9$		
FeF_5^{2-}	$5,50 \cdot 10^{10}$	$5,5 \cdot 10^{13}$	$5,50 \cdot 10^{13}$	$5,50 \cdot 10^{15}$	$1,26 \cdot 10^{16}$
HgI_4^{2-}	$6,61 \cdot 10^{23}$	$3,98 \cdot 10^{27}$	$6,61 \cdot 10^{30}$		

Таблица 8

Произведения растворимости некоторых солей ($t^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$)

Название	K_s	Название	K_s
AgBr	$4,90 \cdot 10^{-13}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,00 \cdot 10^{-29}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CdS	$7,94 \cdot 10^{-27}$
AgI	$9,98 \cdot 10^{-17}$	Cu_2S	$2,51 \cdot 10^{-48}$
Ag_2CrO_4	$1,29 \cdot 10^{-12}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,72 \cdot 10^{-40}$
Ag_2S	$6,31 \cdot 10^{-50}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,12 \cdot 10^{-11}$
BaCO_3	$5,13 \cdot 10^{-9}$	MgNH_4PO_4	$2,51 \cdot 10^{-13}$
BaC_2O_4	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_3$	$7,94 \cdot 10^{-43}$
BaCrO_4	$1,18 \cdot 10^{-10}$	PbSO_4	$1,59 \cdot 10^{-8}$
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$4,27 \cdot 10^{-31}$	PbMoO_4	$1,00 \cdot 10^{-13}$
CaSO_4	$9,12 \cdot 10^{-6}$	SrSO_4	$3,47 \cdot 10^{-7}$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,29 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1,59 \cdot 10^{-52}$
CaCO_3	$2,88 \cdot 10^{-9}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$9,12 \cdot 10^{-33}$

Таблица 9

Примеры кислотно-основных индикаторов

Наименование	Интервал пере- хода pH	Окраска раствора начальной и конечной форм
Метилловый фиолетовый		
1 переход	0,1-0,5	Желтая-зеленая
2 переход	1,0-1,5	Зеленая-синяя
3 переход	2,0-3,0	Синяя-фиолетовая
Метилловый оранжевый	3,1-4,4	Красно-оранжевая - желтая
Метилловый красный	4,2-6,2	Красная-желтая
Бромтимоловый синий	6,0-7,6	Желтая-синяя
Тропеолин 000	7,6-8,9	Желтая - зелено-розовая
Фенолфталеин	8,2-10,0	Нет-пурпурная
Тимолфталеин	9,3-10,5	Нет-синяя

Таблица 10

Примеры кислотно-основных индикаторов

Наименование	E° , г, В	Окраска формы	
		Окисленной	Восстановленной
Нитрофенантролин	1,25	Бледно-голубая	Красная
Фенилантраниловая кислота	1,08	Фиолетовая	Нет
Дифениламин	0,76	Фиолетовая	Нет
Тионин			
pH=0	0,60	Фиолетовая	Нет
pH=7	0,06	Фиолетовая	Нет
Сафранин Т			
pH=0	0,24	Фиолетово-	Нет
pH=7	-0,29	красная	Нет

Некоторые важнейшие постоянные

Универсальная газовая постоянная $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$

Атомная единица массы а.е.м. = $1,66057\cdot 10^{-27} \text{ кг}$

Заряд электрона $e = 1,602\cdot 10^{-19} \text{ Кл}$

Масса покоя электрона $m_e = 9,10953\cdot 10^{-31} \text{ кг} = 5,48580\cdot 10^{-4} \text{ а.е.м.}$

Масса покоя протона $m_p = 1,67264\cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,007276\cdot 10^{-4} \text{ а.е.м.}$

Масса покоя нейтрона $m_n = 1,67495\cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,008665\cdot 10^{-4} \text{ а.е.м.}$

Постоянная Планка $h = 6,626\cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{Гц}^{-1}$

Постоянная Авогадро $N_A = 6,022\cdot 10^{23} \text{ (моль}^{-1}\text{)}$

Постоянная Больцмана $k = 1,381\cdot 10^{-23} \text{ (Дж}\cdot\text{К}^{-1}\text{)}$

Скорость света в вакууме $c = 2,998\cdot 10^8 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$

Число Фарадея $F = 96484 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$

Мольный объем идеального газа при нормальных условиях
($t_0 = 273,15 \text{ К}$; $p_0 = 1,01\cdot 10^5 \text{ Па}$) $v_0 = 22,414 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$

Стандартное давление $p_0 = 1,0133\cdot 10^5 \text{ Па}$

Учебное издание

*Чернова Римма Кузьминична
Кулапина Елена Григорьевна
Снесарев Сергей Владимирович*

СБОРНИК ВОПРОСОВ И ЗАДАЧ ДЛЯ
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПО
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Часть 2. Задачи по аналитической химии

Оригинал-макет

Н.М. Макарова

Подписано в печать Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6 (11). Уч.-изд. л. 10,7. Тираж . Заказ № .
