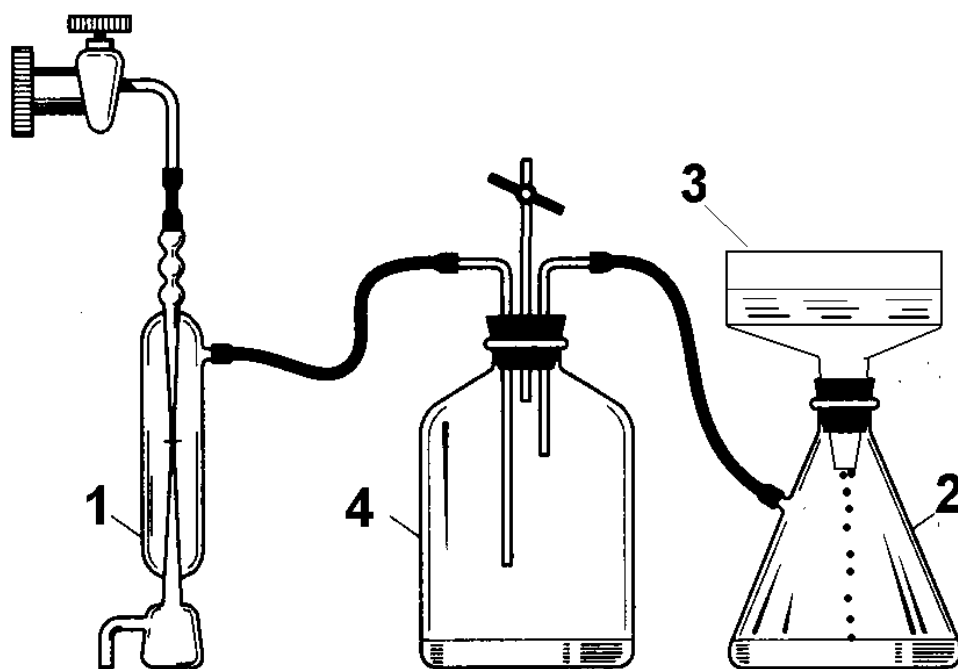


Е.И. Белкина, С.М.Орехова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие



Санкт-Петербург

2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Е.И. Белкина, С.М.Орехова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие



Санкт-Петербург

2017

УДК 543.257.5+541.132.3+543.422+543.544

Белкина Е.И., Орехова С.М. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебно-метод. пособие. – СПб.: Университет ИТМО; 2017. – 123 с.

Подготовлено в соответствии с программой по аналитической химии и физико-химическим методам анализа для бакалавров направлений 19.03.01, 19.03.02, 19.03.03.

Даны примеры решения задач по темам: «Гравиметрический анализ», «Титриметрический анализ», «Электрохимические методы анализа», «Спектральные методы анализа», «Хроматография». Приведены задачи контрольной работы и таблица вариантов.

Рецензент: д.т.н. Шарова Н.Ю.

Рекомендовано к печати Ученым советом Мегафакультета биотехнологий и низкотемпературных систем протокол № 6 от 9 марта 2017 г.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 – 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2017

© Белкина Е.И.,
Орехова С.М., 2017

ВВЕДЕНИЕ

Работа студента над курсом «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа (ФХМА)» включает самостоятельное изучение материала по учебникам и учебным пособиям, выполнение контрольного задания и лабораторного практикума, а также посещение лекций во время экзаменационной сессии.

В курсе аналитической химии важная роль отводится задачам расчетного характера, решение которых позволяет студентам глубоко изучить и осмыслить основы изучаемого предмета, грамотно выполнять расчеты по экспериментальным данным различных методов анализа, детально ознакомиться с практикой этих методов.

Методические указания предназначены для студентов технологических направлений заочного отделения при изучении ими дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». Методические указания содержат примеры решения задач и варианты, включающие задачи по гравиметрическому и титриметрическому, потенциометрическому и кондуктометрическому методам анализа, кулонометрическому, полярографическому методам, а также по амперометрическому титрованию. Кроме того, в издание вошли задачи по молекулярной абсорбционной спектроскопии и хроматографическим методам разделения и анализа.

В процессе изучения курса студенты выполняют одну контрольную работу, которая включает 10 вопросов и задач. Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента следует оставлять широкие поля, условия задач переписывать полностью в том порядке, в котором они указаны в задании. При решении задач нужно давать соответствующие пояснения, приводить математические преобразования.

Если работа на зачетна, студент должен внести исправления в соответствии с указаниями рецензента. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензируемом тексте. В конце работы необходимо привести список литературы с указанием года издания. Работа должна быть датирована и подписана студентом.

Каждый студент выполняет вариант контрольного задания, обозначенного **двумя последними цифрами** номера его студенческого билета (зачетной книжки). Например, номер студенческого билета 12356, следовательно, студент должен выполнить задания, включенные в вариант 56. **Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается.**

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1.1. Гравиметрический метод анализа

Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества. В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество или отгоняется в виде какого-либо летучего соединения (метод отгонки), или осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (метод осаждения). Методы осаждения применяются более широко, а их практическое значение намного больше, чем методов отгонки. В методах осаждения вслед за растворением пробы или получением анализируемого раствора выполняются следующие операции: 1) осаждение; 2) фильтрование и промывание осадка; 3) высушивание или прокаливание осадка; 4) взвешивание; 5) расчет результатов анализа.

Основная задача операции осаждения – количественно перевести в осадок определяемый компонент. Полноту осаждения можно регулировать, выбирая количество осадителя и условия осаждения. Количество осадителя, требующееся для практически полного осаждения, вычисляется по уравнению реакции образования труднорастворимого соединения. При этом, для более полного осаждения определяемого компонента к анализируемому раствору добавляют обычно не эквивалентное количество, а избыток осадителя. В практике гравиметрических определений употребляется не более, чем 50-ый% избыток осадителя. Для выделения определяемого компонента в виде осадка используют труднорастворимые соединения. Источником потерь в гравиметрическом анализе является процесс промывания осадка водой или промывной жидкостью, содержащей ион-осадитель. Оценка этих потерь является важной частью выполнения гравиметрического анализа. Конечным результатом гравиметрического анализа является вычисление массы либо массовой доли определяемого элемента (или иона) в образце. Массу определяемого компонента можно рассчитать, зная массу осадка, с помощью фактора пересчета (или гравиметрического фактора) F , который определяют через соотношение молярных масс определяемого компонента и гравиметрической формы:

$$F = \frac{M(\text{определяемого компонента})}{M(\text{гравиметрической формы})}$$

Тогда

$$m(\text{определяемого компонента}) = F \cdot m(\text{гравиметрической формы}),$$

где m – масса, г.

Если, например, определяемым компонентом является сера, а гравиметрическая форма представляет собой сульфат бария, то

$$m(\text{S}) = m(\text{BaSO}_4) \cdot F,$$

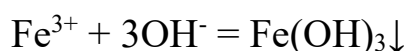
где

$$F = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{32,1}{233,4} = 0,1375.$$

1.1.1. Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте объем 0,5000 М раствора гидроксида натрия, необходимый для осаждения гидроксида железа (III) из навески 0,1140 г, содержащей 89% оксида железа (III).

Решение. После растворения навески в кислоте катионы железа (III) осаждают действием гидроксид-ионов (то есть действием щелочи)



Масса оксида железа (III) в навеске

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{навески}) \cdot \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{100} = \frac{0,1140 \cdot 89}{100} = 0,1015 \text{ г.}$$

Количество катионов железа (III) в навеске

$$\nu(\text{Fe}^{3+}) = \frac{2m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 0,1015}{159,69} = 0,0013 \text{ моль.}$$

Количество гидроксида натрия, прореагировавшего с катионами железа (III)

$$\nu(\text{NaOH}) = 3\nu(\text{Fe}^{3+}) = 3 \cdot 0,0013 = 0,0039 \text{ моль.}$$

Объем 0,5000 М раствора гидроксида натрия

$$V(\text{NaOH}) = \frac{\nu(\text{NaOH})}{C_{\text{M}}(\text{NaOH})} = \frac{0,0039}{0,5000} = 0,0078 \text{ л.}$$

С учетом полуторного избытка объем раствора гидроксида натрия (осадителя) составляет

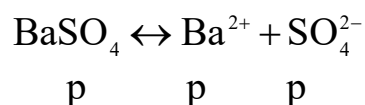
$$V(\text{NaOH}) = 1,5 \cdot 0,0078 = 0,0117 \text{ л} = 11,7 \text{ мл.}$$

Пример 2. Определите потери (г) при промывании осадка сульфата бария:

а) 200,0 мл воды;

б) 200,0 мл 0,1000 М раствора сульфата калия.

Решение. Согласно уравнению диссоциации



где р – растворимость соли, моль/л.

Произведение растворимости сульфата бария

$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = p^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Тогда растворимость BaSO_4 в воде

$$\begin{aligned} p(\text{BaSO}_4) &= [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)} = \\ &= \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

При промывании осадка 200 мл воды масса сульфата бария в промывной воде составляет

$$\begin{aligned} m(\text{BaSO}_4) &= p \cdot V(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{BaSO}_4) = \\ &= 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 0,200 \cdot 233,4 = 4,66 \cdot 10^{-4} \text{ г,} \end{aligned}$$

где М – молярная масса сульфата бария, г/моль.

В растворе сульфата калия концентрация сульфат-ионов равна концентрации соли (0,1000 моль/л). Растворимость сульфата бария (p^*) равна концентрации катионов бария

$$p^* = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,1000} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

При промывании осадка 200 мл 0,1000 М раствора сульфата калия масса сульфата бария в такой промывной жидкости составляет

$$m(\text{BaSO}_4) = p^* \cdot V \cdot M(\text{BaSO}_4) =$$

$$= 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot 0,200 \cdot 233,4 = 5,13 \cdot 10^{-8} \text{ г.}$$

Пример 3. Определите массовую долю серебра в нитрате серебра, если при осаждении его из раствора, содержащего 0,5000 г этой соли, получено 0,4216 г хлорида серебра.

Решение. Масса серебра в осадке

$$m(\text{Ag}) = m(\text{AgCl}) \cdot F,$$

где F – гравиметрический фактор пересчета (соотношение молярных масс определяемого компонента и гравиметрической формы).

$$F = \frac{M(\text{Ag})}{M(\text{AgCl})} = \frac{107,9}{143,4} = 0,7524,$$

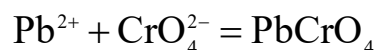
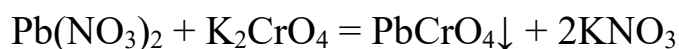
$$m(\text{Ag}) = 0,4216 \cdot 0,7524 = 0,3172 \text{ г.}$$

Массовая доля серебра в нитрате серебра составляет

$$\omega = \frac{m(\text{Ag})}{m(\text{навески})} \cdot 100\% = \frac{0,3172}{0,5000} \cdot 100 = 63,2 \text{ \%}.$$

Пример 4. Выпадет ли осадок хромата свинца при смешивании 200 мл 0,1 М раствора нитрата свинца и 800 мл 0,05 М раствора хромата калия?

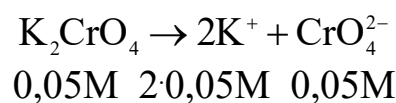
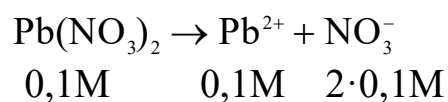
Решение.



$$\text{ПР}(\text{PbCrO}_4) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-14}$$

ПР – произведение растворимости (произведение концентраций (активностей) ионов труднорастворимого соединения в его насыщенном растворе).

Считая, что взятые растворы солей диссоциированы полностью, получим следующие концентрации ионов в растворе:



Учитывая разбавление растворов, происходящее при смешивании, подсчитываем новые концентрации ионов

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}}{V_{\text{конечн}}} = \frac{0,1 \cdot 0,2}{1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}}{V_{\text{конечн}}} = \frac{0,05 \cdot 0,8}{1} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Подсчитав произведение концентраций ионов (без учета ионной силы раствора) и сравнив с табличным значением ПР(PbCrO_4), получаем

$$\text{ПИ}(\text{PbCrO}_4) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-2} = 8 \cdot 10^{-4}$$

$\text{ПИ} > \text{ПР}$, раствор перенасыщенный, осадок выпадает.

С учетом поправки на коэффициент активности имеем

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C(\text{Pb}^{2+}) \cdot Z(\text{Pb}^{2+})^2 + C(\text{NO}_3^-) \cdot Z(\text{NO}_3^-)^2 + \\ &\quad + C(\text{K}^+) \cdot Z(\text{K}^+)^2 + C(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot Z(\text{CrO}_4^{2-})^2) = \\ &= \frac{1}{2} (2 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 4 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2 + 8 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2 + 4 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2) = 0,18. \end{aligned}$$

По величине μ находим

$$f(\text{Pb}^{2+}) = f(\text{CrO}_4^{2-}) = 0,41$$

где μ – ионная сила раствора; f – коэффициент активности иона.
Тогда

$$\begin{aligned} \text{ПИ}(\text{PbCrO}_4) &= a(\text{Pb}^{2+}) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-}) = \\ &= [\text{Pb}^{2+}] \cdot f(\text{Pb}^{2+}) \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot f(\text{CrO}_4^{2-}) = \\ &= 2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,41 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,41 = 1,28 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

a – активность иона, моль/л.

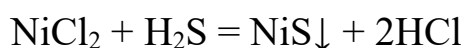
И в этом случае раствор пересыщен, $ПИ > ПР$, осадок выпадает.

Пример 5. Выпадет ли осадок NiS , если раствор, содержащий $0,02\text{ M } NiCl_2$, $0,1\text{ M } CH_3COOH$ и $0,2\text{ M } CH_3COONa$, насыщать сероводородом?

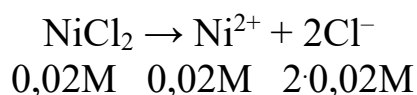
$$ПР(NiS) = 3,2 \cdot 10^{-18};$$

$$K_1 \cdot K_2(H_2S) = 2,55 \cdot 10^{-20}; [H_2S]_{нас.} = 0,1\text{M}.$$

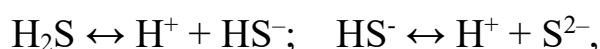
Решение.



Учитывая полную диссоциацию $NiCl_2$, имеем



Из уравнений диссоциации и значения ступенчатых констант H_2S находим концентрацию сульфид ионов в растворе.



откуда

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]},$$

тогда

$$[S^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 [H_2S]}{[H^+]^2}.$$

Так как смесь $0,1\text{ M } CH_3COOH$ и $0,2\text{ M } CH_3COONa$ является буферным раствором, находим pH этого буфера по формуле

$$pH = pK_{кисл} - \lg \frac{C_{кисл}}{C_{соли}}$$

где $pK(CH_3COOH) = 4,75$;

$$pH = 4,75 - \lg 0,1/0,2 = 5,05.$$

Тогда $[H^+] = 8,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Откуда

$$[S^{2-}] = \frac{2,55 \cdot 10^{-20} \cdot 0,1}{(8,9 \cdot 10^{-6})^2} = 3,2 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

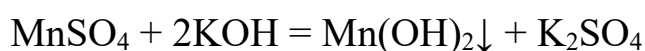
Сравниваем произведение концентраций ионов никеля и сульфид-ионов (ПИ) с $PP(NiS)$

$$ПИ = [Ni^{2+}][S^{2-}] = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 3,2 \cdot 10^{-11} = 6,4 \cdot 10^{-13}.$$

Так как $ПИ > PP(NiS)$ ($6,4 \cdot 10^{-13} > 3,2 \cdot 10^{-19}$), то раствор является насыщенным и осадок NiS выпадает.

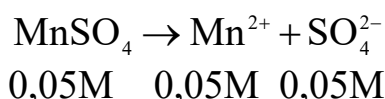
Пример 6. При каких концентрациях гидроксид-ионов и рН раствора начнется и закончится осаждение гидроксида марганца (II) гидроксидом калия из 0,05М раствора сульфата марганца (II)?

Решение.



$$PP(Mn(OH)_2) = [Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 2 \cdot 10^{-13}.$$

Считаем диссоциацию сульфата марганца полной



Тогда из выражения произведения растворимости

$$[OH^-]_{исх} \sqrt{\frac{PP(Mn(OH)_2)}{[Mn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-13}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$pOH = -\lg 2 \cdot 10^{-6} = 5,7$$

$$pH_{исх} = 14 - pOH = 14 - 5,7 = 8,3.$$

Так как разрешающая способность аналитических весов порядка 10^{-4} г, а молярные массы порядка нескольких сотен ($M(MnSO_4) = 152$ г/моль), то осаждение считается полным, если остаточная концентрация иона в растворе не превышает 10^{-6} моль/л.

Тогда из выражения произведения растворимости

$$[\text{OH}^-]_{\text{кон}} = \sqrt{\frac{\text{IP}(\text{Mn}(\text{OH})_2)}{[\text{Mn}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-13}}{10^{-6}}} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg 4,4 \cdot 10^{-4} = 3,36$$

$$\text{pH}_{\text{кон}} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,36 = 10,64.$$

1.1.2. Задачи

1. Сколько миллилитров 0,1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ следует добавить к одному литру насыщенного раствора CaC_2O_4 для понижения его растворимости до 0,1 мг/л?

2. К 50 мл 0,02 М раствора CaCl_2 прибавили 50 мл 0,03 М раствора H_2SO_4 . Сколько CaSO_4 (г/л) останется в растворе?

3. Смешали равные объемы 0,2 М раствора MgSO_4 и 0,2 М раствора NH_4OH . К этой смеси прибавили NH_4Cl до концентрации 0,2 М. Произойдет ли в этом растворе осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

4. При какой концентрации ионов магния начнется выпадение осадка его гидроксида из раствора с $\text{pH} = 9,77$?

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

6. При какой концентрации ионов хромата начнется выпадение осадка PbCrO_4 из 0,01 н. раствора нитрата свинца?

7. В 20 мл раствора содержится 20 мг хромата калия и 15 мг сульфата калия. К раствору прибавляют малыми порциями нитрат свинца. Какая соль будет осаждаться первой?

8. Раствор содержит в литре 0,02 М Vg^- и 0,003 М I^- . Можно ли разделить эти ионы при помощи осаждения солью свинца?

9. Какая масса нитрата цинка должна содержаться в 200 мл раствора с $\text{pH} = 3,5$, чтобы при насыщении его сероводородом образовался сульфид цинка?

10. Какая масса хлорида никеля (II) должна содержаться в 50 мл раствора с $\text{pH} = 3,5$, чтобы при насыщении его сероводородом образовался сульфид никеля?

11. Выпадет ли осадок CoS , если раствор, содержащий 0,03 моль/л CoCl_2 , 0,1 моль/л CH_3COOH и 0,2 моль/л CH_3COONa , насыщать сероводородом?

12. Выпадет ли осадок FeS , если раствор, содержащий 0,2 М

HCOOH и $0,002 \text{ M FeSO}_4$, насыщать сероводородом?

13. Какое максимальное значение рН нужно поддерживать в $0,01 \text{ M}$ растворе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, чтобы предотвратить осаждение ZnS при насыщении раствора сероводородом?

14. Сколько миллилитров $0,5 \text{ н.}$ раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ необходимо для осаждения всего кальция из $0,4273 \text{ г}$ его соединения, содержащего $22,4\% \text{ CaO}$?

15. Из 10 мл раствора серной кислоты с массовой долей растворенного вещества $5,23 \%$ осаждаются ионы SO_4^{2-} 2 н. раствором хлорида бария. Сколько миллилитров раствора хлорида бария потребуется, если избыток осадителя составляет 50% ?

16. Сколько $0,1 \text{ н.}$ раствора AgNO_3 требуется для осаждения всего хлора из 12 мл раствора, содержащего $6,5 \text{ г KCl}$ в 1 л ?

17. Сколько миллилитров $0,1 \text{ н.}$ раствора серной кислоты надо взять, чтобы осадить все серебро из навески $0,6 \text{ г AgNO}_3$?

18. Осадок, содержащий $0,3 \text{ г CaCO}_3$, промывает 300 мл $0,1 \text{ M}$ раствора Na_2CO_3 . Сколько граммов осадка будет растворено и какой процент это составит?

19. При промывании $0,15 \text{ г}$ осадка BaCO_3 израсходовали 200 мл дистиллированной воды. Какова потеря от растворимости осадка в процентах?

20. Осадок массой $0,01 \text{ г BaC}_2\text{O}_4$ промывает 100 мл дистиллированной воды. Какой процент осадка перейдет в раствор?

21. Из 20 мл раствора серной кислоты с массовой долей растворенного вещества 3% ($\rho = 1 \text{ г/мл}$) осаждаются ионы SO_4^{2-} 1 н. раствором хлорида бария. Сколько миллилитров раствора хлорида бария потребуется, если избыток осадителя составляет 50% ?

22. Выпадет ли осадок CdS , если раствор, содержащий $0,02 \text{ моля Cd}(\text{NO}_3)_2$ насыщать $0,1 \text{ M}$ раствором сероводорода при $\text{pH} = 2,5$?

23. Найти потери в процентах при промывании осадка BaSO_4 массой $0,2 \text{ г}$, если он промывает 150 мл жидкости, приготовленной из 1 л воды и 1 мл 2 н. раствора H_2SO_4 .

24. Сколько миллилитров $0,5 \text{ н.}$ раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ потребуется для осаждения ионов кальция из раствора, полученного при растворении $0,7 \text{ г CaCO}_3$?

25. Какова будет потеря от растворимости сульфата бария в 200 мл раствора при осаждении бария серной кислотой с концентрацией $0,001 \text{ моль/л}$?

26. Сколько миллилитров $0,1 \text{ M}$ раствора серной кислоты надо

взять согласно уравнению реакции для осаждения свинца из раствора, содержащего 0,5 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

27. 63 г соли $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворили в небольшом объеме воды и раствор довели до 1 л. Сколько миллилитров такого раствора необходимо для осаждения 0,20 г соли сульфата аммония?

28. Какой объем 0,5 н. раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ требуется для осаждения кальция из 0,3269 г соли $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, находящейся в растворе?

29. Какой объем 0,5 М раствора Na_2HPO_4 потребуется для осаждения магния в виде MgNH_4PO_4 из 0,5 г растворенного сплава, содержащего 90 % Mg, при стехиометрическом соотношении веществ? При полуторном избытке осадителя?

30. Сколько процентов составят потери при промывании осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученного из 0,4000 г Al_2O_3 , 300-ми мл воды?

31. Из навески 0,5302 г суперфосфата, содержащего 14,5 % воды, получили 0,3240 г прокаленного осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить процентное содержание P_2O_5 в суперфосфате при расчете на влажное и на абсолютно сухое вещество.

32. Из раствора хлорида магния получили осадок оксихинолята магния $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ массой 0,2872 г. Сколько граммов магния в исследуемом растворе?

33. Из навески 0,5000 г карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ после растворения, осаждения в виде K_2PtCl_6 и восстановления платины получили 0,1308 г платины. Вычислить процентное содержание KCl в карналлите. Пересчитать это содержание на K_2O .

34. Сколько процентов Na_2SO_4 и NaCl в техническом сульфате натрия, если из навески 0,7500 г было получено 0,5032 г BaSO_4 и 0,1304 г AgCl. Пересчитать содержание Na_2SO_4 и NaCl на абсолютно сухое вещество, если влажность продукта 10,98 %.

35. Раствор объемом 1 л содержит 20 мг Ag^+ и 20 мг Pb^{2+} . Какая соль выпадет в осадок раньше, если к этому раствору прибавлять по каплям K_2CrO_4 ?

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

37. Вычислите число молекул воды в молекуле железоаммонийных квасцов, если из навески квасцов 0,5020 г получили 0,0891 г Fe_2O_3 .

38. Из навески смеси х.ч. NaCl и KCl общей массой 0,1225 г получили осадок AgCl массой 0,2850 г. Вычислите процентное со-

держание NaCl и KCl в смеси.

39. Рассчитать, при каком минимальном рН возможно количественное разделение ионов Mn^{2+} и Cd^{2+} в виде сульфидов при насыщении раствора сероводородом так, чтобы концентрация его составляла 0,1 моль/л, если концентрации ионов Mn^{2+} и Cd^{2+} соответственно равны 0,05 и 0,01 моль/л.

40. В растворе бромида натрия осадили бром в виде бромида серебра. После высушивания осадка масса оказалась равной 0,2510 г. Вычислите содержание бромида натрия в растворе.

41. В растворе хлорида магния осадили магний в виде $MgNH_4PO_4$. После прокаливании масса полученного осадка $Mg_2P_2O_7$ была равна 0,1113 г. Напишите уравнения реакций и вычислите содержание магния в растворе.

42. Раствор хлората калия ($KClO_3$) обработали сернистой кислотой для восстановления ионов ClO_3^- до Cl^- . К раствору, содержащему ионы хлора, добавили избыток нитрата серебра. Осадок $AgCl$ после высушивания имел массу 0,2442 г. Напишите уравнение реакции и вычислите массу хлората калия в растворе.

43. Раствор медного купороса обработали роданидом калия в присутствии восстановителя — сернистой кислоты. Масса полученного осадка $CuCNS$ после высушивания была равна 0,2058 г. Напишите уравнение реакции и вычислите, сколько граммов медного купороса, считая на пятиводную соль, можно выделить из раствора.

44. Для определения в растворе тиосульфата натрия его окислили до сульфата, который осадили в виде сульфата бария. Вычислите, сколько тиосульфата натрия, считая на водную соль $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, содержится во взятом растворе, если масса прокаленного осадка сульфата бария составила 0,3062 г.

45. Раствор йодида калия обработали хлоридом палладия. Осадок PdI_2 прокалили в токе водорода. При этом получили металлический палладий. Вычислите содержание йодида калия в растворе, если масса металлического палладия составила 0,2345 г.

46. Из навески 0,4500 г смеси х.ч. NaCl и NaI получили осадок, содержащий $AgCl$ и AgI общей массой 0,9785 г. Вычислите процентное содержание NaI в исходной смеси.

47. Из навески 1,0000 г силикатной породы получили смесь солей NaCl и KCl массой 0,1015 г. Из этой смеси получили осадок $K_2[PtCl_6]$ массой 0,2040 г. Вычислите процентное содержание Na_2O и K_2O в силикате. Напишите уравнения реакций.

48. Из навески 0,0750 г смеси х.ч. Na_2SO_4 и H_2SO_4 получили

осадок BaSO_4 массой 0,1520 г. Вычислите процентное содержание Na_2SO_4 и H_2SO_4 в исходной смеси.

49. Из навески 0,5000 г смеси х.ч. CaO и BaO получили 0,9151 г смеси CaSO_4 и BaSO_4 . Найдите процентное содержание Ca , Ba и CaO в исходной смеси.

50. Из образца массой 0,4925 г смеси ZnS и CdS получили осадок $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ общей массой 0,6895 г. Вычислите массовые доли сульфидов цинка и кадмия в образце.

51. Навеску массой 0,7000 г химически чистых Fe_2O_3 и Al_2O_3 восстановили в токе водорода. Конечный продукт содержал Fe и Al_2O_3 и имел массу 0,6350 г. Вычислите процентное содержание Fe_2O_3 и Al_2O_3 в исходной смеси.

52. Лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) в пищевых продуктах определяют гравиметрически в виде пентабромацетона (C_3HOBBr_5). Рассчитайте процентное содержание лимонной кислоты в образце, если для анализа была взята навеска 10,4000 г, а масса осадка составила 125 мг.

53. Каков состав латуни, содержащей только медь, свинец и цинк, если 0,5 г образца ее дает 0,0023 г сульфата свинца и 0,4108 г соли ZnNH_4PO_4 ?

54. При анализе навески апатита в 0,1112 г было получено 0,9926 г осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Вычислите массовую долю (в %) фосфата и оксида фосфора (V) в этой пробе.

55. Кусочек серебряной монеты массой 0,2000 г после растворения с избытком хлорида натрия дает осадок хлорида серебра массой 0,2393 г. Какова массовая доля (в %) серебра в монете?

56. В 200 мл раствора фторида натрия осадили фтор в виде фторохлорида свинца PbClF действием $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и HCl . Вычислите содержание в 1 л раствора: а) ионов фтора, б) фторида натрия, если масса высушенного осадка PbClF составила 0,3069 г.

57. Вычислите процентное содержание Fe_3O_4 в магнитном железняке, если из навески руды 0,5000 г получили 0,3989 г Fe_2O_3 .

58. Из 25 мл раствора сульфата магния получили осадок BaSO_4 массой 0,3247 г. Сколько граммов $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ получится из 10 мл этого же раствора MgSO_4 ?

59. Из навески AlPO_4 получили 0,1126 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Сколько граммов Al_2O_3 получится из этой же навески?

60. Вычислите число молекул воды в молекуле кристаллогидрата сульфата хрома (III), если из его навески массой 0,8500 г получили 0,1803 г Cr_2O_3 ?

1.2. Способы выражения концентрации растворов

Концентрация раствора показывает количество растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора (или растворителя). Существует несколько способов выражения концентрации растворов.

Массовая доля растворенного вещества (ω), или процентная концентрация выражается числом единиц массы растворенного вещества в 100 единицах массы раствора. Единица измерения – %.

$$\omega = \frac{m_{\text{вещ}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 = \frac{m_{\text{вещ}}}{m_{\text{вещ}} + m_{\text{р-ля}}} \cdot 100.$$

Молярная концентрация (C_M) или молярность раствора выражается числом молей растворенного вещества в литре раствора. Единица измерения – моль/л.

$$C_M = \frac{m_{\text{вещ}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot M_{\text{вещ}}}$$

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Молярная концентрация эквивалента (C_H) или нормальность раствора выражается числом эквивалентов растворенного вещества в литре раствора. Единица измерения – моль/л.

$$C_H = \frac{m_{\text{вещ}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot M^{\text{э}}}$$

$M^{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль.

Титр раствора (T_A) выражается числом граммов растворенного вещества в 1 см³ (мл) раствора. Единица измерения – г/см³ (г/мл).

$$T_A = \frac{m_A}{V_A}.$$

Титр по определяемому веществу $T_{A/X}$ выражается числом граммов определяемого вещества, реагирующего с титрантом объемом 1 см³ (мл). В приведенном обозначении A – титрант, X – определяемое вещество. Единица измерения – г/см³ (г/мл).

$$T_{A/X} = \frac{m_x}{V_A}$$

Три последние концентрации связаны между собой следующим образом:

$$\begin{aligned} C_H &= \frac{1000 \cdot T_A}{M_A^{\ominus}} & T_A &= \frac{C_H \cdot M_A^{\ominus}}{1000} \\ C_H &= \frac{1000 \cdot T_{A/X}}{M_X^{\ominus}} & T_{A/X} &= \frac{C_H \cdot M_X^{\ominus}}{1000} \\ T_A &= T_{A/X} \cdot \frac{M_A^{\ominus}}{M_X^{\ominus}} & T_{A/X} &= T_A \cdot \frac{M_X^{\ominus}}{M_A^{\ominus}} \end{aligned}$$

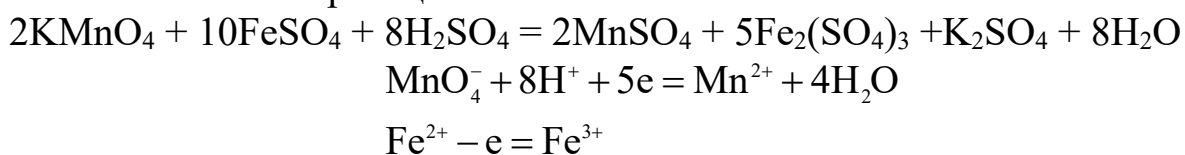
В приведенных выражениях M^{\ominus} – молярные массы эквивалентов соответствующих растворенных веществ.

1.2.1. Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитать молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора перманганата калия с массовой долей растворенного вещества 6% и плотностью $\rho = 1,04$ г/мл. Вычислить титр раствора и титр раствора по сульфату железа (II).

Решение.

Перманганат калия и сульфат железа (II) в кислой среде взаимодействуют в соответствии с уравнением окислительно-восстановительной реакции:



Примем объем раствора равным 1 литру, тогда масса раствора будет равна

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 1000 \cdot 1,04 = 1040 \text{ г.}$$

Масса растворенного вещества

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot \omega}{100} = \frac{1040 \cdot 6}{100} = 62,4 \text{ г.}$$

Молярная масса растворенного вещества $M(\text{KMnO}_4) = 158,0$ г/моль.

Молярная концентрация раствора

$$C_M(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{р-ра}} \cdot M(\text{KMnO}_4)} = \frac{62,4}{1 \cdot 158,0} = 0,3950 \text{ моль/л.}$$

Молярная масса эквивалента растворенного вещества

$$M^{\ominus}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{z} = \frac{158,0}{5} = 31,6 \text{ г/моль.}$$

где z – число принятых электронов в окислительно-восстановительной реакции

Молярная концентрация эквивалента раствора перманганата калия

$$C_H(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{р-ра}} \cdot M^{\ominus}(\text{KMnO}_4)} = \frac{62,4}{1 \cdot 31,6} = 1,9747 \text{ моль/л.}$$

Титр раствора перманганата калия

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{62,4}{1000} = 0,06240 \text{ г/мл.}$$

Молярная масса эквивалента сульфата железа (II)

$$M^{\ominus}(\text{FeSO}_4) = \frac{M(\text{FeSO}_4)}{z} = \frac{151,91}{1} = 151,91 \text{ г/моль.}$$

Титр раствора перманганата калия по определяемому веществу

$$\begin{aligned} T(\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4) &= T(\text{KMnO}_4) \cdot \frac{M^{\ominus}(\text{FeSO}_4)}{M^{\ominus}(\text{KMnO}_4)} \\ &= 0,06240 \cdot \frac{151,91}{31,6} = 0,3000 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

Пример 2. До какого объема следует разбавить раствор, содержащий 0,6874 г гидроксида натрия, чтобы получить раствор с $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,001547$ г/мл? Рассчитать титр раствора и его молярную концентрацию эквивалента.

Решение.

Молярные массы эквивалентов

$$M^{\ominus}(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ г/моль; } M^{\ominus}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 45,02 \text{ г/моль.}$$

Титр раствора гидроксида натрия

$$\begin{aligned} T(\text{NaOH}) &= T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \frac{M^{\ominus}(\text{NaOH})}{M^{\ominus}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \\ &= 0,001547 \times \frac{40,00}{45,02} = 0,001374 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

Молярная концентрация эквивалента раствора гидроксида натрия

$$C_{\text{H}}(\text{NaOH}) = \frac{1000 \cdot T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M^{\ominus}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{1000 \cdot 0,001547}{45,02} = 0,03437 \text{ моль/л.}$$

Объем раствора гидроксида натрия

$$V_{\text{(раствора)}} = \frac{m(\text{NaOH})}{C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \cdot M^{\ominus}(\text{NaOH})} = \frac{0,6874}{0,03437 \cdot 40,00} = 0,5001 \text{ л.}$$

1.2.2. Задачи

61. До какого объема следует разбавить 1 л 0,2000 н. раствора HCl, чтобы получился раствор с $T_{\text{HCl}/\text{CaO}} = 0,005000$ г/мл?

62. Сколько миллилитров раствора дымящей соляной кислоты с массовой долей растворенного вещества 38,32 % ($\rho = 1,190$ г/см³) необходимо взять для получения 1500 мл 0,2 н. раствора этой кислоты?

63. Из навески х.ч. KCl 3,8260 г приготовили 500 мл раствора. Рассчитайте титр раствора и титр раствора по AgNO₃.

64. Титр раствора AgNO₃ равен 0,3647 г/мл. Чему равен его титр по CaCl₂?

65. Рассчитайте навеску щавелевой кислоты, необходимую для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора, и вычислите титр полученного раствора по NaOH.

66. Для приготовления стандартного раствора карбоната натрия взяли навеску 1,3250 г х.ч. Na₂CO₃, растворили ее и довели объем раствора до 250 мл. Вычислите T(Na₂CO₃/HCl).

67. Титр раствора AgNO₃ равен 0,01702 г/мл. Определите нормальность этого раствора и титр по CaCl₂?

68. В 1 л раствора KOH содержится 2,8640 г KOH. Чему равен его титр по H₂SO₄? Чему равна нормальность KOH?

69. Вычислите, чему равна нормальность раствора соляной

кислоты, имеющего плотность 1,15 г/мл. Как из этого раствора приготовить 5 литров 0,2 н. раствора?

70. Чему равен титр раствора KCl, если при прибавлении к 20 мл этого раствора избытка нитрата серебра получено 0,2668 г AgCl? Чему равна нормальность раствора KCl?

71. Рассчитайте навеску оксалата аммония, необходимую для приготовления 200 мл 0,2 н. раствора в кислой среде. Вычислите титр полученного раствора по KMnO_4 .

72. Какую навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 2 л раствора с титром по йоду, равным 0,01500 г/мл?

73. Какую навеску йода нужно взять для приготовления 500 мл 0,05 н. раствора? Вычислите титр полученного раствора по тиосульфату натрия.

74. Нормальность перманганата калия в кислой среде равна 0,02200 моль/л. Вычислите титр раствора по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ по Fe^{2+} .

75. В 250 мл раствора NaOH содержится 5,00 г этого вещества. Чему равны титр и нормальность этого раствора? Вычислите $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4)$.

76. Сколько граммов х.ч. $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора? Вычислите титр полученного раствора по соляной кислоте.

77. Для приготовления 1 л раствора дихромата калия было взято 5,2 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Найдите титр, нормальность и титр по йоду этого раствора.

78. Чему равен $T(\text{HCl}/\text{CaO})$, если на титрование 0,1144 г Na_2CO_3 расходуется 27,65 мл раствора HCl?

79. Сколько мл 38% соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл) нужно взять для приготовления 2 л 0,5 н. раствора?

80. Чему равны нормальность и титр раствора HNO_3 , если на титрование 20,00 мл его израсходовано 15 мл 0,1200 н. раствора NaOH?

81. Для приготовления 1 л раствора оксалата аммония было взято 2,4 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Найдите титр и нормальность этого раствора. Чему равен титр раствора по KMnO_4 в кислой среде?

82. Какую навеску х.ч. карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы на титрование ее требовалось 20 мл 0,1135 н. раствора H_2SO_4 ?

83. До какого объема следует разбавить 1 л 0,5 н. раствора H_2SO_4 , чтобы получить раствор с $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO}) = 0,002800$ г/мл?

84. Титр перманганата калия равен 0,005840 г/мл. Найдите

$T(\text{KMnO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$. Чему равна нормальность KMnO_4 ?

85. Сколько мл раствора HCl с массовой долей растворенного вещества 10% ($\rho = 1,047$ г/мл) нужно взять для приготовления 5 л 0,05 н. раствора?

86. Чему равны нормальность и титр раствора KOH , если 26,00 мл его пошло на титрование 0,1560 г янтарной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$?

87. Титр раствора H_2SO_4 равен 0,09850 г/мл. Чему равен ее титр по $\text{Ba}(\text{OH})_2$? Чему равна нормальность раствора H_2SO_4 ?

88. Найдите титр по железу раствора перманганата калия в кислой среде, если нормальность его равна 0,05500 моль/л.

89. В 1 л раствора содержится 2,1435 г H_2SO_4 . Чему равны нормальность H_2SO_4 и $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$?

90. Рассчитайте навеску х.ч. карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, если на ее полное титрование израсходовано 27,00 мл раствора HCl с $T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,008000$ г/мл.

1.3. Титриметрический анализ

Все расчеты в титриметрическом анализе основаны на законе эквивалентов.

1) *Метод прямого титрования.*

В этом методе раствор определяемого вещества титруют раствором титранта (или наоборот). Молярная концентрация эквивалента определяемого вещества рассчитывается из соотношения:

$$C_n(\text{X}) \cdot V(\text{X}) = C_n(\text{A}) \cdot V(\text{A})$$

где $V(\text{X})$, $V(\text{A})$ – объемы, л; $C_n(\text{X})$, $C_n(\text{A})$ – молярные концентрации эквивалентов (моль/л), соответственно раствора определяемого вещества (X) и титранта (A).

Масса определяемого вещества рассчитывается из соотношения

$$\frac{m(\text{X})}{M^{\circ}(\text{X})} = C_n(\text{A}) \cdot V(\text{A})$$
$$m(\text{X}) = C_n(\text{A}) \cdot V(\text{A}) \cdot M^{\circ}(\text{X})$$

где $m(\text{X})$ – масса определяемого вещества, г; $M^{\circ}(\text{X})$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль.

Если аликвотная доля (объем раствора определяемого вещества, взятого для титрования) составляет $V(X)$, а объем всего раствора V , то

$$m(X) = C_n(A) \cdot V(A) \cdot M^{\circ}(X) \cdot \frac{V}{V(X)}.$$

2) Метод титрования заместителя.

В этом методе к определяемому веществу прибавляют избыток реагента, стехиометрически взаимодействующего с определяемым веществом. При этом образуется соединение, называемое заместителем, в количестве, эквивалентном содержанию определяемого вещества. Заместитель оттитровывают стандартным раствором и определяют содержание исследуемого вещества. Поскольку число эквивалентов оттитрованного заместителя равно числу эквивалентов взятого для анализа определяемого вещества, то можно записать

$$C_n(A) \cdot V(A) = C_n(Z) \cdot V(Z) = C_n(X) \cdot V(X),$$

где $C_n(A)$, $C_n(Z)$, $C_n(X)$ – молярные концентрации эквивалентов, моль/л; $V(A)$, $V(Z)$, $V(X)$ – объемы в л, соответственно титранта, заместителя и определяемого вещества.

Масса определяемого вещества рассчитывается из соотношений

$$C_n(A) \cdot V(A) = C_n(X) \cdot V(X), \quad m(X) = C_n(A) \cdot V(A) \cdot M^{\circ}(X).$$

3) Метод обратного титрования.

В этом методе к определяемому веществу добавляют избыток первого титранта (известный объем $V_1(A_1)$) и оттитровывают непрореагировавший остаток первого титранта вторым стандартным раствором (объем раствора второго титранта $V_2(A_2)$). Тогда первый титрант расходуется на реакцию с определяемым веществом и со вторым титрантом:

$$C_{n1}(A_1) \cdot V_1(A_1) = C_n(X) \cdot V(X) + C_{n2}(A_2) \cdot V_2(A_2)$$

$$C_{n1}(A_1) \cdot V_1(A_1) = m(X)/M^{\circ}(X) + C_{n2}(A_2) \cdot V_2(A_2).$$

Масса определяемого вещества рассчитывается из соотношения

$$m(X) = [C_{n1}(A_1) \cdot V_1(A_1) - C_{n2}(A_2) \cdot V_2(A_2)] M^{\circ}(X).$$

1.3.1. Метод нейтрализации

В основе методов титрования кислот и оснований лежит реакция нейтрализации



Вычисление концентрации ионов водорода водных растворов связано с ионным произведением воды $K(\text{H}_2\text{O})$, значение которого при 298К составляет

$$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]; \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ – концентрации соответственно водородных и гидроксид-ионов.

1.3.1.1. Вычисление pH растворов сильных кислот и оснований.

При титровании сильной кислоты (основания) сильным основанием (кислотой) значения pH образующихся растворов рассчитываются в различные моменты титрования следующим образом:

1) в начальный момент титрования в растворе присутствует только разбавленная сильная кислота (основание), которая практически полностью ионизирована и концентрация ионов водорода (гидроксид-ионов) может быть определена на основании данных о молярных концентрациях раствора кислоты (основания):

$$\text{для раствора кислоты } \text{pH} = -\lg C_{\text{HAn}}$$

$$\text{для раствора основания } \text{pH} = 14 + \lg C_{\text{KtOH}}$$

где C_{HAn} и C_{KtOH} – молярные концентрации соответственно сильной кислоты и основания;

2) в промежуточных точках титрования концентрация ионов водорода (гидроксид-ионов) равна концентрации оставшейся в растворе неоттитрованной кислоты (основания) с учетом разбавления раствора при титровании:

для раствора кислоты

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HAn}}'' = \frac{C_{\text{HAn}} \cdot V_{\text{HAn}} - C_{\text{KtOH}} \cdot V_{\text{KtOH}}}{V_{\text{общ}}}$$
$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HAn}}'' = -\lg \frac{C_{\text{HAn}} \cdot V_{\text{HAn}} - C_{\text{KtOH}} \cdot V_{\text{KtOH}}}{V_{\text{HAn}} + V_{\text{KtOH}}}$$

для раствора основания

$$[\text{OH}^-] = C''_{\text{КтОН}} = \frac{C_{\text{КтОН}} \cdot V_{\text{КтОН}} - C_{\text{НAn}} \cdot V_{\text{НAn}}}{V_{\text{общ}}}$$
$$\text{pH} = 14 + \lg C''_{\text{КтОН}} = 14 + \lg \frac{C_{\text{КтОН}} \cdot V_{\text{КтОН}} - C_{\text{НAn}} \cdot V_{\text{НAn}}}{V_{\text{КтОН}} + V_{\text{НAn}}}$$

где $C''_{\text{НAn}}$ и $C''_{\text{КтОН}}$ – молярные концентрации оставшихся неоттитрованных соответственно кислоты и основания; $V_{\text{НAn}}$ и $V_{\text{КтОН}}$ – объемы соответственно кислоты и основания, израсходованных на титрование;

3) в точке эквивалентности pH растворов определяется концентрацией ионов водорода, образующихся при диссоциации воды $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л; pH = 7.

4) после точки эквивалентности pH растворов определяется концентрацией ионов водорода или гидроксид-ионов избыточной кислоты или избыточного основания

для раствора кислоты

$$[\text{OH}^-] = C''_{\text{КтОН}} = \frac{C_{\text{КтОН}} \cdot V_{\text{КтОН}} - C_{\text{НAn}} \cdot V_{\text{НAn}}}{V_{\text{общ}}}$$
$$\text{pH} = 14 + \lg C''_{\text{КтОН}} = 14 + \lg \frac{C_{\text{КтОН}} \cdot V_{\text{КтОН}} - C_{\text{НAn}} \cdot V_{\text{НAn}}}{V_{\text{КтОН}} + V_{\text{НAn}}}$$

для раствора основания

$$[\text{H}^+] = C''_{\text{НAn}} = \frac{C_{\text{НAn}} \cdot V_{\text{НAn}} - C_{\text{КтОН}} \cdot V_{\text{КтОН}}}{V_{\text{общ}}}$$
$$\text{pH} = -\lg C''_{\text{НAn}} = -\lg \frac{C_{\text{НAn}} \cdot V_{\text{НAn}} - C_{\text{КтОН}} \cdot V_{\text{КтОН}}}{V_{\text{НAn}} + V_{\text{КтОН}}}$$

где $C''_{\text{КтОН}}$ и $C''_{\text{НAn}}$ – концентрации избыточного основания и кислоты соответственно.

1.3.1.2 Вычисление pH растворов слабых кислот и оснований

При титровании раствора слабой кислоты (слабого основания) раствором сильного основания (сильной кислоты) значения pH образующихся растворов рассчитываются в различные моменты титрования следующим образом:

1) в начальный момент титрования в растворе присутствует

только слабая кислота (слабое основание), которая диссоциирует не полностью и поэтому необходимо учитывать данные о константе ее ионизации:

для раствора слабой кислоты

$$pH = \frac{1}{2}pK_{HA_n} - \frac{1}{2}\lg C_{HA_n}$$

для раствора слабого основания

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_{KtOH} + \frac{1}{2}\lg C_{KtOH}$$

где pK_{HA_n} и pK_{KtOH} – отрицательные десятичные логарифмы констант ионизации соответственно слабой кислоты и слабого основания;
 C_{HA_n} и C_{KtOH} – молярные концентрации соответственно слабой кислоты и слабого основания, моль/л.

2) в промежуточных точках титрования в растворе присутствуют неоттитрованные слабая кислота (слабое основание) и соль, т.е. образуется буферная смесь:

для кислотной буферной смеси:

$$pH = pK_{HA_n} - \lg \frac{C_{HA_n}}{C_{соли}}$$

для основной буферной смеси:

$$pH = 14 - pK_{KtOH} + \lg \frac{C_{KtOH}}{C_{соли}}$$

3) в точке эквивалентности в растворе присутствует соль, которая подвергается гидролизу, pH такого раствора рассчитывается на основании константы ионизации сопряженного основания (кислоты):

для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HA_n} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$$

для соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием:

$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_{KtOH} - \frac{1}{2}\lg C_{соли}$$

$C_{соли}$ – концентрация соли (моль/л) в точке эквивалентности рассчитывается следующим образом:

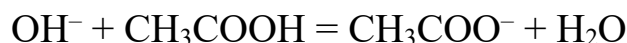
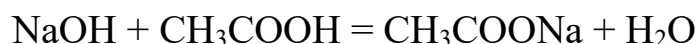
$$C_{соли} = \frac{C_{HA_n} \cdot V_{HA_n}}{V_{HA_n} + V_{KtOH}} \text{ или } C_{соли} = \frac{C_{KtOH} \cdot V_{KtOH}}{V_{KtOH} + V_{HA_n}}$$

4) при избытке сильного основания (сильной кислоты) концентрация гидроксид-ионов (ионов водорода) практически равна концентрации избыточного основания (избыточной кислоты) и способ расчета рН аналогичен расчету при титровании сильных кислот и оснований (см. п.3.1.1.1).

1.3.1.3. Примеры решения задач

Пример 1. Вычислить рН раствора, полученного при смешении 15 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия и 20 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты, K_d которой равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ ($pK = 4,76$).

Решение. При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием образуется соль, концентрация которой равна концентрации нейтрализованной кислоты:



$$C_{\text{соли}} = \frac{C_{\text{КтОН}} \cdot V_{\text{КтОН}}}{V_{\text{КтОН}} + V_{\text{HAn}}} = \frac{15 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{(15 + 20) \cdot 10^{-3}} = 0,043 \text{ моль/л.}$$

Избыточная, т.е. неоттитрованная кислота в растворе остается в виде недиссоциированных молекул – образуется буферный раствор. Концентрация остаточной кислоты рассчитывается по формуле:

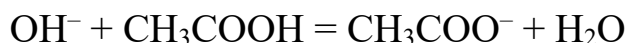
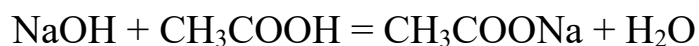
$$C_{\text{кисл}} = \frac{C_{\text{HAn}} \cdot V_{\text{HAn}} - C_{\text{КтОН}} \cdot V_{\text{КтОН}}}{V_{\text{HAn}} + V_{\text{КтОН}}} = \frac{(20 \cdot 0,1 - 15 \cdot 0,1) \cdot 10^{-3}}{(20 + 15) \cdot 10^{-3}} = 0,014 \text{ моль/л.}$$

Для кислотной буферной смеси рН рассчитывается по формуле:

$$pH = pK_{\text{HAn}} - \lg \frac{C_{\text{HAn}}}{C_{\text{соли}}} = 4,76 - \lg \frac{0,014}{0,043} = 5,25.$$

Пример 2. Рассчитать рН раствора, полученного при добавлении 10 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия к 10 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты, K_d которой равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ ($pK = 4,76$).

Решение. К раствору уксусной кислоты добавлено эквивалентное количество гидроксида натрия, вся кислота переведена в соль. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием, подвергается гидролизу. Концентрация соли с учетом разбавления равна.



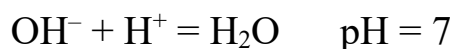
$$C_{\text{соли}} = \frac{C_{\text{КтОН}} \cdot V_{\text{КтОН}}}{V_{\text{КтОН}} + V_{\text{НАн}}} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{(10+10) \cdot 10^{-3}} = 0,05 \text{ моль/л}$$

pH раствора гидролизующейся соли рассчитывается по формуле:

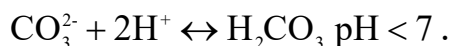
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{НАн}} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}} = 7 + 2,38 + \frac{1}{2}\lg 0,05 = 8,73.$$

Пример 3. Навеску гидроксида натрия с примесью карбоната натрия растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл ($V_{\text{колб}}$). На титрование 25 мл ($V_{\text{тит}}$) этого раствора в присутствии индикатора фенолфталеина израсходовано 20,00 мл (V_1) 0,1120н раствора хлороводородной кислоты, а при титровании такого же объема пробы с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 23,00 мл (V_2) раствора этой кислоты. Определите массу карбоната натрия в смеси.

Решение. При титровании исследуемого раствора с фенолфталеином оттитровывается весь гидроксид натрия и половина карбоната натрия до гидрокарбоната натрия



С метиловым оранжевым оттитровывается весь гидроксид натрия и весь карбонат натрия



Поэтому на титрование половины количества карбоната натрия расходуется V_3 мл кислоты

$$V_3 = V_2 - V_1 = 23,00 - 20,00 = 3 \text{ мл.}$$

На весь карбонат натрия затрачено V_4 мл кислоты

$$V_4 = 2V_3 = 2 \cdot 3 = 6 \text{ мл.}$$

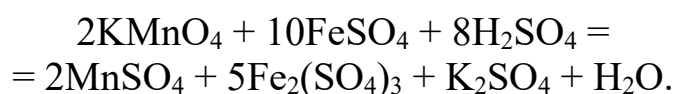
Масса карбоната натрия будет равна

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_4 \cdot 10^{-3} \cdot M^{\circ}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{колб}}}{V_{\text{тит}}} =$$

$$= \frac{0,1120 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot 53 \cdot 250}{25} = 0,3562 \text{ г.}$$

Пример 4. Навеску руды массой 0,1250 г обработали разбавленной серной кислотой. Объем раствора довели до 100 мл. Какова массовая доля железа в руде, если на титрование пробы раствора объемом 10,00 мл израсходовано 14,00 мл 0,09950 н раствора перманганата калия?

Решение. При титровании протекает реакция



Количество прореагировавшего перманганата калия равно количеству железа (II) в пробе раствора, взятого на титрование. Поэтому

$$\frac{m(\text{Fe})}{M^{\circ}(\text{Fe})} = C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

$$m(\text{Fe}) = C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M^{\circ}(\text{Fe}).$$

Масса железа в мерной колбе

$$m(\text{Fe}) = C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M^{\circ}(\text{Fe}) \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{пробы})}$$

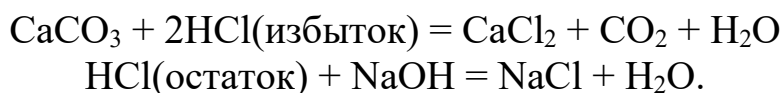
$$m(\text{Fe}) = 0,09950 \cdot 0,014 \cdot 55,85 \cdot \frac{100}{10} = 0,0780 \text{ г.}$$

Массовая доля железа в руде

$$\omega = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{навески})} \cdot 100 = \frac{0,0780}{0,1250} \cdot 100 = 62,24\%.$$

Пример 5. Навеску известняка массой 0,1276 г обработали 40 мл 0,1022 н раствора хлороводородной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 10,50 мл раствора гидроксида натрия с титром, равным 0,004040 г/мл. Вычислите массовую долю карбоната кальция в известняке.

Решение. При обработке образца известняка хлороводородной кислотой и последующем титровании избытка кислоты стандартным раствором гидроксида натрия протекают реакции:



Количество прореагировавшей кислоты равно сумме количеств карбоната кальция и гидроксида натрия

$$C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M^{\circ}(\text{CaCO}_3)} + C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}).$$

Отсюда

$$m(\text{CaCO}_3) = [C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})] \cdot M^{\circ}(\text{CaCO}_3).$$

Молярная концентрация эквивалента гидроксида натрия (C_{H}) рассчитывается по формуле

$$C_{\text{H}}(\text{NaOH}) = 1000 \cdot \frac{T(\text{NaOH})}{M^{\circ}(\text{NaOH})} = 1000 \cdot \frac{0,004040}{40} = 0,1010 \text{ моль/л}.$$

Масса карбоната кальция в известняке

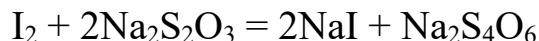
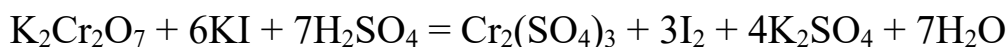
$$m(\text{CaCO}_3) = [0,1022 \cdot 0,040 - 0,1010 \cdot 0,01050] \cdot 50 = 0,1514 \text{ г}.$$

Массовая доля карбоната кальция в известняке

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{навески})} \cdot 100 = \frac{0,1514}{0,2511} \cdot 100 = 60,28 \%$$

Пример 6. К навеске дихромата калия массой 0,1275 г добавили избыток иодида калия. На титрование выделившегося йода израсходовали 22,85 мл раствора тиосульфата натрия. Определите молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия.

Решение. В процессе титрования протекают реакции



Количество израсходованного тиосульфата натрия равно количеству прореагировавшего дихромата калия

$$\frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M^{\circ}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

$$M^{\circ}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/6 = 49,1 \text{ г/моль}.$$

Молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия будет равна

$$C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M^{\circ}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{0,1275}{49,1 \cdot 0,02285} = 0,1136 \text{ моль/л.}$$

1.3.1.4. Задачи

91. Определите концентрацию ионов водорода и рН 4% раствора аммиака с плотностью, равной 0,981 г/см, $K_{\text{д}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

92. Вычислите рН раствора, в 20 мл которого содержится 0,1 г хлорида аммония.

93. Вычислите рН раствора, полученного при смешении 30 мл 0,15 раствора уксусной кислоты и 60 мл 0,08 М раствора гидроксида натрия.

94. Определите молярную концентрацию раствора азотистой кислоты, рН которого равен 2,5.

95. Какую навеску хлорида аммония следует растворить в 100 мл воды, чтобы получить раствор с рН, равным 6?

96. Какую навеску ацетата натрия следует растворить в 1 л 0,02 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с рН, равным 6?

97. Определите концентрацию ионов водорода и рН раствора азотистой кислоты, массовая доля которой составляет 4% ($\rho \sim 1$ г/мл).

98. Вычислите рН раствора, полученного при смешении 25 мл 0,2 М раствора дигидрофосфата калия и 12 мл 0,2 М раствора гидрофосфата калия.

99. Вычислите рН раствора, в 300 мл которого содержится 0,2 г ацетата натрия.

100. Определите молярную концентрацию хлорноватистой кислоты с рН раствора, равным 4,5.

101. В каком объеме следует растворить навеску ацетата натрия 0,03 г, чтобы получить раствор с рН, равным 8?

102. Сколько миллилитров 0,2 М раствора гидроксида натрия следует добавить к 25 мл 0,2 М раствора муравьиной кислоты, чтобы получить раствор с рН, равным 4,2?

103. Вычислите рН раствора, в 250 мл которого содержится 0,1 г фторида калия.

104. Вычислите рН раствора, полученного при смешении 100 мл 0,1 М раствора азотистой кислоты и 80 мл 0,05 М раствора гидроксида натрия.

105. Определите молярную концентрацию раствора уксусной

кислоты, рН которого равен 2,7.

106. Какую навеску нитрата аммония следует растворить в 200 мл воды, чтобы получить раствор с рН, равным 5?

107. Какую навеску нитрата аммония следует растворить в 100 мл 0,25 М раствора гидроксида аммония, чтобы получить раствор с рН, равным 9,25?

108. Определите концентрацию ионов водорода и рН раствора, полученного при разбавлении до 1 л 200 мл раствора серной кислоты с массовой долей растворенного вещества 10 % ($\rho=1,066$ г/мл).

109. Определите рН 0,2 н. раствора бромид аммония.

110. Вычислите рН 0,01 н раствора фтористоводородной кислоты.

111. Определите молярную концентрацию раствора гидроксида аммония, рН которого равен 11,3.

112. В каком объеме следует растворить навеску карбоната натрия 0,005 г, чтобы рН раствора был равен 9?

113. Сколько миллилитров 0,2 М раствора гидроксида натрия следует добавить к 20 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты, чтобы рН раствора был равен 4?

114. Вычислите рН раствора, в 300 мл которого содержится 0,3 г уксусной кислоты.

115. Определите рН 0,02 н. раствора нитрата аммония.

116. Вычислите рН раствора, в 500 мл которого содержится 1 г муравьиной кислоты и 1 г гидроксида натрия.

117. Определите молярную концентрацию раствора цианистоводородной кислоты, рН которого равен 4,15.

118. Какую навеску ацетата калия следует растворить в 500 мл воды, чтобы получить раствор с рН, равным 9?

119. Сколько мл 0,1 М раствора соляной кислоты следует добавить к 250 мл раствора, содержащего 1 г карбоната натрия, чтобы получить раствор с рН, равным 11?

120 – 129. Рассчитайте и постройте кривую титрования кислоты (120 – 124) или основания (125 – 129) раствором гидроксида натрия (120 – 124) или раствором хлороводородной кислоты (125 – 129). Определите концентрацию ионов водорода и рН для точек 0, 10, 50, 99, 99,9, 100, 100,1, 110 % прибавленного титранта. Определите пределы скачка кривой титрования и подберите индикатор для этого титрования:

Номер задачи	120	121	122	123	124
Концентрация раствора кислоты, М	0,05 HNO ₂	0,08 HF	0,05 HCOOH	0,01 HCl	0,05 HCl
Концентрация раствора NaOH, М	0,05	0,08	0,05	0,01	0,1

Номер задачи	125	126	127	128	129
Концентрация раствора основания, М	0,01 NaOH	0,1 NH ₄ OH	0,1 NH ₄ OH	0,05 KOH	0,2 NH ₄ OH
Концентрация раствора HCl, М	0,1	0,05	0,1	0,1	0,1

130 – 139. Рассчитайте и постройте кривую титрования слабой кислоты (130-134) или слабого основания (135 – 139) раствором гидроксида натрия (130 – 134) или раствором хлороводородной кислоты (135 – 139) той же концентрации. Определите концентрацию ионов водорода и рН для точек 0, 10, 50, 99, 99,9, 100, 100,1, 110 % прибавленного титранта. Определите пределы скачка кривой титрования и выберите индикатор для этого титрования:

Номер задачи	130	131	132	133	134
К _д кислоты	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Концентрация раствора кислоты, М	0,08	0,05	0,1	0,06	0,07

Номер задачи	135	136	137	138	139
К _д основания	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Концентрация раствора основания, М	0,05	0,1	0,08	0,06	0,1

140 – 149. Рассчитайте и постройте кривую титрования слабой кислоты (140-144) или слабого основания (145 – 149) раствором гидроксида натрия (140 – 144) или раствором хлороводородной кислоты (145 – 149) той же концентрации. Определите концентрацию ионов водорода и рН для точек 0, 10, 50, 99, 99,9, 100, 100,1, 110 % прибавленного титранта. Определите пределы скачка кривой титрования и выберите индикатор для этого титрования:

Номер задачи	140	141	142	143	144
К _д кислоты	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Концентрация раствора кислоты, М	0,08	0,1	0,1	0,12	0,06

Номер задачи	145	146	147	148	149
К _д основания	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Концентрация раствора основания, М	0,1	0,08	0,1	0,12	0,06

150. Навеску карбоната натрия массой 0,5300 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора в присутствии индикатора метилового оранжевого израсходовано 24,50 мл раствора хлороводородной кислоты. Вычислите нормальность раствора карбоната натрия и молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты.

151. Из навески карбоната натрия массой 1,0600 г с примесью гидрокарбоната натрия приготовили раствор в мерной колбе на 200 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора в присутствии индикатора фенолфталеина израсходовано 9,80 мл 0,1115 н. раствора хлороводородной кислоты. Какой объем хлороводородной кислоты пойдет на титрование той же пробы с метиловым оранжевым? Вычислите массовую долю гидрокарбоната натрия в образце.

152. На титрование раствора, содержащего 0,1060 г химически чистого карбоната натрия израсходовано 35,00 мл раствора хлороводородной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Определите эквивалентную концентрацию и титр раствора кислоты, а также ее титр по карбонату натрия.

153. Навеску гидроксида натрия массой 0,8850 г, загрязненного карбонатом натрия, растворили в мерной колбе на 200 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 21,00 мл раствора хлороводородной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина, а на титрование той же пробы с индикатором метиловым оранжевым 23 мл. Определите массовые доли карбоната натрия, гидроксида натрия и инертных примесей в образце, если титр хлороводородной кислоты по гидроксиду натрия равен 0,004515 г/мл.

154. Растворением навески кристаллогидрата тетрабората натрия (буры) массой 0,6227 г приготовили 200 мл раствора; 20,00 мл этого раствора оттитровали 19,50 мл раствора хлороводородной кис-

лоты. Определите молярную концентрацию эквивалента тетрабората натрия и молярную концентрацию хлороводородной кислоты.

155. Вычислите величину навески химически чистого карбоната кальция, если после обработки ее 50,00 мл 0,2 М раствора хлороводородной кислоты на титрование остатка кислоты израсходовано 10 мл раствора гидроксида натрия. Установлено, что на титрование 25,00 мл гидроксида натрия расходуется 24,00 мл кислоты.

156. К раствору сульфата аммония добавили 20,00 мл раствора гидроксида натрия с титром, равным 0,008540 г/мл. Кипячением удалили аммиак, а избыток гидроксида оттитровали 7,50 мл раствора хлороводородной кислоты с титром, равным 0,005720 г/мл. Вычислите массу сульфата аммония в анализируемом растворе.

157. Раствор хлорида аммония объемом 25,00 мл поместили в прибор для количественного определения аммонийных солей методом отгонки. После добавления гидроксида натрия и кипячения аммиак отгонялся в 50,00 мл раствора хлороводородной кислоты с титром по хлориду аммония, равным 0,01515 г/мл. Избыток кислоты оттитровался 22,00 мл 0,09782 н. раствора гидроксида натрия. Вычислите массу хлорида аммония в 200 мл этого раствора.

158. На титрование раствора, содержащего 0,3240 г технической кальцинированной соды израсходовано 32,54 мл 0,09950 г раствора хлороводородной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Определите массовую долю карбоната натрия в образце.

159 – 168. Раствор, в котором может находиться одно из веществ: NaOH, NaCO₃, NaHCO₃ или одна из смесей: NaOH + NaCO₃, Na₂CO₃ + NaHCO₃, титруется раствором хлороводородной кислоты с индикатором фенолфталеином. Объем раствора кислоты, израсходованной на титрование с этим индикатором, V . Затем к обесцвеченному раствору добавляют индикатор метиловый оранжевый; объем раствора кислоты, израсходованной на титрование только с этим индикатором V_2 . Какое вещество или какая смесь титруются? Какой объем кислоты расходуется на реакцию с определяемым веществом или с каждым компонентом смеси? Найдите массу каждого компонента в смеси или массу отдельного вещества в каждом случае, если эквивалентная концентрация кислоты равна 1 моль/л:

Номер задачи	159	160	161	162	163
V_1 , мл	10,00	5,00	12,00	22,00	–
V_2 , мл	15,00	17,00	20,00	7,00	14,00
Номер задачи	164	165	166	167	168
V_1 , мл	20,00	34,00	18,00	8,00	6,00
V_2 , мл	20,00	18,00	–	22,00	15,00

169. Навеску азотной кислоты массой 1,0100 г перевели в раствор, содержащий 25,00 мл 0,5020 М раствора гидроксида натрия. Оставшийся после реакции избыток гидроксида натрия оттитровали 10,50 мл 0,1010 М раствора хлороводородной кислоты. Вычислите массовую долю азотной кислоты в растворе.

170. Навеска технического оксида цинка массой 1,4477 г растворена в 15,00 мл хлороводородной кислоты с титром, равным 0,03646 г/мл. Избыток кислоты оттитрован 25,00 мл 0,2 н. раствора гидроксида натрия. Вычислите массу и массовую долю оксида цинка в образце.

171. Навеска кристаллической соды 1,5123 г растворена в мерной колбе на 250 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 20,10 мл раствора хлороводородной кислоты с титром по карбонату натрия, равным 0,00530 г/мл. Вычислите массовую долю карбоната натрия в образце.

172. Навеска технического гидроксида натрия массой 2,2406 г растворена в мерной колбе на 250 мл; на титрование 25,00 полученного раствора в присутствии индикатора фенолфталеина израсходовано 22,00 мл 0,2040 н. раствора хлороводородной кислоты, а при дотитровании раствора в присутствии индикатора метилового оранжевого израсходовано еще 2,40 мл раствора кислоты. Вычислите массовую долю гидроксида натрия и карбоната натрия в образце.

173. Навеску соли аммония массой 1,0000 г обработали избытком концентрированного раствора гидроксида натрия. Выделившийся аммиак был поглощен 50,00 мл 1,0510 М раствора хлороводородной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 25,00 мл раствора гидроксида натрия с титром, равным 0,004200 г/мл. Вычислите массовую долю аммиака в образце.

174. Рассчитайте карбонатную жесткость воды, если при титровании 150 мл этого раствора с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 1,50 мл 0,0950 н. раствора хлороводородной кислоты.

175. Определите титр по оксиду фосфора (V) раствора NaOH и молярную концентрацию эквивалента раствора ортофосфорной кислоты, если на титрование 20,00 мл ортофосфорной кислоты с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 17,50 мл 0,09215 н. раствора гидроксида натрия.

176. Навеску известняка массой 0,9950 г поместили в мерную колбу на 250 мл, прибавили 150 мл 0,2054 н. раствора хлороводородной кислоты и долили водой до метки. На титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 11,90 мл раствора гидроксида натрия с титром, равным 0,002772 г/мл. Вычислите массовую долю оксида кальция в известняке.

177. К навеске известняка массой 0,1500 г, содержащего кроме карбоната кальция примеси, не реагирующие с кислотой, прибавлено 20 мл 0,2060 н. раствора хлороводородной кислоты. Избыток кислоты оттитрован 5,60 мл раствора гидроксида натрия, 1 мл которого эквивалентен 0,975 мл раствора хлороводородной кислоты. Вычислите массовую долю оксида кальция в известняке.

178. К раствору, содержащему 0,7500 г щавелевой кислоты, добавлено 25,00 мл раствора гидроксида калия. Избыток раствора гидроксида калия оттитрован 4,00 мл 0,1250 н. раствора хлороводородной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора гидроксида калия.

1.3.2. Метод окисления-восстановления (редоксиметрия)

Данный объемный метод основан на использовании окислительно-восстановительной реакции. Кривая титрования по этому методу соответствует функции

$$\varphi = f(V),$$

где φ – потенциал окислительно-восстановительной системы, В; V – объем рабочего раствора, мл.

Потенциал системы в любой момент титрования рассчитывается по уравнению Нернста

$$\varphi_{\text{окисл/восст}} = \varphi_{\text{окисл/восст}}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}$$

где φ^0 – стандартный потенциал данной окислительно-восстановительной пары, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/мольК; T – температура, К; z – число электронов отданных восстановителем или принятых окислителем; F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль(экв); $a_{\text{окисл}}$, $a_{\text{восст}}$ – активности (в частном случае концентрации) окисленной и восстановленной форм данной пары, моль/л.

Для стандартной температуры 298К и при коэффициентах активности частиц в растворе, близких к 1, уравнение Нернста принимает вид

$$\varphi_{\text{окисл/восст}} = \varphi_{\text{окисл/восст}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{окисл}]}{[\text{восст}]}$$

где [окисл] и [восст] – концентрации окисленной и восстановленной форм данной пары, моль/л.

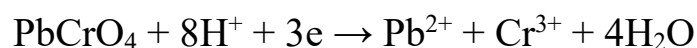
Константа равновесия окислительно-восстановительной системы определяется из уравнения

$$\lg K = \frac{(\varphi_{\text{окисл}}^0 - \varphi_{\text{восст}}^0)}{0,059} \cdot z$$

где z – число электронов, отданных восстановителем окислителю.

При расчетах по результатам титриметрического анализа методом редоксиметрии следует помнить, что молярная масса эквивалента вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, равна $1/z$ части его молярной массы, где z – число электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления данного вещества.

Так, при анализе на содержание свинца путем осаждения ионов Pb^{2+} в виде хромата свинца с последующим его растворением в кислоте и йодометрическим определением, эквивалентная масса свинца находится в соответствии с участием его в реакции



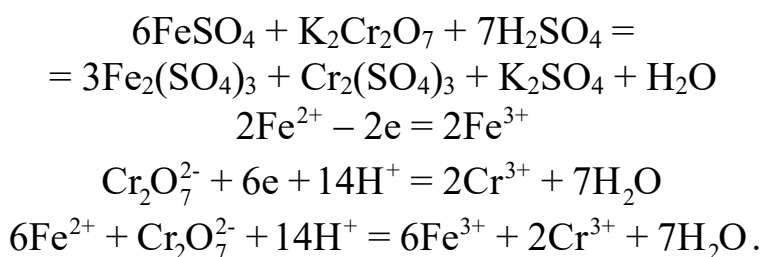
и составляет $1/3$ от его молярной массы.

В редоксиметрии используется три способа титрования: прямое, по методам замещения и титрования остатка (обратное титрование).

1.3.2.1 Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала при титровании 100 мл 0,1н раствора FeSO_4 0,1н раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде ($\text{pH} = 0$) при добавлении 20 мл, 100 мл и 105 мл титранта. Рассчитайте величину константы равновесия.

Решение. При титровании раствора сульфата железа (II) раствором дихромата калия протекает реакция



До точки эквивалентности удобнее рассчитывать потенциал той окислительно-восстановительной пары, которая содержит определяемое вещество и продукт его окисления. В момент, когда добавлено 20 мл рабочего раствора, потенциал системы рассчитываем по паре железа

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\[\text{Fe}^{2+}] &= 0,1 \cdot (100 - 20) / 120 = 0,0835 \text{ моль/л} \\[\text{Fe}^{3+}] &= 0,1 \cdot 20 / 120 = 0,0167 \text{ моль/л} \\ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= \frac{20}{80}.\end{aligned}$$

В данном случае отношение концентрация можно заменить отношением объемов

$$\varphi = 0,771 + 0,059 \lg \frac{20}{80} = 0,736 \text{ В}.$$

В точке эквивалентности (добавили 100 мл титранта) концентрации компонентов окислительно-восстановительных систем становятся равными и потенциал системы рассчитывается по уравнению

$$\varphi = \frac{z_1 \cdot \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + z_2 \cdot \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0}{z_1 + z_2}$$

$$\varphi = \frac{1 \cdot 0,771 + 6 \cdot 1,33}{1 + 6} = 1,25 \text{ В.}$$

После точки эквивалентности удобнее рассчитывать потенциал пары, которая содержит титрант и продукт его восстановления. В момент, когда прибавлено 5 мл избытка раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, потенциал системы составляет

$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 5}{6 \cdot 205} = 0,000406 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{0,1 \cdot 100}{3 \cdot 205} = 0,0163 \text{ моль/л}$$

$$\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,54$$

$$[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л при pH} = 0$$

$$\varphi = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg 1,54 = 1,332 \text{ В.}$$

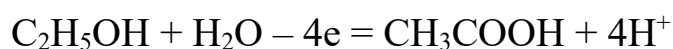
Константа равновесия для данной реакции

$$\lg K = \frac{(1,33 - 0,771) \cdot 6}{0,059} = 66 \quad K = 10^{66}.$$

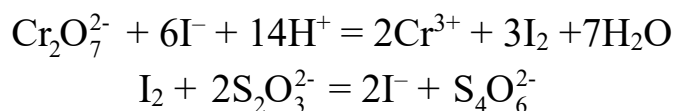
Это свидетельствует о том, что реакция протекает практически необратимо.

Пример 2. Для определения содержания этилового спирта в крови пробу объемом 1 мл подкислили азотной кислотой и добавили 25 мл 0,02000 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Остаток дихромата оттитровали йодометрически, затратив 22,25 мл 0,02000 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить концентрацию $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в крови (мг/л).

Решение. Этанол окисляется дихроматом калия в кислой среде до уксусной кислоты



Йодометрически титрование остатка дихромата калия производится методом замещения по реакциям



Количество этилового спирта в 1 мл крови составит

$$\begin{aligned} v^3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= v^3(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) - v^3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \\ &= C_{\text{H}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) - C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \\ &= 0,02000 \cdot 25 - 0,02000 \cdot 22,25 = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль.} \end{aligned}$$

Масса этилового спирта в 1 л крови составит

$$\begin{aligned} m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= v^3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot M^3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot 10^3 = \\ &= 5,5 \cdot 10^{-2} \cdot 46/4 \cdot 10^3 = 632,5 \text{ мг} \end{aligned}$$

где $M^3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ – молярная масса эквивалента этилового спирта, равная его молярной массе деленной на 4.

1.3.2.2 Задачи

179. Приведите уравнение реакции и рассчитайте потенциал в точке эквивалентности при титровании 0,05 М раствора йода раствором тиосульфата натрия такой же концентрации.

180. Вычислите область скачка и положение точки эквивалентности на кривой титрования 0,1 н. раствора соли железа (II) 0,1 н. раствором соли церия (IV). Выясните, зависит ли кривая рассматриваемого титрования от начальных концентраций растворов обоих веществ (при условии, что они одинаковые), а также от концентрации H^+ .

181. Титруют соль железа (II) раствором KClO_3 при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л. Напишите уравнение реакции. Сделайте вычисление, аналогичное приведенному в задаче 180, и ответьте на те же вопросы.

182. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе сульфата железа (II), оттитрованного дихроматом калия на 95 % ($\text{pH} = 0$).

183. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 10 мл 0,12 н. раствора сульфата железа (II) 9 мл 0,11 н. раствора дихромата калия ($\text{pH} = 0$).

184. Рассчитайте скачок кривой титрования раствора сульфата железа (II) раствором дихромата калия при недостатке и избытке последнего в 0,2 % ($\text{pH} = 0$).

185. Вычислите значение окислительно-восстановительного

потенциала в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора сульфата железа (II) 0,1 н. раствором дихромата калия (в 1 н. растворе кислоты).

186. Вычислите значения потенциалов для растворов с различной кислотностью, принимая отношение $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / [\text{Cr}^{3+}]^2 = 1$ при $\text{pH} = 0; 2; 4; 6$. Как влияет pH раствора на окислительно-восстановительную способность данной пары?

187. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 10 мл 0,1 н. раствора сульфата железа (II) 9 мл 0,99 н. раствора перманганата калия ($\text{pH} = 1$).

188. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 10 мл 0,1 н. раствора йода ($\text{pH} = 9$) 12 мл 0,11 н. раствора метаарсенита натрия.

189. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 25 мл 0,08 н. раствора сульфата железа (II) 23 мл 0,1 н. раствора перманганата калия ($\text{pH} = 0$).

190. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 25 мл 0,1 н. раствора метаарсенита натрия 23 мл 0,09 н. раствора йода ($\text{pH} = 8$).

191. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 20 мл 0,2 н. раствора сульфата железа (II) 18 мл 0,2 н. раствора перманганата калия ($\text{pH} = 0,5$).

192. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в точке эквивалентности при титровании 0,05 н. раствора сульфата железа (II) 0,05 н. раствором перманганата калия (в 1 н. растворе кислоты).

193. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала раствора сульфата железа (II), оттитрованного дихроматом калия ($\text{pH} = 0$) на 85 % и с избытком в 2%.

194. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала раствора сульфата железа (II), оттитрованного перманганатом калия ($\text{pH} = 0$) на 80 % и с избытком в 2 %.

195. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала раствора сульфата железа (II), оттитрованного перманганатом калия на 90 % и с избытком в 1 %.

196. Вычислите значения потенциалов для растворов с различной кислотностью, принимая отношение $[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn}^{2+}] = 1$ при

pH = 0; 2; 4; 5. Как влияет pH среды на окислительно-восстановительную способность данной пары?

197. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в процессе титрования йода раствором тиосульфата натрия при недостатке и избытке последнего в 0,1 %.

198. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 20 мл 0,11 н. раствора хлорида олова (II) 18 мл 0,12 н. раствора хлорида железа (III).

199. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при приливании к 16 мл 0,1 н. раствора сульфата натрия 14 мл 0,11 н. раствора йода (pH = 1).

200. Рассчитайте величину константы равновесия для реакции $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ и сделайте вывод о возможности использования этой реакции для количественных определений.

201. Вычислите равновесный потенциал пары $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$ в 0,1 М растворе хлорида калия ($\varphi^0 \text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$ составляет 0,792 В).

202. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем 0,25 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,3 моль/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,5 моль/л HNO_3 .

203. В каком направлении в стандартных условиях протекает реакция $\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$? Каким приемом можно изменить направление ее протекания? Ответ подтвердить расчетом, приняв $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-} = 1$.

204. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы, если к раствору нитрита калия добавлено 8 % от эквивалентного количества перманганата калия (pH = 0).

205. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности при титровании нитрита калия раствором перманганата калия в кислой среде.

206. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности при титровании раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия в кислой среде.

207. Чему равна константа равновесия процесса окисления пероксида водорода перманганатом калия в кислой среде?

208. Вычислите константу равновесия реакции взаимодействия сероводорода с йодом $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI} + \text{S} \downarrow$.

209. Содержание Ca^{2+} в растворе может быть определено перманганатометрически путем осаждения кальция в виде оксалата, по-

следующем растворении CaC_2O_4 в соляной кислоте и титровании ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ раствором KMnO_4 . Сколько нужно взять перманганата калия, содержащего 95,78 % чистого вещества, для приготовления 8 л раствора, каждый миллилитр которого соответствовал бы 0,01 г карбоната кальция?

210. Сколько миллилитров 3,5 %-го раствора перманганата калия ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) нужно взять, чтобы после разбавления до 6 л получить раствор с титром 0,005761 г/мл?

211. Для определения аскорбиновой кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) во фруктовом сиропе взяли пробу его объемом 100,0 мл и прибавили 25,00 мл 0,1000 н. раствора тиосульфата натрия в уксуснокислой среде в присутствии крахмала. Вычислить концентрацию аскорбиновой кислоты в сиропе (мг на мл), если она окисляется йодом по реакции



212. К подкисленному раствору пероксида водорода прибавили избыток йодида калия и несколько капель раствора соли молибдена (VI) в качестве катализатора. Выделившийся йод оттитровали 22,40 мл 0,1010 М раствора тиосульфата натрия. Какая масса H_2O_2 содержалась в растворе?

213. Навеска 0,2000 г руды, содержащей MnO_2 , обработана избытком смеси $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и H_2SO_4 . Было взято 25,00 мл 0,05 н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и на титрование не вошедшего в реакцию ее остатка израсходовано 20,00 мл 0,2000 н. раствора KMnO_4 . Найдите массовую долю марганца в руде.

214. Навеску 2,0000 г руды растворили в кислоте, после чего имевшийся в ней хром окислили действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионов. После разрушения избытка $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ кипячением раствор был перенесен в мерную колбу вместимостью 100 мл и после охлаждения разбавлен до метки. Для определения хрома 20,00 мл полученного раствора обработаны 25,00 мл раствора FeSO_4 . На титрование остатка FeSO_4 израсходовано 15,00 мл 0,04500 н. раствора KMnO_4 . Найдите массовую долю хрома в руде, если известно, что на 25,00 мл раствора FeSO_4 идет 35,00 мл раствора KMnO_4 .

215. Свинец, содержащийся в 0,2000 г образца, осаждают в виде PbCrO_4 . Осадок фильтруют, промывают и растворяют в кислоте, при этом получается раствор, содержащий дихромат-ионы и ионы свинца. Для титрования дихромата требуется 15,50 мл 0,1 н. раствора сульфата железа (II). Рассчитайте массовую долю свинца в образце.

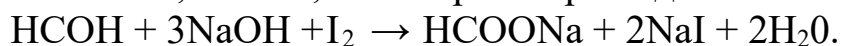
216. К 20,00 мл раствора бромата калия прибавлена концентрированная серная кислота до сильноокислой реакции и 5 г кристалличе-

ского йодида калия. Выделившийся при этом иод оттитровали 15,00 мл 0,05000 н. раствора тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Вычислите нормальность раствора бромата калия и его титр.

217. Какую навеску KMnO_4 необходимо взять для приготовления 500 мл 0,0500 н. раствора, используемого для титрования при $\text{pH} = 6,5$?

218. Сколько граммов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для определения методом отдельных навесок концентрации приблизительно 0,05 н. раствора перманганата калия, чтобы на титрование затрачивалось не более 25,00 мл этого раствора?

219. Для определения содержания формальдегида (НСОН) навеску технического препарата массой 0,2879 г растворили в воде, добавили NaOH и 50,00 мл 0,1004 н. раствора йода



После подкисления раствора на титрование избытка йода пошло 15,20 мл раствора тиосульфата натрия с титром 0,01600 г/мл. Вычислить массовую долю (%) формальдегида в препарате.

220. Какую навеску KMnO_4 необходимо взять для приготовления 1,5 л раствора, у которого $T(\text{KMnO}_4/\text{NO}_2^-)$ равен 0,001150 г/мл?

221. На титрование 20,00 мл раствора сульфата железа (II) расходуется 25,00 мл раствора дихромата калия, титр которого по железу равен 0,002793 г/мл. Рассчитайте нормальность раствора сульфата железа (II).

222. Сколько миллилитров раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром по олову (II), равным 0,01217 г/мл, необходимо взять для приготовления 1 л 0,05000 н. раствора?

223. К 10,00 мл 0,0500 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавлено избыточное количество серной кислоты и йодида калия. На титрование выделившегося йода ушло 12,50 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте нормальность раствора тиосульфата натрия.

224. На титрование 25,00 мл раствора, приготовленного растворением 0,0902 г стандартного образца сплава в объеме 250 мл, израсходовано 23,80 мл раствора перманганата калия. Рассчитайте $T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe})$, если известно, что стандартный образец содержал 9 % железа.

225. Какое минимальное количество миллилитров 0,2000 М раствора H_2SO_4 нужно взять для подкисления среды при определении концентрации раствора перманганата калия, если для титрования взято 10,00 мл 0,0500 н. раствора KMnO_4 ?

226. Навеску технического фенола 1,000 г растворили в мерной

колбе вместимостью 250,0 мл и объем довели до метки. К 20,00 мл полученного раствора добавили 30,00 мл 0,09815 н. раствора бромат-бромиды калия (нейтральный раствор, содержащий бромат калия указанной концентрации и примерно пятикратный избыток бромиды калия), остаток которого оттитровали йодометрически, затратив 8,95 мл 0,1049 н. раствора тиосульфата натрия. Вычислить массовую долю (%) фенола в техническом образце, если его взаимодействие с бромом осуществляется по реакции $C_6H_5OH + 3Br \rightarrow C_6H_2Br_3OH + 3HBr$.

227. Рассчитайте, какие минимальные количества KI и KIO₃ необходимо взять для приготовления йодометрического определения концентрации приблизительно 0,1 н. раствора соляной кислоты, если для титрования взято 10,00 мл HCl.

228. Навеску CaCO₃, равную 0,2000 г, растворили в хлороводородной кислоте и кальций осадили 50,00 мл 0,1000 н. раствора H₂C₂O₄. Полученный осадок отделили от раствора фильтрованием. На титрование фильтрата израсходовали 23,80 мл 0,05000 н. раствора KMnO₄. Рассчитайте массовую долю Ca в исследуемом образце.

229. Навеска образца, содержащего NaNO₂, равная 1,6900 г, растворена в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 20 мл этого раствора прилили 30,00 мл подкисленного 0,1000 н. раствора KMnO₄. Остаток KMnO₄ оттитрован 10,00 мл 0,2000 н. раствора H₂C₂O₄. Рассчитайте массовую долю NaNO₂ в образце.

230. Серу в сульфиде марганца определили следующим образом. 0,0762 г MnS разлагали соляной кислотой. Выделившийся при этом сероводород пропускали через склянку с 50,00 мл 0,05000 н. раствора йода. Какова массовая доля сульфид-иона в образце, если на титрование остатка йода израсходовано 21,50 мл 0,0500 н. раствора тиосульфата натрия?

231. К 15,00 мл раствора, полученного растворением 0,3020 г медного сплава в 200 мл растворителя, добавлен избыток йодида калия. На титрование выделившегося йода израсходовано 3,50 мл раствора тиосульфата натрия, титр которого по меди равен 0,0063504 г/мл. Рассчитайте массовую долю меди в сплаве.

232. Для йодометрического определения хлорида бария навеска BaCl₂ · 2H₂O, равная 1,8520 г, растворена в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 20,00 мл раствора добавлено 50,00 мл 0,0700 н. раствора хромата калия. После выпадения осадка BaCrO₄ и его отделения к подкисленному раствору добавлен избыток йодида калия. На титрование выделившегося йода израсходовано 26,60 мл 0,05000 н. раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю BaCl₂ · 2H₂O в

образце.

233. К раствору арсенита натрия добавлен NaHCO_3 до $\text{pH} = 9$ и 25,00 мл 0,0500 н. раствора йода. Остаток йода после тщательного перемешивания оттитрован 10,20 мл 0,0500 н. раствора тиосульфата натрия. Какая масса мышьяка находилась в исследуемом растворе?

234. Навеска щавелевой кислоты 1,2650 г с неизвестным содержанием кристаллизационной воды растворена в мерной колбе вместимостью 200 мл, а на титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 50,20 мл 0,05000 н. раствора KMnO_4 . Какова формула кристаллогидрата щавелевой кислоты?

235. В смеси $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ определялось содержание $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Для этого был приготовлен раствор, в 200 мл которого содержалось 2,7040 г исследуемого препарата. На титрование йода, выделившегося при обработке 20,00 мл 0,0500 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ избытком йодида калия, израсходовано 18,50 мл исследуемого раствора. Рассчитайте процентный состав смеси.

236. Навеска чугуна 0,2981 г растворена в смеси серной, азотной и фосфорной кислот. Действием персульфата аммония Mn^{2+} переведен в марганцевую кислоту, которая оттитрована 3,50 мл 0,05000 н. раствора арсенита натрия. Какова массовая доля марганца в чугуне?

237. Для определения содержания примеси FeCl_3 в образце хлорида железа (II) навеска 1,5695 г растворена в мерной колбе вместимостью 250 мл. На 50,00 мл этого раствора подействовали раствором SnCl_2 , избыток которого удален добавлением хлорида ртути (II). На титрование фильтрата израсходовано 45,00 мл 0,05000 н. раствора KMnO_4 . На титрование других 50,00 мл исходного раствора израсходовано 41,00 мл 0,05000 н. раствора KMnO_4 . Рассчитайте, сколько процентов FeCl_3 содержится в образце соли.

238. Из 5,00 г сплава, содержащего свинец, последний рядом операций перевели в PbCrO_4 . Действием на этот осадок кислоты и KI был выделен йод, на титрование которого пошло 10,20 мл 0,1631 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте массовую долю свинца в сплаве.

1.3.3. Методы осаждения и комплексообразования

Эти методы основаны на применении при титровании реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых соединений или прочных растворимых комплексов ионов металлов с рядом комплексообразующих реактивов.

В трилонометрии по методу *прямого титрования* массу определяемого иона (катиона) вычисляют по формуле

$$m_{\text{иона}} = C_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}} \cdot M_{\text{иона}}$$

$m_{\text{иона}}$ – масса определяемого иона, г; C_{T} – молярная концентрация трилона, моль/л; V_{T} – объем трилона, израсходованный на взаимодействие с определяемым ионом, л; $M_{\text{иона}}$ – молярная масса определяемого иона, г/моль.

При применении метода *обратного титрования* (титрование остатка) количество трилона, затраченного на взаимодействие с определяемым катионом, вычисляют как разность между количеством трилона, добавленного к определяемому веществу, и количеством трилона, не вступившего в реакцию.

При титровании по методу *замещения* по объему трилона, затраченному на титрование заместителя и молярности раствора трилона определяют количество (v) заместителя, которое равно количеству (v) определяемого катиона.

В вычислениях при титровании по методу осаждения вычисляют не число молей, а число эквивалентов

$$v^{\text{э}} = C_{\text{H}} \cdot V$$

поскольку

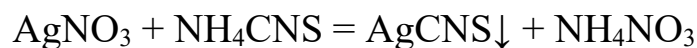
$$v^{\text{э}}(\text{определяемого вещества}) = v^{\text{э}}(\text{титранта})$$

$$m(\text{опр. вещества}) = M^{\text{э}}(\text{опр. вещества}) \cdot C_{\text{H}}(\text{титр.}) \cdot V(\text{титр.}).$$

1.3.3.1. Примеры решения задач

Пример 1. Определите массовую долю серебра в сплаве, если после растворения навески 0,3000 г его в HNO_3 на титрование полученного раствора израсходовано 23,80 мл 0,1000 н раствора NH_4CNS .

Решение.



$$v^{\text{э}}(\text{Ag}^+) = v^{\text{э}}(\text{AgNO}_3) = v^{\text{э}}(\text{NH}_4\text{CNS}) = C_{\text{H}}(\text{NH}_4\text{CNS}) \cdot V(\text{NH}_4\text{CNS})$$

ν^3 – число эквивалентов вещества, моль

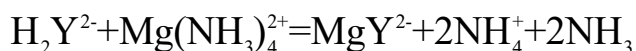
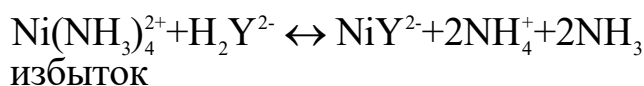
$$m(\text{Ag}) = \nu^3(\text{Ag}^+) \cdot M^3(\text{Ag}^+) = C_{\text{H}}(\text{NH}_4\text{CNS}) \cdot V(\text{NH}_4\text{CNS}) \cdot M^3(\text{Ag}^+)$$

$$m(\text{Ag}) = 0,1000 \cdot 23,80 \cdot 10^{-3} \cdot 108,0 = 0,2570 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{m(\text{сплава})} \cdot 100\% = \frac{0,2570}{0,3000} \cdot 100\% = 85,68 \%$$

Пример 2. К 10 мл раствора NiCl_2 добавили дистиллированную воду, аммиачный буферный раствор и 20 мл 0,01085 М раствора трилона Б. Остаток трилона оттитровали 0,01292 М раствором MgCl_2 , на титрование израсходовали 5,47 мл раствора. Определите концентрацию раствора NiCl_2 .

Решение.



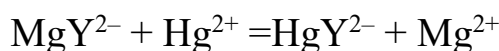
$$\nu(\text{Ni}^{2+}) = C(\text{трилона}) \cdot V(\text{трилона}) - C(\text{MgCl}_2) \cdot V(\text{MgCl}_2)$$

$\nu(\text{Ni}^{2+})$ – число молей Ni^{2+}

$$\nu(\text{Ni}^{2+}) = 0,01085 \cdot 0,020 - 0,01292 \cdot 0,00547 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$C(\text{NiCl}_2) = \frac{\nu(\text{NiCl}_2)}{V(\text{раствора})} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Пример 3. К 20 мл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ добавили избыток Na_2MgY . По завершении реакции замещения



на титрование выделившихся Mg^{2+} затрачено 19,85 мл 0,05 М раствора трилона Б. Вычислите концентрацию раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Решение.

$$\nu(\text{Hg}^{2+}) = \nu(\text{Mg}^{2+}) = C_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}}$$

$$\nu(\text{Hg}^{2+}) = 0,05 \cdot 0,01985 = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{Hg}^{2+}) = \nu(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)$$

$$C(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \nu(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)/V = 9,9 \cdot 10^{-4}/0,02 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

1.3.3.2. Задачи

239. Рассчитайте нормальность и титр по хлору раствора AgNO_3 , если к раствору, содержащему 0,01173 г NaCl , прилито 30 мл раствора AgNO_3 и избыток нитрата оттитрован 3,2 мл 0,05 н. раствора NH_4CNS .

240. Навеску 0,2266 г вещества, содержащего хлор, растворили в воде и добавили в раствор 30 мл 0,1120 н. раствора AgNO_3 . Остаток нитрата серебра оттитровали 0,5 мл 0,1158 н. раствора NH_4CNS . Рассчитайте массовую долю хлора в веществе.

241. Сколько граммов BaCl_2 содержится в 250 мл раствора, если после прибавления к 25 мл его 40 мл 0,1020 н. раствора AgNO_3 на обратное титрование израсходовано 15 мл 0,09800 н. раствора NH_4CNS ?

242. Сколько граммов хлора содержит исследуемый раствор NH_4Cl , если на титрование его затрачено 30,00 мл раствора AgNO_3 , титр которого по хлору равен 0,003512 г/мл?

243. Сколько граммов KCl содержится в 250 мл раствора, если на титрование 25 мл его затрачено 34,5 мл 0,1050 н. раствора AgNO_3 ?

244. Какова массовая доля серебра в сплаве, если после растворения навески 0,3000 г его в HNO_3 на титрование полученного раствора израсходовано 23,8 мл 0,1000 н. раствора NH_4CNS ?

245. Навеска 0,1408 г бромида натрия растворена в воде, раствор обработали 50 мл 0,04500 н. раствора нитрата серебра. На обратное титрование израсходовано 27 мл 0,04780 н. раствора роданида аммония. Сколько примесей содержит образец?

246. Из навески 0,6008 г хлорида приготовлено 200 мл раствора. К 20 мл этого раствора прибавлено 20 мл раствора нитрата серебра с $T = 0,01692$ г/мл; на обратное титрование израсходовано 17 мл 0,04800 н. раствора роданида аммония. Рассчитайте массовую долю хлора в образце.

247. На титрование пробы раствора NaCl израсходовано 24,5 мл раствора AgNO_3 с титром по хлору 0,001694 г/мл. Вычислите массу NaCl в пробе.

248. Из 0,5376 х.ч. NaCl приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 20 мл этого раствора расходуется 19,8 мл раствора AgNO_3 . Вычислите нормальность и титр раствора нитрата серебра по хлору.

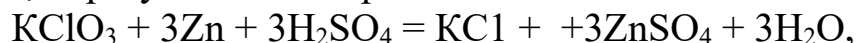
249. Навеску 0,3838 г технического KBr оттитровали 23,8 мл раствора AgNO_3 с титром по хлору 0,003546 г/мл. Вычислите массо-

вую долю KBr в образце.

250. Определите массовую долю серебра в сплаве, если после растворения 0,2000 г сплава на титрование раствора израсходовано 39,6 мл раствора, содержащего 0,4103 г KCNS в 100 мл.

251. Определите массовую долю $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в образце соли, если на титрование раствора, полученного из навески 0,2034 г, израсходовано 15,6 мл 0,09850 н. раствора AgNO_3 .

252. Для определения содержания бертолетовой соли через хлорид-ион, образующийся по реакции



навеска соли массой 0,2202 г внесена в мерную колбу вместимостью 10 мл и обработана цинковой пылью и серной кислотой; содержимое колбы доведено до метки. К 25,00 мл этого раствора добавлено 25,00 мл 0,1000 н. раствора AgNO_3 , остаток которого оттитрован 16,50 мл 0,1000 н. раствора NH_4CNS в присутствии железоаммонийных квасцов. Рассчитайте массовую долю KClO_3 в исследуемом образце.

253. К раствору, содержащему Co^{2+} , прибавили аммиачную буферную смесь и 30 мл 0,01000 М раствора трилона Б. Остаток трилона Б оттитровали 0,01000 М раствором соли Zn^{2+} , на титрование израсходовали 19,0 мл. Вычислите массу Co^{2+} в растворе.

254. Навеску образца массой 1,2036 г, содержащего никель, перевели в раствор с целью определения Ni^{2+} . Из мерной колбы вместимостью 250 мл были отобраны аликвотные части по 10 мл. На титрование одной аликвотной части в присутствии аммиачной буферной смеси и индикатора мурексида израсходовано 6,20 мл 0,05000 М раствора трилона Б. Вычислите массовую долю никеля в образце.

255. При определении железа в сточной воде объемом 200,00 мл его окислили до трехвалентного, осадили раствором аммиака, отделили от раствора и после растворения в HCl оттитровали 5,14 мл 0,005000 М раствора трилона. Вычислите концентрацию железа (г/л).

256. К 25,00 мл раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ добавили раствор Na_2MgY . На титрование выделившегося Mg^{2+} затратили 18,05 мл 0,1000 М раствора трилона Б. Вычислите концентрацию исследуемого раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

257. Из 1,1800 г х.ч. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ приготовили раствор в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора расходуется 26,5 мл комплексона III. Вычислите молярность и титр раствора комплексона III.

258. Навеску сплава, содержащего медь, растворили, объем раствора довели до 500 мл сколько граммов меди обнаружено в растворе, если на титрование 10 мл его затрачено 18,90 мл 0,01000 М раствора трилона Б в присутствии индикатора мурексида? Чему равны молярность и титр этого раствора?

259. При анализе пробы производственных сточных вод объемом 100,0 мл сульфат-ионы осадили раствором хлорида бария, осадок отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл 0,0250 М раствора трилона. Избыток трилона титровали 15,00 мл 0,02500 М хлорида магния. Определите концентрацию сульфат-ионов.

260. Из навески кальцита CaCO_3 массой 1,2500 г приготовили раствор объемом 250 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора расходуется 24,00 мл раствора трилона. Титр трилона по Ca^{2+} равен 0,001920 г/мл. Определите массовую долю кальция в образце.

261. На титрование 100 мл воды в присутствии эриохрома черного израсходовано 12,1 мл 0,01000 М раствора трилона Б. Найдите жесткость воды.

262. Титр раствора трилона Б по Ca^{2+} равен 0,0010000 г/мл. Рассчитайте общую жесткость воды, если на титрование пробы 100 мл в присутствии эриохрома черного расходуется 15,5 мл этого раствора.

263. Навеску соли магния 0,2000 г растворили в мерной колбе вместимостью в 100 мл. На титрование 20,0 мл этого раствора израсходовано 10,25 мл 0,02500 М раствора трилона Б. Определите массовую долю магния в соли.

264. Из навески 1,8020 г соли алюминия приготовлено 250 мл раствора. 25 мл этого раствора при соответствующих условиях обработано 25 мл 0,1000 М раствора комплексона III, на обратное титрование израсходовано 15 см³ 0,1000 М раствора сульфата цинка. Вычислите массовую долю алюминия в образце.

265. Из навески 1,40000 г сульфата приготовлено 250 мл раствора. Проба этого раствора в 25 мл обработана 25 мл 0,1000 М раствора BaCl_2 осадок отфильтрован. На титрование фильтрата израсходовано 10 мл 0,1000 М раствора комплексона III. Вычислите массовую долю сульфата в образце.

266. Титр раствора трилона Б по Ca^{2+} равен 0,002400 г/мл. Рассчитайте общую жесткость воды, если на титрование пробы 100 мл в присутствии эриохрома черного расходуется 18 мл этого раствора.

267. При определении карбонатной жесткости на титрование 2000,00 мл воды израсходовано 10,25 мл 0,1000 М HCl ; при опреде-

лении общей жесткости на 1000,00 мл той же воды израсходовано 15,12 мл 0,05000 М раствора трилона Б. Вычислите карбонатную, общую и постоянную жесткость воды.

268. На титрование 1000 мл воды в присутствии эриохрома черного израсходовано 10,5 мл 0,02000 М раствора трилона Б. Определите жесткость воды.

269. Из навески хлорида натрия приготовлен раствор в колбе вместимостью 500 мл. К 25 мл этого раствора прилито 50,00 мл 0,1000 н. раствора AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 израсходовано 25 мл 0,1000 н. раствора NH_4CNS . Определите массу навески NaCl .

270. При определении содержания серебра в сплаве 0,1900 г его растворено и оттитровано 0,05000 н. раствором роданида аммония, которого пошло 21,12 мл. Вычислите массовую долю серебра в сплаве.

271. Навеска хлорида в 1,4790 г растворена в мерной колбе вместимостью 250 мл. 25 мл полученного раствора обработаны 50 мл 0,1000 н. раствора AgNO_3 . На титрование избытка серебра расходуется 25,5 мл 0,1000 н. раствора NH_4CNS . Вычислите массовую долю хлора в хлориде.

272. Навеска серебряного сплава в 1,7450 г растворена в азотной кислоте, раствор разбавлен водой в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 10 мл полученного раствора расходуется 11,75 мл 0,05000 н. раствора NH_4CNS . Вычислите массовую долю серебра в сплаве.

273. К раствору, содержащему 0,2266 г вещества, имеющего в своем составе хлорид-ион, прибавили 30 мл 0,1121 н. раствора AgNO_3 , а затем остаток AgNO_3 оттитровали 5 мл 0,1158 н. раствора NH_4CNS . Рассчитайте массовую долю хлора в анализируемом веществе.

274. Навеска хлорида натрия 2,9014 г растворена в мерной колбе вместимостью 1000 мл. На титрование 25 мл этого раствора расходуется 25,8 мл раствора AgNO_3 . Определите нормальность и титр раствора AgNO_3 .

275. Для определения концентрации бромида натрия в растворе к 3 мл этого раствора добавляют 5 мл 0,04172 н. раствора нитрата серебра. На титрование остатка нитрата серебра затрачено 1,88 мл 0,05036 н. раствора роданида аммония. Каковы нормальность и титр раствора бромида натрия?

276. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в пищевом

продукте, если на титрование 20 мл водной вытяжки, полученной при настаивании 100 мл воды с 2,7200 г продукта, израсходовано 7,5 мл 0,05100 н. раствора AgNO_3 .

277. Сколько граммов хлорида бария содержится в 0,5 л раствора, если после прибавления к 5 мл его 8 мл 0,1050 н. раствора AgNO_3 на обратное титрование расходуется 3,24 мл 0,07600 н. раствора NH_4CNS ?

278. К 3 мл раствора бромида натрия добавили 6 мл 0,04036 н. раствора AgNO_3 . На титрование остатка нитрата серебра затрачено 2,2 мл 0,05040 н. раствора роданида аммония. Определите титр раствора бромида натрия.

279. Сколько миллилитров 0,05340 н. раствора роданида калия необходимо добавить для осаждения всего серебра из раствора, содержащего 3,3974 г нитрата серебра? Какова должна быть массовая доля нитрата серебра в растворе ($\rho = 1$ г/мл), чтобы растворы реагировали в равных объемах?

280. В мерной колбе вместимостью 100 мл растворили 2,4450 г бромида натрия. На титрование 5 мл полученного раствора расходуется 5,8 мл 0,1025 н. раствора нитрата серебра. Определите массовую долю примесей в данном образце.

281. Для определения содержания хлорида натрия в смеси его с нитратом натрия 0,5720 г смеси растворили в 200 мл воды. На титрование 5 мл полученного раствора расходуется в среднем 2,43 мл 0,01008 н. раствора нитрата серебра. Рассчитайте нормальность раствора нитрата серебра и его титр по хлору.

282. Для приготовления 200 мл раствора хлорида натрия взята навеска 0,1228 г. На титрование 5 мл этого раствора израсходовано в среднем 5,18 мл раствора нитрата серебра вычислите нормальность раствора нитрата серебра и его титр по хлору.

283. На титрование 30 мл раствора, содержащего нитрат серебра, затрачено в среднем 21,6 мл 0,05036 н. раствора роданида аммония. Какова масса серебра в 1000 мл анализируемого раствора?

284. Из навески хлорида калия приготовлено 300 мл раствора. На титрование 5 мл этого раствора затрачено в среднем 6,32 мл 0,01042 н. раствора нитрата серебра. Определите навеску хлорида калия.

285. Навеску 1,2075 г образца, содержащего кадмий, перевели в раствор объемом 250 мл. На титрование 10 мл этого раствора израсходовано 7,8 мл 0,0250 М раствора комплексона III. Вычислите массовую долю кадмия в образце.

286. Для определения Zn^{2+} в присутствии Fe^{3+} к анализируемому раствору прибавлены последовательно: избыток фторида натрия, 50 мл 0,02000 М раствора комплексона III и индикатор эриохром черный. На титрование остатка комплексона израсходовано 18,47 мл 0,02500 М раствора соли цинка. Определите массу цинка в анализируемом растворе.

287. Из навески 0,2842 г образца, содержащего хлорид магния, приготовлено 250 мл раствора. На титрование 10 мл этого раствора израсходовано в среднем 5,7 мл 0,02000 М раствора комплексона III. Рассчитайте массовую долю $MgCl$ в исследуемом образце.

288. Для приготовления кальция и магния взято 2,0850 г минерала и растворено в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора израсходовано в среднем 11,2 мл 0,05240 М раствора комплексона III, а на титрование 100 мл раствора после отделения кальция затрачено 21,65 мл. Вычислите массовую долю кальция и магния в минерале.

289. На титрование 20 мл раствора, содержащего цирконий, расходуется 10,15 мл 0,1000 М раствора комплексона III. Какова масса Циркония в 1000 мл анализируемого раствора?

290. Для установления титра комплексона III взято 1,3250 г высушенного карбоната кальция и растворено в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора израсходовано 26,45 мл раствора комплексона III. Определите титр по кальцию и молярность раствора комплексона.

291. В 1200 мл воды растворили 0,5614 г смеси веществ, содержащих $Fe(III)$. На титрование 25 мл раствора израсходовано в среднем 3,48 мл 0,0506 М раствора комплексона III. Определите массовую долю железа в смеси.

292. Из навески 0,1246 г хлорида кальция приготовлено 100 мл раствора. На титрование 10 мл раствора израсходовано в среднем 1,32 мл 0,05234 М раствора комплексона III. Определите массовую долю $CaCl_2$ в навеске.

293. На титрование 50 мл воды с эриохромом черным Т затрачено 4,86 мл, а на титрование с мурексидом 3,42 мл 0,05050 М раствора комплексона III. Рассчитайте массу магния и кальция в 1 м³ воды.

294. Навеску 1,5720 г образца, содержащего медь, перевели в раствор объемом 250 мл. На титрование 20 мл этого раствора израсходовано 6,73 мл раствора комплексона III с молярностью 0,07604 моль. Вычислите долю меди в образце.

295. Для определения содержания хлорида кальция в кристаллогидрате навеску вещества 0,2202 г растворили в 1000 мл воды. На титрование 5,00 мл раствора расходуется в среднем 2,56 мл 0,05040 М раствора комплексона III. Рассчитайте массовую долю хлорида кальция в кристаллогидрате.

296. Для установки титра раствора комплексона III взято 1,5230 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворено в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора израсходовано в среднем 24,55 мл раствора комплексона. Определите титр по магнию и молярность раствора комплексона.

297. На титрование 50 мл воды с эриохромом черным затрачено в среднем 5,26 мл, а на титрование с мурексидом 2,84 мл 0,05020 н. раствора комплексона III. Рассчитайте массу магния и кальция в 1 л воды.

298. В 100 мл воды растворили 0,6541 г смеси веществ, содержащих Al^{3+} . На титрование 25 мл раствора израсходовано 11,28 мл 0,02500 М раствора комплексона III. Определите массовую долю алюминия в смеси.

299. Из 1,1800 г кристаллогидрата $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ приготовили раствор в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора расходуется 16,5 мл раствора трилона Б. Вычислите молярную концентрацию раствора трилона Б.

300. К раствору, содержащему катионы кобальта (II), прибавили аммиачную буферную смесь и 30 мл 0,01000 М раствора трилона Б. На титрование остатка трилона Б израсходовали 19,00 мл 0,01000 М раствора соли цинка. Определите массу катиона кобальта (II) в растворе.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. Потенциометрический метод анализа

2.1.1. Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите потенциал алюминиевого электрода относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ) при 18 °С, если в 200 мл раствора хлорида алюминия содержится 0,045 г растворенного вещества.

Решение. Находим молярную концентрацию AlCl_3 . В одном литре раствора содержится $0,045 \cdot 5 = 0,225$ г соли, один моль AlCl_3 составляет 133,5 г, поэтому

$$c(\text{AlCl}_3) = 0,225/133,5 = 0,00167 \text{ моль/л.}$$

Ионная сила раствора

$$\begin{aligned} \mu &= 1/2(c(\text{Al}^{3+}) z^2(\text{Al}^{3+}) + c(\text{Cl}^-) z^2(\text{Cl}^-)) = \\ &= 1/2(0,00167 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,00167 \cdot 1^2) = 6 \cdot 0,00167 = 0,0100. \end{aligned}$$

По таблице (Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: «Интеграл-Пресс», 1997) находим коэффициент активности для трехзарядных ионов

$$f(\text{Al}^{3+}) = 0,47$$

и далее находим активность иона

$$a(\text{Al}^{3+}) = f(\text{Al}^{3+}) c(\text{Al}^{3+}) = 0,47 \cdot 0,00167 = 0,000785 \text{ моль/л.}$$

Вычисляем потенциал алюминиевого электрода, учитывая, что величина $2,3 RT/F$ при 18 °С равна 0,058:

$$\begin{aligned} E(\text{Al}^{3+}) | \text{Al} &= E^0(\text{Al}^{3+}) | \text{Al} + (0,058 / 3) \lg 0,000785 = \\ &= -1,66 + 0,0193 (-3,184) = -1,721 \text{ В.} \end{aligned}$$

По справочнику (Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989) находим потенциал насыщенного каломельного электрода при температуре 18 °С

$$E_{\text{н.к.э}} = +0,248 \text{ В.}$$

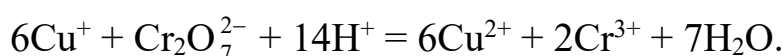
Наконец, вычисляем искомый потенциал алюминиевого электрода относительно насыщенного каломельного

$$E = E_{\text{Al}} - E_{\text{н.к.э}} = -1,721 - 0,248 = -1,969 \text{ В.}$$

Пример 2. Вычислить потенциал системы при 20 °С в процессе титрования в указанный момент, если титруется 0,1 н. раствор Cu(I) 0,1 н. раствором дихромата калия:

- а) при оттитровании 99 % Cu(I);
- б) в точке эквивалентности.

Решение. При титровании протекает реакция



До достижения точки эквивалентности потенциал рассчитывается по уравнению

$$E = E^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+ + 0,058 / 11 \lg [\text{Cu}^{2+}] / [\text{Cu}^+].$$

Поскольку в этот момент титрования внесено 99 % окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в растворе 1 % Cu(I) остался неоттитрованным, и, следовательно, образовалось количество Cu(II), пропорциональное введенному окислителю, т. е. 99 %. Значит, для этого момента

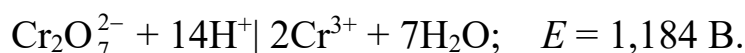
$$E = +0,153 + 0,058 \lg (99/1) = +0,269 \text{ В,}$$

где +0,153 В – стандартный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+$.

В точке эквивалентности потенциал рассчитываем по уравнению

$$E = (0,153 + 6 \cdot 1,33)/(6+1),$$

где 1,33 В – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары



Пример 3. Рассчитайте ошибку в измерении потенциала ионоселективного электрода (ИСЭ) для определения ионов Cu^{2+} ($a(\text{Cu}^{2+}) = 0,001$ моль/л), вызванную присутствием в растворе ионов Ca^{2+} ($a(\text{Ca}^{2+}) = 0,01$ моль/л). Коэффициент активности K ($\text{Cu}^{2+}|\text{Ca}^{2+}$) = 0,002.

Решение. Воспользуемся уравнением электронного потенциала для ИСЭ

$$E = E^0 + (0,059/n_A) \lg (a_A + K_{A/B} a_B^{n_B/n_A}), \quad (1.1)$$

где $K_{A/B}$ – константа селективности ИСЭ по отношению к определяемому иону A на фоне мешающего иона B ; a_A и a_B – активности определяемого и мешающего ионов соответственно; n_A и n_B – заряды определяемого и мешающих ионов.

Подставляя указанные в условии значения в уравнение (1.1), получаем

$$\begin{aligned} E &= E^0 + (0,059/2) \lg(0,001 + 0,002 \cdot 1) = \\ &= E^0 + 0,0295 \lg 0,00102 = E^0 - 0,295 \cdot 2,9914 = E^0 - 0,882. \end{aligned}$$

В отсутствие ионов Ca^{2+} потенциал электрода

$$E = E^0 + (0,059/2) \lg 0,001 = E^0 - 0,885.$$

Ошибка измерения составляет $(0,0003/0,885) 100 = 0,34 \%$.

Пример 4. Определите, при какой активности ионов Na^+ ошибка в измерении потенциала ионоселективного электрода в растворе с $a(\text{Mg}^{2+}) = 0,001$ моль/л составит не более 1 %. $K_{\text{Mg}|\text{Na}} = 0,01$.

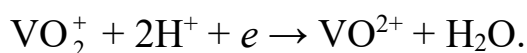
Решение. Логарифмический член уравнения [1.1] в отсутствие ионов Na^+ равен $\lg(a(\text{Mg}^{2+})) = \lg 0,001 = -3$; при ошибке измерения в 1 %, вызванной присутствием в растворе ионов Na^+ , он равен $-2,97$, т. е. $\lg(0,001 + 0,01 \cdot a^{1/2}(\text{Na}^+)) = -2,97$; $0,001 + 0,01 a^{1/2}(\text{Na}^+) = 1,072 \cdot 10^{-3}$; $a(\text{Na}^+) = 0,085$.

Таким образом, ошибка измерения 1 % наблюдается при соотношении определяемого и мешающего ионов 1:85.

Пример 5. При каком соотношении окисленной и восстановленной форм потенциал платинового электрода, измеренный относительно насыщенного каломельного электрода, равен 0,635, если он опущен в 0,1 М раствор HCl , содержащий VO_2^+ и VO^+ ?

$$E^0(\text{VO}_2^+) + 2\text{H}^+ / \text{VO}^{2+} = 1,000 \text{ В}; \quad E_{\text{н.к.э.}} = 0,248 \text{ В}.$$

Решение. Записываем уравнение реакции



В соответствии с условием задачи

$$E_x = E_{\text{инд}} - E_{\text{сравн}} = 0,635\text{В},$$

где E_x – потенциал измеряемого (платинового) электрода; $E_{\text{инд}}$ и $E_{\text{сравн}}$ – потенциалы индикаторного электрода и электрода сравнения.

Записываем уравнение Нернста применительно к потенциалу индикаторного электрода

$$\begin{aligned} E_{\text{инд}} &= E_{\text{инд}}^0 + 0,059 \lg \left(\frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]} \right) = \\ &= 0,635 + 0,248 = 0,883 \text{ В}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Преобразовывая уравнение [1.2], получим

$$0,883 = 1,000 + 0,059 \lg([\text{VO}_2^+] / [\text{VO}^{2+}]) + 2 \cdot 0,059 \lg[\text{H}^+]$$

и далее

$$\begin{aligned} \lg([\text{VO}_2^+] / [\text{VO}^{2+}]) &= (0,883 - 1,000 - 0,118 \lg 10^{-2}) / 0,059; \\ \lg([\text{VO}_2^+] / [\text{VO}^{2+}]) &= 2; \quad [\text{VO}_2^+] / [\text{VO}^{2+}] = 100. \end{aligned}$$

Таким образом, наблюдаемый потенциал платинового электрода был зафиксирован, когда соотношение между концентрациями окисленной VO_2^+ и восстановленной VO^{2+} было 100:1.

Пример 6. Медный электрод погружен в 0,01 М раствор соли NaA , насыщенный CuA_2 , и в паре со стандартным водородным электродом служит анодом. Рассчитайте произведение растворимости CuA_2 , если потенциал системы равен 0,010 В, а $E^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = +0,337$ В.

Решение. По условию задачи $E_x = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = 0,010 \text{ В};$

$$0,010 = 0,000 - E_{\text{анод}}; \quad 0,010 = 0,000 - (E^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) + (0,059/2) \lg [\text{Cu}^{2+}]),$$

откуда $[\text{Cu}^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

$$\text{ПР}(\text{CuA}_2) = [\text{Cu}^{2+}] [\text{A}^-]^2;$$

по условию задачи концентрация A^- равна 0,01 моль/л; $PP(CuA_2) = 1,7 \cdot 10^{-12} (10^{-2})^2 = 1,7 \cdot 10^{-16}$.

Пример 7. Рассчитайте константу диссоциации пропионовой кислоты, если потенциал водородного электрода, измеренный относительно стандартного водородного электрода, служащего катодом, в растворе 0,01 М кислоты и 0,0135 М раствора ее натриевой соли равен 0,295 В.

Решение. По условию задачи

$$E_x = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = 0,295 \text{ В};$$

$$0,295 = 0,000 - E_{\text{анод}}; E_{\text{анод}} = E^0 + (0,059/2) \lg [H^+]^2),$$

откуда $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л.

$$K_{\text{НА}} = [H^+] \cdot [A^-]/[НА]; [A^-] = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$[НА] = 10^{-2}$ моль/л – по условию задачи.

$$K_{\text{НА}} = 10^{-5} \cdot 1,35 \cdot 10^{-2}/10^{-2} = 1,35 \cdot 10^{-5}.$$

2.1.2. Задачи

301. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $pH-V$. Определить концентрацию HCl , если при титровании 20 мл анализируемого раствора кислоты 0,10 н раствором $NaOH$ получены следующие результаты:

V_{NaOH} , мл	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0
pH	1,48	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,50	11,68

302. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $E-V$ и $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ и определить концентрацию CH_3COOH , если при титровании 10,0 мл анализируемого раствора кислоты 0,10 н. раствором KOH получены следующие результаты:

V_{KOH} , мл	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E , мВ	276	331	350	368	410	510	612	650	668

303. Определить концентрацию $NaCl$ (в граммах на литр), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл 0,20 н. раствором $AgNO_3$ получили следующие результаты:

V_{AgNO_3} , мл	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,5
E , мВ	307	328	342	370	388	428	517	646

304. Навеску сплава 2,157 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100 мл. Определить процентное содержание серебра в сплаве, если при потенциометрическом титровании 25,0 мл приготовленного раствора 0,13 н. раствором NaCl получили следующие результаты:

V_{NaCl} , мл	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E , мВ	689	670	652	634	549	518	441	401	383

305. Определить концентрацию NH_4Cl (в граммах на миллилитр) в растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл этого раствора 0,05 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получили следующие результаты:

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$, мл	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
E , мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	711

306. Определить концентрацию KCN (в граммах на литр) в растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл этого раствора 0,10 н. раствором AgNO_3 получили следующие результаты:

V_{AgNO_3} , мл	5,0	7,0	9,0	9,5	9,9	10,0	10,1	10,5	11,0
E , мВ	-252	-216	-159	-116	24,0	376	340	340	340

307. Определить концентрацию NaCl (в граммах на литр) в растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл этого раствора 0,10 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получили следующие результаты:

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$, мл	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5
E , мВ	501	552	570	589	629	704	737	757

308. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $\text{pH}-V$ и определить массу (в граммах) HCl в 100 мл раствора, если при титровании 20,0 мл анализируемого раствора кислоты 0,18 н. раствором NaOH получены следующие результаты:

V_{NaOH} , мл	10,0	15,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	21,0	21,5
pH	1,45	1,85	2,25	2,60	3,10	3,60	7,00	10,6	11,5	11,6

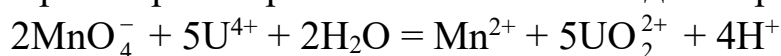
309. Из навески сплава массой 1,2060 г железо перевели в Fe(II) и оттитровали 1,00 н. раствором сульфата церия (IV). Вычислить процентное содержание железа в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	712	771	830	889	1110	1332	1391

310. Из навески сплава массой 0,6280 г титан перевели в TiO^{2+} и оттитровали 0,10 н. раствором CrCl_2 . Вычислить процентное содержание титана в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{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

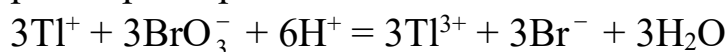
311. Из навески руды 0,0800 г уран перевели в ион U^{4+} и оттитровали 0,10 н. раствором перманганата калия в водной среде



Вычислить процентное содержание урана в руде по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{KMnO_4} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	301	330	359	389	1173	1486	1498

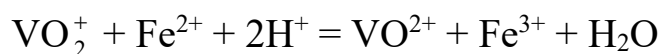
312. Из навески образца 2,0468 г таллий перевели в $\text{Tl}(\text{I})$ и оттитровали 0,10 н. раствором бромата калия в солянокислой среде



Вычислить процентное содержание таллия в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{KBrO_3} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	1251	1280	1309	1339	1407	1430	1451

313. Из навески стали 2,086 г ванадий перевели в раствор в виде VO_2^+ и оттитровали 0,10 н. раствором сульфата железа (II):



Вычислить процентное содержание ванадия в стали по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{FeSO_4} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,1
E , мВ	1058	1000	940	901	885	841	830

314. Вычислить потенциал кадмиевого электрода в 0,05 н. растворе нитрата кадмия относительно водородного электрода при 25 °С.

315. Разность потенциалов между водородным и насыщенным каломельным электродом, погруженным в кислый раствор, составляет 0,435 В при 25 °С. Определить рН раствора. $E_{\text{н.к.э.}} = 0,247$ В.

316. Изменение потенциала хлорсеребряного электрода при концентрации хлоридов 100, 150, 200 и 260 мкг/л составило соответственно 3,0; 4,2; 5,7 и 6,6 мВ. Определите концентрацию хлоридов, если изменение потенциала электрода составляет 6,2 мВ.

317. Из навески стали 2,5032 г хром окислили до дихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и оттитровали 0,1030 н раствором сульфата железа (II).

Вычислить процентное содержание хрома в стали по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{FeSO_4} , мл	5,0	10,0	20,0	30,0	35,0	36,1
E , мВ	700	800	820	860	880	886

Окончание

V_{FeSO_4} , мл	37,0	37,5	38,0	38,4	39,0	43,0	45,0
E , мВ	888	888	885	505	495	480	470

318. Рассчитайте ошибку (в процентах) измерения потенциала ионоселективного электрода на нитрат-ион ($a(\text{NO}_3^-) = 0,001$ моль/л), вызванную присутствием в растворе нитрит-иона ($a(\text{NO}_2^-) = 0,01$ моль/л). $K(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,06$.

319. Рассчитайте ошибку (в процентах) измерения потенциала электрода с жидкой мембраной в растворе с $a(\text{Ca}^{2+}) = 0,001$ моль/л, вызванную присутствием в растворе ионов магния ($a(\text{Mg}^{2+}) = 0,01$ моль/л). $K(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}) = 0,01$.

320. Оцените, при какой активности ионов Na^+ ошибка изменения потенциала ионоселективного электрода в растворе с $a(\text{Ca}^{2+}) = 0,001$ моль/л составит не более 1 %. $K(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{2+}) = 2 \cdot 10^{-4}$.

321. Оцените, при какой активности ионов Cl^- ошибка изменения потенциала ионоселективного электрода в растворе с $a(\text{ClO}_4^-) = 0,001$ моль/л составит не более 2 %. $K(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-) = 0,012$.

322. Рассчитать pH растворов: а) если потенциал хингидронного электрода, измеренный относительно н.к.э., равен 0,004 В; б) потенциал хингидронного электрода, измеренный относительно хлорсеребряного электрода, равен 0,006 В. $E_{\text{х.с.э.}} = 0,222$ В.

323. Потенциал водородного электрода относительно каломельного электрода (0,1 н.к.э) в 0,01 н. растворе мышьяковистой кислоты равен 0,027 В. Определить константу ионизации мышьяковистой кислоты.

324. Вычислить ПР йодида серебра при 18 °С, если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор AgI , равен 0,334 В относительно водородного электрода.

325. Рассчитайте потенциал стеклянного электрода в растворе с $\text{pH} = 5,0$ по отношению к хлорсеребряному электроду. $E_{\text{х.с.э}} = 0,222 \text{ В}$. Константа стеклянного электрода равна $0,350 \text{ В}$.

326. Вычислить pH раствора по показателям водородного электрода, потенциал которого, измеренный относительно насыщенного каломельного электрода, составляет $-0,613 \text{ В}$.

327. Вычислите, при каком соотношении окисленной и восстановленной форм потенциал платинового электрода, измеренный относительно н.к.э., равен $0,558 \text{ В}$, если он погружен в раствор, содержащий Fe^{3+} и Fe^{2+} .

328. В насыщенный водный раствор малорастворимой соли серебра опущены серебряный индикаторный и стандартный водородный электроды. Потенциал серебряного электрода равен $0,434 \text{ В}$. Рассчитайте концентрацию ионов Ag^+ в растворе.

329. При потенциометрическом титровании ЭДС, измеренная с помощью платинового индикаторного электрода и насыщенного каломельного электрода сравнения, равна $-0,590 \text{ В}$. Чему равен потенциал платинового электрода, если потенциал н.к.э., измеренный относительно стандартного водородного электрода, составляет $0,247 \text{ В}$?

330. Водородный электрод погружен в раствор, содержащий $0,150 \text{ М}$ кислоту HA и $0,250 \text{ М}$ соль NaA ; в паре со стандартным водородным электродом он служит анодом. Рассчитайте константу диссоциации слабой кислоты HA , если потенциал системы составляет $0,310 \text{ В}$.

331. Водородный электрод погружен в раствор, содержащий $0,154 \text{ М}$ раствора амина RNH_2 и $0,075 \text{ М}$ RNH_3Cl ; в паре со стандартным водородным электродом он служит анодом. Рассчитайте константу диссоциации амина, если потенциал системы составляет $0,481 \text{ В}$.

332. Вычислите потенциал медного электрода в растворе, содержащем $0,242 \text{ г}$ кристаллогидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 150 мл раствора, относительно $0,1 \text{ н.}$ хлорсеребряного электрода при $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

333–341. Вычислите потенциал металлического электрода относительно электрода сравнения при следующих условиях:

Но- мер зада- чи	Электрод	Объем электро- лита, мл	Растворенное вещество		Тем- пера- тура, $^\circ\text{C}$	Электрод сравнения
			формула	количе- ство, масса		
333	Медный	1000	CuSO_4	$0,08 \text{ г}$	18	Водородный
334	Цинковый	500	ZnSO_4	$0,025 \text{ моль}$	18	$0,1 \text{ н.}$ кало- мельный

335	Никелевый	1000	NiCl ₂	0,01 моль	30	Насыщенный каломельный
336	Серебряный	400	AgNO ₃	0,02 моль	25	1 н. каломельный
337	Кадмиевый	1000	Cd(NO ₃) ₂	0,394 г	25	Водородный
338	Железный	100	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,205 г	30	1 н. хлорсеребряный
339	Кобальтовый	200	CoCl ₂	0,028 моль	25	0,1 н. хлорсеребряный
340	Алюминиевый	200	AlCl ₃	0,27 г	30	Ртутно-сульфатный
341	Марганцевый	500	MnCl ₂	0,025 моль	25	Насыщенный каломельный

342. ЭДС цепи Ag/AgNO₃ – каломельный электрод (0,1 н.к.э.) при 18 °С равна 0,350 В. Определить концентрацию (в граммах на литр) нитрата серебра в растворе.

343. Вычислите потенциал никелевого электрода в 0,0066 н растворе нитрата никеля относительно 0,1 н каломельного электрода при 25 °С.

344 – 347. Вычислить рН раствора по следующим данным:

Номер задачи	Электрод		Температура, °С	ЭДС, В
	индикаторный	сравнения		
344	Водородный	0,1 н. каломельный	30	0,624
345	Стеклянный (const = 0,340 В)	1,0 н. хлорсеребряный	25	0,180
346	Водородный	ртутносульфатный	20	0,638
347	Водородный	насыщенный каломельный	25	0,527

348–355. Вычислите потенциал системы при температуре 25 °С в процессе титрования в указанный момент, если титруется 0,1 н. раствор другим раствором той же концентрации:

Номер задачи	Титруемый раствор	Титрант	Момент титрования
348	HCl	NaOH	При оттитровании 75 % кислоты
349	NH ₄ OH	H ₂ SO ₄	В точке эквивалентности
350	CH ₃ COOH	KOH	В точке эквивалентности
351	H ₃ PO ₄	NaOH	При оттитровании 33,3 % кислоты
352	FeSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	В точке эквивалентности
353	KMnO ₄	CrSO ₄	При оттитровании 90 % перманганата
354	KI	KIO ₃	В точке эквивалентности
355	Na ₂ CO ₃	HCl	При образовании гидрокарбоната

356. ЭДС цепи Ag/AgNO₃ – ртутсульфатный электрод при 18 °С равна 0,360 В. Определить концентрацию (в молях на литр) нитрата серебра в растворе.

357. Серебряный электрод погружен в 0,01 М раствор Na₂SeO₃, насыщенный селенитом серебра AgSeO₃; в паре со стандартным водородным электродом он служит катодом. Рассчитайте ПР_{AgSeO₃}, если потенциал системы составляет 0,450 В.

358. Потенциал водородного электрода, измеренный относительно стандартного водородного электрода, служащего катодом, в растворе 0,01 М пропионовой кислоты и 0,0135 М растворе ее соли CH₃CH₂COONa равен 0,295 В. Рассчитайте константу диссоциации кислоты.

359. Свинцовый электрод погружен в раствор, содержащий 0,01 М йодида натрия, насыщенный йодидом свинца; в паре с н.к.э. он служит анодом. Рассчитайте ПР_{PbI₂}, если потенциал системы составляет 0,540 В.

360. Определите потенциал кобальтового электрода в растворе, содержащем 0,1415 г нитрата кобальта в 500 мл раствора относительно 1 н каломельного электрода при 25 °С.

2.2. Кондуктометрический метод анализа

2.2.1. Примеры решения задач

Пример 1. Зависимость удельной электрической проводимости раствора сульфата натрия от концентрации представлена ниже:

c_n , моль/л	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025
κ , См · м ⁻¹	0,0586	0,1130	0,1649	0,2150	0,2637

Сколько граммов сульфата натрия содержится в 1 л раствора, если известно, что сопротивление ячейки (сосуда для измерения электрической проводимости), заполненной этим раствором, равно 511,4 Ом? Площадь электродов равна $1,40 \cdot 10^{-4}$ м², расстояние между ними 0,0084 м.

Решение. Сопротивление R проводника, его длина l и площадь поперечного сечения S связаны соотношением $R = 1/\kappa (l/S)$, в котором κ – удельная электрическая проводимость.

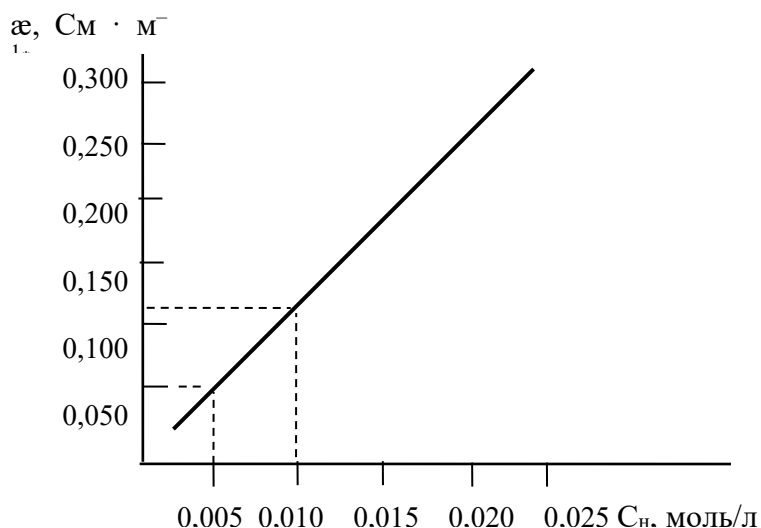


Рис. 2.1. График зависимости удельной электрической проводимости раствора Na_2SO_4 от его концентрации

Удельная электрическая проводимость раствора, заполняющего сосуд, есть

$$\kappa = \frac{l}{RS} = 8,4 \cdot 10^{-3} / (511,4 \cdot 1,4 \cdot 10^{-4}) = 0,1173 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

На рис. 2.1 приведен график зависимости удельной электрической проводимости раствора Na_2SO_4 от концентрации раствора (построен по данным, приведенным в таблице)

По графику находим, что концентрация раствора, удельная электрическая проводимость которого равна $0,1173 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, составляет $0,0104 \text{ н}$. Масса растворенного вещества, содержащегося в литре такого раствора,

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = V \cdot c_{\text{н}} \cdot M^{\circ} = 1 \cdot 0,0104 \cdot 71,02 = 0,7388 \text{ г}.$$

Пример 2. Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли на титрование 25 мл раствора хлорида натрия. В процессе кондуктометрического титрования пробы $0,1000 \text{ н}$ раствором нитрата серебра были получены следующие результаты

$V, \text{ мл}$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
$R, \text{ Ом}$	62	69	79	91	100	91	83	77
$G, \text{ См}$	0,0161	0,0145	0,0127	0,0110	0,0110	0,0110	0,0120	0,0130

Определить массу растворенного хлорида натрия в колбе.

Решение. Зависимость электрической проводимости раствора $G = 1/R$ от объема добавленного титранта представлена на рис. 2.2.

По излому кривой титрования определяем объем раствора AgNO_3 , израсходованного на осаждение хлорида натрия в анализируемой пробе; этот объем равен $3,73 \text{ мл}$.

Масса хлорида натрия в колбе объемом $V_{\text{п}}$ равна

$$\begin{aligned} m(\text{NaCl}) &= (V_{\text{к}}/V_{\text{п}}) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot c_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) \cdot M^{\circ}(\text{NaCl}) = \\ &= (0,100/0,025) 0,00375 \cdot 0,1000 \cdot 58,44 = 0,0877 \text{ г}. \end{aligned}$$

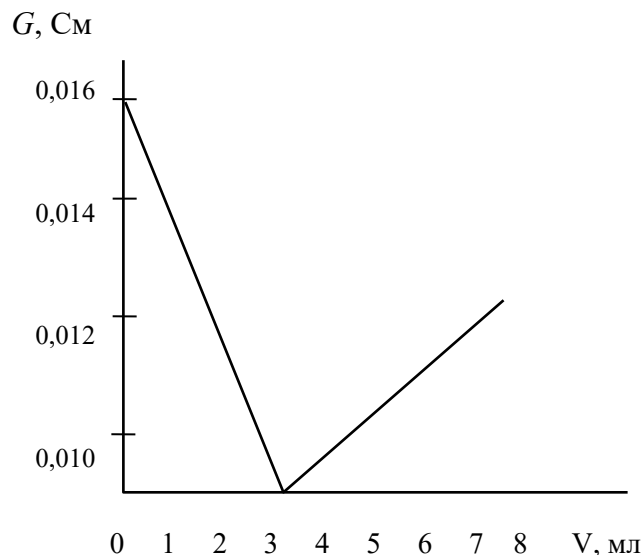


Рис. 2.2. Кривая кондуктометрического титрования раствора хлорида натрия раствором нитрата серебра

2.2.2. Задачи

361. Зависимость удельной электрической проводимости растворов нитрата калия от концентрации выражается следующим образом

c_n , моль/л	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
κ , См·м ⁻¹	0,1358	0,2649	0,3901	0,5123	0,6321	0,7498

Сколько мл раствора KNO_3 , удельное электрическое сопротивление которого равно 1,62 Ом·м, следует взять для приготовления 250 мл 0,005 н. раствора?

362. Зависимость удельной электрической проводимости растворов хлороводородной кислоты от концентрации выражается следующим образом

c_n , моль/л	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012
κ , См·м ⁻¹	0,0839	0,1667	0,2489	0,3306	0,4119	0,4928

Определить концентрацию раствора (мг/л), если известно, что сопротивление ячейки, заполненной этим раствором, равно 147,5 Ом. Постоянная ячейки для определения электрической проводимости равна 46,1 м⁻¹.

363. Зависимость удельной электрической проводимости раствора ацетата натрия от концентрации выражается следующим образом:

c_H , моль/л	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	0,01751	0,03444	0,05100	0,06728	0,08330

Определить эквивалентную концентрацию раствора CH_3COONa , если известно, что сопротивление ячейки, заполненной этим раствором, равно 1260 Ом. Постоянная ячейки для определения электрической проводимости равна $46,1 \text{ м}^{-1}$.

364. Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли на титрование 20 мл раствора уксусной кислоты. В процессе кондуктометрического титрования пробы 0,1044 н раствором гидроксида натрия были получены следующие результаты

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
R , Ом	205	1110	885	750	625	494	414	349	271	192	71	31

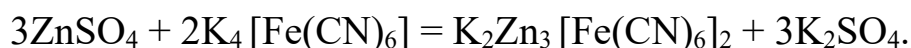
Определить массу растворенной уксусной кислоты в колбе.

365. При титровании 50 мл раствора нитрата серебра 0,2485 н раствором хлорида калия были получены следующие значения сопротивления ячейки для измерения электрической проводимости растворов.

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
R , Ом	893	800	723	667	600	546	445	375	324

Определить концентрацию раствора AgNO_3 и массу растворенного вещества в анализируемой колбе.

366. Сульфат цинка и гексацианоферрат калия взаимодействуют по уравнению



Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли на титрование 25 мл раствора ZnSO_4 ; в процессе кондуктометрического титрования пробы 0,09843 н. раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ были получены следующие результаты:

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
R , Ом	0,08 5	0,094	0,102	0,109	0,117	0,125	0,135	0,147	0,159	0,172

Определить массу растворенного сульфата цинка в колбе.

367. Зависимость удельной электрической проводимости растворов гидроксида натрия от концентрации выражается следующим образом:

$c_{\text{н}}$, моль/л	0,0005	0,0010	0,0015	0,0020	0,0025
κ , См·м ⁻¹	0,01220	0,02429	0,03632	0,04829	0,06022

Сколько миллиграммов NaOH содержится в 100 мл раствора, удельное сопротивление которого равно 50 Ом·м?

368. Зависимость удельной электрической проводимости раствора BaCl₂ от концентрации выражается следующим образом:

$c_{\text{н}}$, моль/л	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
κ , См·м ⁻¹	0,0134	0,0264	0,0391	0,0517	0,0640

Сколько миллиграммов раствора хлорида бария, удельная электрическая проводимость которого равна 0,0455 См·м⁻¹, следует взять для осаждения сульфат-ионов, содержащихся в 50 мл 0,002 н. раствора сульфата натрия?

369. Зависимость удельной электрической проводимости раствора NaCl от концентрации выражается следующим образом:

$c_{\text{н}}$, моль/л	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
κ , См·м ⁻¹	0,0245	0,0485	0,0721	0,0955	0,1186

Сколько миллиграммов раствора хлорида натрия, удельная электрическая проводимость которого равна 0,0605 См·м⁻¹, следует взять для осаждения ионов серебра, содержащихся в 25 мл 0,01073 н. раствора AgNO₃?

370. Смесь хлорида ртути (I) и хлорида натрия массой 0,9426 г обработали водой. Осадок Hg₂Cl₂ отделили фильтрованием, промыли несколькими порциями воды. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 1 л, перемешали. Сопротивление ячейки, заполненной фильтратом, равно 1040 Ом. Площадь электродов 1,6·10⁻⁴ м², расстояние между ними 0,009 м. Определить массовую долю хлорида натрия в анализируемой смеси. При определении концентрации раствора NaCl воспользуйтесь таблицей (см. задачу № 69.)

371. Зависимость удельной электрической проводимости раствора KCl от концентрации выражается следующим образом:

$c_{\text{н}}$, моль/л	0,004	0,008	0,012	0,016	0,020
κ , См·м ⁻¹	0,05769	0,1137	0,1687	0,2230	0,2767

Сопротивление ячейки, заполненной анализируемым раствором KCl, равно 442,6 Ом. Расстояние между электродами 0,0075 м, их

площадь $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Определить концентрацию (г/л) раствора хлорида калия.

372. Осадок фосфата кальция массой 1,7111 г, содержащий примесь хлорида калия, обработали водой. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 250 мл, довели до метки водой, перемешали. Сопротивление ячейки с удаленными друг от друга на расстояние 0,011 м электродами площадью $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, заполненной раствором, равно 364,5 Ом. Определить массовую долю хлорида калия в образце. При определении концентрации раствора KCl воспользуйтесь таблицей (см. задачу № 71).

373. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора фторида кальция равна $0,00501 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Молярная электрическая проводимость раствора CaF_2 равна сумме электрических проводимостей (подвижностей) ионов при бесконечном разбавлении: $\lambda^\circ(\text{Ca}^{2+}) = 0,00595 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\lambda^\circ(\text{F}^-) = 0,00554 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Чему равна растворимость фторида кальция в воде?

374. Через 1 л суспензии карбоната кальция в воде (удельная электрическая проводимость насыщенного раствора CaCO_3 равна $0,00080 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$) пропустили 100 л (н.у.) воздуха. Удельная электрическая проводимость системы увеличилась до $0,0135 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ за счет образования растворимого гидрокарбоната кальция. Определите объемную долю (%) оксида углерода (IV) в воздухе. Значения молярной проводимости ионов принять равными их подвижностям при бесконечном разбавлении: $\lambda^\circ(\text{Ca}^{2+}) = 0,00595 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\lambda^\circ(\text{HCO}_3^-) = 0,00445 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

375. К 0,7811 г смеси, состоящей из бромида серебра, фторида, хлорида и йодида натрия, добавили 50 мл дистиллированной воды и растворили в ней соли натрия. Осадок отделили фильтрованием, промыли водой. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 100 мл, довели до метки водой и перемешали. Пробу фильтрата объемом 10 мл поместили в ячейку для измерения электрической проводимости, добавили 10 мл этанола и оттитровали сначала 0,1032 н раствором ацетата кальция, образующего с фторид-ионами труднорастворимое соединение CaF_2 , затем – 0,09978 н раствором нитрата ртути (II), образующей с хлорид- и йодид-ионами соответствующие соединения ртути. Результаты измерений приведены в таблицах:

$V_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}$, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
R, Ом	200	201	202	203	204	205	206	207	204	199	194

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
R , Ом	194	202	211	220	229	240	241	242	240	235	230

Определить массовые доли растворимых примесей NaF, NaCl и NaI в анализируемой смеси.

376. Раствор винной кислоты объемом 20 мл поместили в сосуд для измерения электрической проводимости и оттитровали 0,4138 н раствором NaOH. Результаты кондуктометрического титрования раствора приведены в таблице

V , мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
R , Ом	1488	1703	1942	2198	2439	2618	2674	2597	2439

Окончание

V , мл	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4
R , Ом	2247	2041	1873	1715	1488	1284	1130	1000	901

Определить нормальность раствора винной кислоты и массу определяемого вещества.

377. Раствором, содержащим уксусную кислоту и фенол, заполнили сосуд для измерения электрической проводимости жидкостей. Раствор оттитровали 1,065 н раствором гидроксида аммония. Результаты титрования приведены в таблице

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	0,021	0,040	0,075	0,112	0,146	0,182	0,195	0,200

Окончание

V , мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	0,205	0,210	0,214	0,218	0,222	0,222	0,222	0,223

Определить массу растворимых веществ в анализируемом растворе.

378. К 0,3419 г смеси, состоящей из щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, борной кислоты H_3BO_3 и кремниевой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, добавили около 20 мл дистиллированной воды. Осадок кремниевой кислоты отделили фильтрованием, отмыли от растворимых примесей несколькими порциями воды. Фильтрат поместили в ячейку для измерения электрической проводимости жидкости и оттитровали 1,038 н раствором гидроксида натрия. Результаты измерений приведены в таблице

V , мл	0,0	0,02	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
R , Ом	61,0	73,0	90,7	117,4	160,5	201,2	183,5	156,3	134,8	118,3	107,5

Окончание

V , мл	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4
R , Ом	101,6	96,4	91,9	87,5	78,9	68,1	60,0	54,1	48,2	44,1	40,6	37,6

Определить массу и массовые доли кислот в анализируемой смеси.

379. Навеску смеси никеля и оксида никеля массой 1,5013 г растворили в небольшом объеме раствора кислоты. Объем раствора соли никеля довели водой до 50 мл, перемешали. Пробу анализируемого раствора объемом 15 мл, 10 мл ацетатного буферного раствора с рН 3 и 8 мл воды поместили в ячейку и оттитровали 0,05037 М раствором комплексона (III). Результаты кондуктометрического титрования раствора приведены в таблице

V , мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
R , Ом	116	114	112	109	107	105	103	100

Окончание

V , мл	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
R , Ом	98	99	100	101	102	103	104	106

Определить массовую доли никеля в образце.

380. Раствор хлорида меди (II) подкислен хлороводородной кислотой. При определении состава раствора использовали кондуктометрическое титрование раствором гидроксида натрия. Зависимость удельной электрической проводимости системы от объема добавленного 0,4113 н раствора титранта представлена в таблице

V , мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	0,405	0,290	0,170	0,093	0,105	0,115

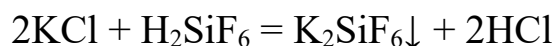
Окончание

V , мл	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	0,125	0,130	0,140	0,210	0,280

Определить массу CuCl_2 и HCl в анализируемой смеси.

381. Смесь хлорида калия с карбамидом массой 0,2614 г растворили в 40 мл раствора этанола в воде с массовой долей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

50 %, поместили в ячейку для кондуктометрического титрования и оттитровали 0,2084 н раствором H_2SiF_6 в этаноле с массовой долей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 50 %. Взаимодействие определяемого вещества с титрантом описывается уравнением:



Результаты титрования приведены в таблице

V , мл	0	4	8	12	16	20	24
R , Ом	588	476	385	328	294	278	263

Определить массовую долю KCl в анализируемой смеси.

382. К навеске известняка массой 0,8517 г добавили соляную кислоту и растворили содержащийся в нем карбонат кальция. Осадок нерастворимой кремниевой кислоты отделили фильтрованием, промыли несколькими порциями воды. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 1 л, частично нейтрализовали, довели объем до метки дистиллированной водой и перемешали. К 10 мл раствора добавили аммиачный буферный раствор с рН 10, раствор оттитровали 0,05023 М раствором комплексона III. Результаты кондуктометрического титрования приведены в таблице

V , мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
R , Ом	410	407	402	395	385	372	357	310	250	195	167

Определить массовую долю карбоната кальция в известняке.

383. Зависимость удельной электрической проводимости раствора нитрата серебра от концентрации выражается следующим образом:

c_n , моль/л	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040
κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	0,0636	0,1247	0,1843	0,2428	0,3003	0,3570	0,4129	0,4681

Сколько миллилитров раствора AgNO_3 , удельная электрическая проводимость которого равна $0,440 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$, следует взять для приготовления 250 мл раствора, удельная электрическая проводимость которого равна $0,080 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$?

384. 20 мл раствора хлорида кальция пропустили через колонку, заполненную катионитом в H^+ -форме, после чего колонку промыли двумя порциями воды объемом около 10 мл каждая. Фильтрат, содержащий эквивалентное количество HCl , собрали в мерную колбу вместимостью 50 мл, довели до метки водой, перемешали. Сопротивление ячейки, заполненной фильтратом, равно 117,3 Ом. Постоянная

ячейки равна $46,1 \text{ м}^{-1}$. Определить концентрацию исходного раствора и массу растворенного вещества. При определении концентрации раствора HCl воспользуйтесь таблицей (см. задачу № 71).

385. Медную пластинку, покрытую оксидной пленкой массой $1,3489 \text{ г}$, растворили в концентрированной серной кислоте. Раствор нейтрализовали, разбавили водой, доведя объем до 1 л , перемешали. Пробу объемом 10 мл поместили в ячейку для кондуктометрического титрования, прибавили ацетатный буферный раствор с $\text{pH } 5,0$ и оттитровали $0,2511 \text{ М}$ раствором комплексона III.

Результаты титрования приведены в таблице

$V, \text{ мл}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
$R, \text{ Ом}$	63	61	58	57	55	53	51	52	53	54	55	56	57

Определить массовую долю меди в образце.

386. Образец сплава железа с никелем массой $1,5677 \text{ г}$ растворили в серной кислоте. К раствору добавили пероксид водорода и прокипятили, затем охладили. Раствор разбавили водой, доведя объем до 1 л , перемешали. Пробу раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с $\text{pH } 2$ объемом 5 мл оттитровали $0,05042 \text{ М}$ раствором комплексона III. Результаты титрования приведены в таблице

$V, \text{ мл}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$G, \text{ См}$	0,251	0,263	0,275	0,287	0,300	0,312	0,325	0,338

Окончание

$V, \text{ мл}$	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
$G, \text{ См}$	0,350	0,342	0,335	0,328	0,320	0,313	0,305	0,298

При $\text{pH } 2$ двухзарядные катионы никеля (II) не мешают определению. Определить массовую долю железа в сплаве.

387. Раствор хлороводородной и муравьиной кислот объемом 10 мл оттитровали $1,035 \text{ н.}$ раствором гидроксида натрия. Результаты кондуктометрического титрования приведены в таблице

$V, \text{ мл}$	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
$R, \text{ Ом}$	36,6	43,2	52,1	65,6	94,0	108,3	110,3	102,8

Окончание

$V, \text{ мл}$	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
$R, \text{ Ом}$	94,2	91,7	77,9	64,6	55,0	48,1	42,7	38,6

Определить концентрации (г/л) растворенных кислот.

388. Зависимость удельной электрической проводимости растворов гидроксида аммония от разбавления приводится в таблице

V , л/моль	8	16	32	64	128	256
κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	0,0425	0,0300	0,0209	0,0148	0,0106	0,0071

Сколько граммов гидроксида аммония содержится в 1 л раствора, если известно, что сопротивление ячейки с постоянной, равной $46,1 \text{ м}^{-1}$, заполненной раствором NH_4OH , равно 2305 Ом ?

389. Зависимость удельной электрической проводимости от разбавления растворов уксусной кислоты приводится в таблице

V , л/моль	32	64	128	256	512	1024
κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	0,0288	0,0202	0,0141	0,0099	0,0067	0,0048

Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты (г/л), если известно, что сопротивление ячейки, заполненной раствором, равно 5555 Ом . Площадь электродов равна $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Расстояние между ними $0,012 \text{ м}$.

390. Навеску технического фенола массой $2,804 \text{ г}$ после обработки раствором гидроксида натрия перелили в колбу вместимостью 100 мл , довели до метки водой и перемешали. При высокочастотном титровании пробы объемом 1 мл $0,1180 \text{ М}$ раствором HCl получили следующие результаты

V , мл	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
I , мкА	88	83	77	72	66	61	55	55	55	55	55	72	100	126

Вычислить массовую долю фенола, если известно, что первый излом на кривой соответствует объему титранта, израсходованного на нейтрализацию свободной щелочи.

2.3. Кулонометрический метод анализа

2.3.1. Примеры решения задач

Пример 1. Вычислить массу разложившейся воды и объем выделившихся водорода и кислорода, если при электролизе водного раствора серной кислоты в течение 15 мин поддерживалась сила тока 2 А .

Решение. В процессе электролиза на электродах протекают реакции:

на катоде $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ – восстановление;

на аноде $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ – окисление.

Массу разложившейся воды находим из уравнения закона Фарадея

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M^{\circ}}{F}, \quad (3.1)$$

учитывая, что 15 мин = 900 с и $M^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 9$ г/моль

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2 \cdot 900 \cdot 2}{96500} = 0,17 \text{ г.}$$

При вычислении объемов выделившихся газов представим уравнение (3.1) в следующей форме:

$$V = \frac{I \cdot t \cdot V^{\circ}}{F}, \quad (3.2)$$

где V – объем выделившегося газа, л; V° – эквивалентный объем газа, л/моль, F – число Фарадея.

Так как эквивалентные объемы водорода и кислорода при нормальных условиях соответственно равны 11,2 л/моль и 5,6 л/моль, получаем

$$V(\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 900 \cdot 11,2}{96500} = 0,21 \text{ л}$$

и

$$V(\text{O}_2) = \frac{2 \cdot 900 \cdot 5,6}{96500} = 0,105 \text{ л.}$$

Пример 2. Ток силой 0,2 А пропускали через 200 мл 0,1 н раствора CuCl_2 . Сколько времени продолжался электролиз с угольными электродами, если нормальная концентрация раствора понизилась до 0,02 моль/л?

Решение. В процессе электролиза на электродах происходят реакции:

на катоде $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ – восстановление;

на аноде $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$ – окисление.

Преобразуем уравнение (3.1) и представим его в таком виде:

$$\frac{m}{M^{\circ}} = \frac{I \cdot t}{F}. \quad (3.3)$$

Отношение массы вещества к его эквивалентной массе есть число эквивалентов вещества $\nu^{\text{ЭКВ}}$, которое можно выразить через эквивалентную (нормальную) концентрацию и объем раствора. Обозначив эквивалентные концентрации (нормальности) раствора CuCl_2 до и после электролиза через c_1 и c_2 , получим

$$(c_1 - c_2) \cdot V = \frac{I \cdot t}{F} \quad (3.4)$$

и

$$t = \frac{(c_1 - c_2) \cdot V \cdot F}{I} = \frac{(0,1 - 0,02) \cdot 0,2 \cdot 96500}{0,2} = 7720 \text{ с.}$$

Пример 3. При кулонометрическом анализе раствора, содержащего кадмий и цинк, за время электролиза выделилось 0,0425 г металлов. На титрование йода, выделившегося в кулонометре, пошло 16,4 мл 0,05 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить содержание кадмия и цинка в анализируемом растворе.

Решение. Обозначим за x массу кадмия, тогда $(0,0425 - x)$ – масса цинка в анализируемом растворе. Число эквивалентов кадмия и число эквивалентов цинка соответственно равны

$$x / 56,2 \text{ и } (0,0425 - x) / 32,7.$$

Их сумма равна числу эквивалентов йода, выделившегося в кулонометре и, следовательно, – числу эквивалентов тиосульфата натрия $c_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, пошедшего на титрование.

Тогда

$$x / 56,2 + (0,0425 - x) / 32,7 = 0,05 \cdot 0,0164,$$

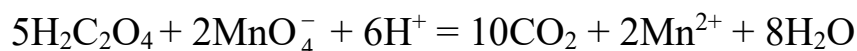
откуда $x = 0,0379 \text{ г} = m_{\text{Zn}}$ и $m_{\text{Cd}} = 0,0425 - 0,0379 = 0,0046 \text{ г}$.

Пример 4. При кулонометрическом титровании щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ электрогенерируемыми ионами MnO_4^- использовался ток силой 20 мА; точка эквивалентности при титровании проб объемом 10 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ достигалась за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
Время, с	446,3	448,9	450,5	452,9	458,4

Определить эквивалентную концентрацию раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и относительную погрешность при доверительной вероятности 0,95.

Решение. Щавелевая кислота взаимодействует с генерируемыми перманганат-ионами по уравнению



Среднее арифметическое n наблюдений

$$\bar{x} = 1/n \sum_{i=1}^n x_i$$

и время электролиза

$$\bar{t} = (446,3 + 448,9 + 450,5 + 452,9 + 458,4) / 5 = 451,4 \text{ с,}$$

тогда стандартное (среднеквадратичное) отклонение

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

В данном примере при $n = 5$

$$S_5 = \sqrt{\frac{5,1^2 + 2,5^2 + 0,9^2 + 1,5^2 + 7,0^2}{4}} = 4,40.$$

Точность определения ε (ширины доверительного интервала) зависит от величины доверительной вероятности и связана с величиной S_n соотношением

$$\varepsilon = t_{\alpha, n} S_n / \sqrt{n},$$

где $t_{\alpha, n}$ – коэффициент Стьюдента.

Подставляя численное значение $t_{\alpha, n}$, получим

$$\varepsilon = 2,776 \cdot 4,40 / \sqrt{5} = 5,5 \text{ с.}$$

Таким образом, продолжительность электролиза $451,4 \pm 5,5$ с.

Если в объеме V содержится число эквивалентов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, равное числу эквивалентов MnO_4^- (см. уравнение (3.3)), то нормальность анализируемого раствора в соответствии с уравнением (3.4) $c_n = It / (FV)$.

Подставляя численные значения, получим

$$c_n = 0,020 \cdot 451,4 / (96500 \cdot 0,010) = 0,00935 \text{ моль/л.}$$

Относительная погрешность $\Delta = \varepsilon \cdot 100 / x$, т. е.

$$\Delta = 5,5 \cdot 100 / 451,4 = 1,20 \%$$

Ответ: $0,00935 \pm 0,00011$ моль/л.

2.3.2. Задачи домашнего задания

391. Определите массовую долю (%) индифферентных примесей в образце медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, если после растворения его навески массой 0,4556 г в азотной кислоте и электролиза полученного раствора выделено на платиновом катоде 0,1145 г меди.

392. При электролизе раствора нитрата свинца на аноде выделилось 0,2136 г PbO_2 . Определите эквивалентную концентрацию $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, если для анализа взяли 40,00 мл этого раствора.

393. Для получения амальгамы цинка методом электролиза через раствор соли цинка пропустили ток 0,25 А в течение 8 мин. Определить процентное содержание цинка в амальгаме, если для ее получения было взято 18 г ртути, используемой в качестве катода.

394. Для получения амальгамы кадмия методом электролиза в качестве катода использовали 15 г ртути. Сколько времени нужно проводить электролиз раствора соли кадмия при силе тока 0,5 А, чтобы получить 0,8 %-ю амальгаму?

395. При кулонометрическом титровании Fe^{2+} электрически генерируемыми на аноде ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ использовался ток силой 180 мА. Точка эквивалентности при титровании 5 мл раствора FeSO_4 достигается за 14 мин 14 с. Определить эквивалентную концентрацию (нормальность) раствора FeSO_4 .

396. При кулонометрическом титровании KMnO_4 электрически генерируемыми ионами Fe^{2+} использовался ток силой 150 мА. Точка эквивалентности при титровании 3,5 мл исследуемого раствора KMnO_4

достигается за 2 мин 13 с. Определить эквивалентную концентрацию (нормальность) раствора KMnO_4 .

397. В сосуд, содержащий 500 мл воды, подкисленной азотной кислотой, погружены платиновый и серебряный анод. Сколько времени нужно вести электролиз при силе тока 1,5 А, чтобы получить 0,3 н раствор нитрата серебра?

398. В процессе кулонометрического титрования серной кислоты проводили электролиз раствора при силе тока 5 мА. Точка эквивалентности при титровании проб анализируемого раствора объемом 10 мл достигалась за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
Время, с	242	248	243	337	247

Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора и относительную погрешность измерения при доверительной вероятности 0,95.

399. Хлороводородная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH^- при силе тока 10 мА. Точка эквивалентности при титровании пяти проб объемом по 5 мл исследуемого раствора достигается за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
Время, с	3 мин 10 с	3 мин 15 с	3 мин 17 с	3 мин 12 с	3 мин 12 с

Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора и относительную погрешность измерения при доверительной вероятности 0,95.

400. В процессе кулонометрического титрования соляной кислоты проводили электролиз раствора K_2SO_4 при силе тока 3 мА. При добавлении в катодное пространство 50, 60, 80 и 100 капель раствора соляной кислоты продолжительность электролиза составила соответственно 140, 180, 250 и 300 с. Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора HCl и относительную ошибку определения, если объем одной капли равен 0,025 мл.

401. В процессе кулонометрического титрования Ti^+ , окисляющегося до Ti^{3+} электрогенерируемым хлором, проводили электролиз раствора при силе тока 5 мА. Точка эквивалентности при титровании 4 мл анализируемого раствора достигалась за 5 мин 10 с. Определить концентрацию ионов таллия в растворе (в граммах на литр).

402. Соляная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH^- при постоянной силе тока, равной 12 мА.

Точка эквивалентности при титровании 6 мл исследуемого раствора достигается за 5 мин 20 с. Определить титр HCl по NaOH.

403. В сосуд, содержащий 300 мл воды, подкисленной серной кислотой, опущены платиновый катод и никелевый анод. Сколько времени нужно вести электролиз при силе тока 1,5 А, чтобы получить 0,5 н раствор сульфата никеля?

404. Раствор Na_2SO_4 подвергли электролизу с платиновыми электродами. При этом в анодном пространстве накопилось 0,01 моль серной кислоты. Определить продолжительность электролиза при силе тока 20 мА и объемы (при нормальных условиях) выделившихся газов.

405. В сосуд, содержащий 600 мл воды, подкисленной серной кислотой, опущены платиновый электрод (катод) и медный электрод (анод). Сколько времени нужно проводить электролиз при силе тока 1,5 А, чтобы получить 0,2 н раствор сульфата меди (II)?

406. Раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами MnO_4^- при силе тока 15 мА. Точка эквивалентности при титровании проб объемом 10 мл исследуемого раствора достигается за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
Время, с	4 мин 13 с	4 мин 15 с	4 мин 24 с	4 мин 24 с	4 мин 20 с

Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора и относительную погрешность измерения при доверительной вероятности 0,95.

407. Раствор CuSO_4 подвергли электролизу с платиновыми электродами. В конце электролиза в 300 мл раствора содержалось 0,005 моль H_2SO_4 . Определить продолжительность электролиза при силе тока 10 мА. Определить массу вещества, выделившегося на катоде, и объем (при нормальных условиях) выделившегося на аноде газа.

408. Для полного выделения цинка из раствора, полученного растворением 2,25 г цинковой руды, потребовалось 18,5 мин при силе тока 1,15 А. Определить массу выделившегося цинка и содержание оксида цинка в руде (в процентах).

409. При кулонометрическом определении ионов Cu^{2+} электрогенерируемыми ионами Sn^{2+} использовался ток 40 мА. Точка эквивалентности при титровании проб объемом 30 мл исследуемого раствора достигается за время 5 мин 08 с. Определить концентрацию исследуемого раствора (в граммах на литр).

410. Для полного выделения серебра из раствора, полученного после соответствующей обработки 3,14 г сплава, потребовалось 22,4 мин

при силе тока 1,25 А. Определить процентное содержание серебра в сплаве.

411. Для полного выделения меди на катоде и свинца в виде PbO_2 на аноде из раствора, полученного после соответствующей обработки 1,835 г сплава, потребовалось 50 мин при силе тока 0,19 А. Определить процентное содержание меди и свинца в сплаве.

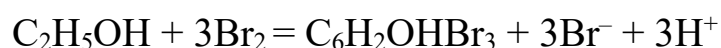
412. В процессе кулонометрического определения кобальта в растворе, полученном после соответствующей обработки 1,5 г сплава, в серебряном кулонометре выделилось 0,0755 г серебра. Определить процентное содержание кобальта в сплаве.

413. Растворили 0,85 г сплава в кислоте. В полученном после соответствующей обработки растворе кадмий определяли кулонометрическим методом. Определить процентное содержание кадмия в сплаве, если в процессе его полного восстановления в серебряном кулонометре выделилось 0,0375 г серебра.

414. Растворили 58,4 г сульфата меди (II), содержащего 7 % примесей, в 500 мл воды. Сколько граммов этого раствора нужно добавить в гальваническую ванну для пополнения израсходованной меди, если электролиз продолжался 3 ч при силе тока 1,5 А?

415. В электролизе для производства гипохлорита натрия $NaClO$ за 10 ч непрерывной работы при силе тока 50 А получено 45 л белильного раствора с концентрацией $NaClO$, равной 0,2 г/л. Определите выход по току гипохлорита.

416. Пробу сточной воды объемом 50 мл, содержащей фенол, оттитровали бромом, генерируемым из KBr , по уравнению реакции



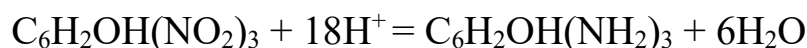
Рассчитайте концентрацию фенола в сточной воде (г/мл), если электролиз продолжался в течение 2 мин 42 с при силе тока 0,035 А.

417. Вычислите титр хлороводородной кислоты, если при кулонометрическом титровании 12 мл раствора генерируемыми OH^- ионами при силе тока 25 мА затрачено 2 мин 7 с.

418. При прохождении тока силой 1,5 А через раствор соли трехвалентного металла в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Назовите металл.

419. Раствор дихромата калия объемом 30 мл оттитровали ионами железа (II), генерируемыми при силе тока 0,25 А. Определить молярную концентрацию эквивалента $K_2Cr_2O_7$, если электролиз длился 30 мин.

420. Пикриновую кислоту полностью восстановили в кулонометрической ячейке по уравнению реакции



Количество затраченного электричества установили по количеству выделившегося в йодном кулонометре йода, на титрование которого потребовалось 18,7 мл 0,02 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить массу пикриновой кислоты в растворе.

2.4. Полярографический и амперометрический методы анализа

2.4.1. Примеры решения задач

Пример 1. Определите величину предельного диффузионного тока таллия (I) на фоне 0,1 М нитрата калия, если концентрация таллия (I) $c = 5,0 \cdot 10^{-4}$ М, коэффициент диффузии иона $D = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, скорость вытекания ртути из капилляра $m = 5,2$ мг/с, время образования капли ртути $t = 2,3$ с.

Решение. Воспользуемся уравнением Ильковича для ртутного капельного электрода

$$I_d = 605 \cdot D^{1/2} n m^{2/3} t^{1/6} c,$$

где I_d – предельный диффузионный ток, n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции, c – концентрация ионов, выраженная в миллимолях (остальные обозначения – в условии задачи). Подставляя приведенные значения в это уравнение, получим

$$I_d = 605 \cdot 1 \cdot 5,2^{2/3} \cdot 2,3^{1/6} (1,8 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 0,5 = 4,09 \text{ мкА.}$$

Пример 2. Для анализа сплава, содержащего примеси сурьмы, навеску 0,3824 г растворили в кислоте и после обработки довели объем раствора водой до 100 мл. При полярографировании 25 мл полученного раствора на фоне 2 М хлороводородной кислоты высота волны сурьмы составила 48 мм. При полярографировании 25 мл стандартного солянокислого раствора с концентрацией сурьмы 0,0001 М

высота волны получилась равной 57 мм. Определите массовую долю сурьмы в сплаве.

Решение. Высота полярографической волны пропорциональна концентрации определяемого элемента. Тогда

$$h_x / h_{\text{ст}} = c_x / c_{\text{ст}},$$

где h_x , $h_{\text{ст}}$, c_x , $c_{\text{ст}}$ – высота волны и концентрация определяемого элемента в анализируемом и стандартном растворах соответственно. Используя это соотношение, вычислим массовую долю сурьмы в сплаве W (%)

$$\begin{aligned} W &= m_x \cdot 100 / 0,3824 = c_x V M 100 / 0,3824 = c_{\text{ст}} h_x V M 100 / h_{\text{ст}} \cdot 0,000 \cdot 0,3824 = \\ &= 0,0001 \cdot 48 \cdot 100 \cdot 121,8 \cdot 100 / 57 \cdot 1000 \cdot 0,3824 = 0,268 \%. \end{aligned}$$

Молярная масса сурьмы $M = 121,8$ г/моль.

Пример 3. При полярографировании 15 мл раствора соли цинка высота волны цинка составила 29,5 мм. После прибавления 2 мл стандартного раствора с концентрацией ионов цинка 0,000256 М высота увеличилась до 41,5 мм. Определите концентрацию цинка в анализируемом растворе.

Решение. При добавлении в анализируемый раствор с концентрацией c_1 раствора с известной концентрацией цинка $c_{\text{ст}}$ увеличиваются и объем раствора, и концентрация цинка. Обозначим концентрацию цинка в растворе после добавления стандартного раствора через c_2 , а начальный объем анализируемого раствора будет равен сумме $V_1 + V_{\text{ст}}$, где $V_{\text{ст}}$ – объем стандартного раствора; тогда конечная концентрация цинка в растворе c_2 вычисляется из выражения

$$c_2 = (c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} + c_1 V_1) / (V_1 + V_2).$$

Сила предельного диффузионного тока пропорциональна концентрации цинка. В свою очередь, высота полярографической волны пропорциональна силе тока. Обозначим силу тока в анализируемом растворе через I_1 , в конечном – через I_2 . Тогда $I_1 = k c_1$, $I_2 = k c_2$, где k – коэффициент пропорциональности.

С учетом сказанного и после сокращения значений k получим

$$I_1 / I_2 = h_1 / h_2 = c_1 / c_2 = c_1 (V_1 + V_{\text{ст}}) / (c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} + c_1 V_1).$$

Перепишем

$$h_1/h_2 = c_1 (V_1 + V_{\text{ст}}) / (c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} + c_1 V_1).$$

Выразим из последнего выражения выражения c_1

$$c_1 = h_1 c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} / (h_2 (V_1 + V_{\text{ст}}) - h_1 V_1).$$

Подставим соответствующие условию задачи значения и получим

$$c_1 = 29,5 \cdot 0,000256 \cdot 2 / (41,5 \cdot (15 + 2) - 29,5 \cdot 15) = 5,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

2.4.2. Задачи

421. При определении примеси Ni в соли Co навеску последней массой 2,3520 г растворили, добавили необходимые реактивы – HCl, желатину, пиридин – и разбавили до 50 мл. Аликвотную часть раствора объемом 25 мл полярографировали и получили диффузионный ток 2,5 мкА. Затем в полярографическую ячейку добавили 5 мл стандартного раствора, содержащего $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л NiCl₂ и получили диффузионный ток 4,9 мкА. Вычислить массовую долю Ni в препарате.

422–424. При полярографировании стандартных растворов Pb (II) получили следующие результаты:

$c_{\text{Pb}}, 10^{-6}, \text{ г/мл}$	0,50	1,00	1,50	2,00
$h, \text{ мм}$	4,0	8,0	12,0	16,0

Навеску алюминиевого сплава массой m (г) растворили и раствор разбавили до 50,0 мл. Высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалась равной h_x . Вычислить массовую долю свинца в анализируемых образцах:

№ задачи	422	423	424
$m, \text{ г}$	2,5034	5,1340	5,3025
$h, \text{ мм}$	6,0	9,0	11,0

425–429. Для построения градуировочного графика записали полярограммы четырех стандартных растворов Cu (II) и измерили высоту волны h

$c_{\text{Cu}}, 10^3, \text{ г/мл}$	0,50	1,00	1,50	2,00
$h, \text{ мм}$	9,0	17,5	26,2	35,0

Навеску латуни массой m (г) растворили и раствор разбавили до 50,0 мл. Высота полярографической волны в полученном растворе

оказалась равной h_x . Вычислить массовую долю меди в анализируемых образцах:

№ задачи	425	426	427	428	429
m , г	0,0694	0,1000	0,1203	0,0754	0,1105
h_x , мм	11,0	18,0	23,0	12,0	20,0

430–433. В 0,1 М растворе KCl ($pH = 7$) *D*-рибофлавин $C_{17}H_{20}N_4O_6$, тиамин $C_{12}H_{17}N_4OSCl \cdot HCl$ и никотиновая кислота C_5H_4NCOOH имеют потенциалы полуволны соответственно: $-0,35$; $-1,25$; $-1,17$ В. Для построения калибровочных графиков записали полярограммы четырех стандартных растворов этих веществ с концентрацией 0,0004; 0,0006; 0,0008 и 0,0010 моль/л и измерили силу диффузионного тока I_d при соответствующих условиях ($-0,6$; $-1,5$; $-1,8$ В):

Стандартное вещество	I_d , мкА			
	<i>D</i> -рибофлавин	2,40	3,60	4,80
Тиамин	3,60	5,40	7,20	9,00
Никотиновая кислота	2,20	3,30	4,40	5,50

Вычислить концентрации (в миллиграммах на миллилитр) *D*-рибофлавина, тиамина и никотиновой кислоты в анализируемом растворе, если полученная полярограмма имела при соответствующих потенциалах три волны и диффузионные токи I_d были равны:

Вещество	I_d , мкА для вариантов			
	430	431	432	433
<i>D</i> -рибофлавин	2,80	5,20	4,90	3,50
Тиамин	7,50	3,80	3,90	5,85
Никотиновая кислота	4,10	4,80	2,80	4,50

434. Рассчитайте коэффициент диффузии ионов кадмия по следующим данным полярографического восстановления ионов Cd^{2+} на ртутном капельном электроде: предельный диффузионный ток равен 9,7 мкА, концентрация ионов Cd^{2+} в растворе $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, масса 100 капель ртути 1,2500 г, время образования 20 капель равно 36 с.

435–438. При определении свинца в цинковой руде методом добавок навеску руды массой m (г) растворили в смеси кислот, восстановили Fe (III), добавили желатину и разбавили до 200,0 мл. Аликвотную часть раствора объемом 20,0 мл поместили в электролизер и измерили высоту h_1 полярографической волны при $E = -0,45$ В

(н.к.э). При этих условиях ионы меди, цинка, кадмия, железа (II) не мешают определению свинца. После добавления в электролизер стандартного 0,0020 М раствора объемом $V_{ст}$ $Pb(NO_3)_2$ получили высоту h_2 . Рассчитать массовую долю свинца в руде для следующих вариантов:

№ задачи	435	436	437	438
m , г	1,0000	2,2668	2,2683	3,0732
h_1 , мм	22,0	25,0	26,5	28,5
$V_{ст}$, мл	10,01	5,01	5,01	2,01
h_2 , мм	42,0	35,0	36,5	32,5

439–441. После соответствующей обработки навески биологического материала массой m (г) получили 20,0 мл щелочного раствора, содержащего билирубин ($M(C_{33}H_{36}O_6N_4) = 584,67$ г/моль). Измерили диффузионный ток катодного восстановления билирубина I_{d1} . В электролизер добавили 5,0 мл стандартного раствора билирубина концентрацией $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л и измерили I_{d2} при тех же условиях. Вычислить концентрацию (в миллиграммах на грамм) билирубина в образцах биологических материалов

№ задачи	m , г	Диффузионный ток, мкА	
		I_{d1}	I_{d2}
439	20,0	0,40	0,93
440	15,0	0,35	0,88
441	35,0	0,50	1,03

442. При полярографировании 0,0010 М раствора Tl (I) предельный диффузионный ток, измеренный при использовании капилляра с периодом капания 2,4 с и скоростью вытекания 2,7 мг/с, оказался равен 5,7 мкА. Для раствора Tl (I) неизвестной концентрации на таком же фоне предельный ток, равный 20,5 мкА, был получен для нового капилляра с периодом капания 3,7 с, причем масса 100 капель составила 0,9754 г. Рассчитайте неизвестную концентрацию таллия.

443. При полярографировании стандартного раствора, содержащего $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л Pb(II) и $510 \cdot 10^{-3}$ моль/л Tl(I) на фоне гидроксида натрия, высота волн составила 22 и 18 мм соответственно. Вычислить массовые доли указанных элементов в образце загрязнен-

ной соли, если после растворения навески соли массой 4,7834 г было получено 50 мл раствора, а при полярографировании в тех же условиях высота волн определяемых металлов составила 37 мм и 10 мм.

444. Навеска 0,8325 г хромоникелевого сплава, содержащего в виде примесей малые количества висмута и сурьмы, была растворена в концентрированной азотной кислоте; полученный раствор нейтрализован избытком гидроксида аммония; осадок гидроксида хрома, использованный в качестве коллектора для соосаждения висмута и сурьмы, после соответствующей обработки и центрифугирования был растворен в 25 мл 5,0 М раствора серной кислоты. Для полярографирования в ячейку было отобрано 10 мл раствора и снята переменного-токовая полярограмма в диапазоне от +0,2 до -0,5 В относительно донной ртути. Высота пиков (разница в потенциалах пиков на данном фоне 150 мВ) составила для висмута 15 мм, сурьмы 28 мм. При полярографировании в аналогичных условиях стандартного раствора, содержащего по $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л солей данных материалов, высота пиков оказалась равной 42 мм и 75 мм соответственно. Рассчитайте содержание металлов Bi и Sb в сплаве.

445. Рассчитайте концентрацию ионов свинца в растворе, если известно, что коэффициент диффузии $D = 0,98 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, скорость вытекания ртути из капилляра $m = 3,1 \text{ мг/с}$, время образования капли ртути $t = 2,3 \text{ с}$, сила предельного диффузионного тока равна 7,2 мкА.

446. Рассчитайте силу тока, протекающего через 0,2 М раствор хлорида калия, содержащего сульфат меди (II) с концентрацией 0,05 мг/мл при потенциале - 0,5 В относительно каломельного электрода сравнения, если характеристика капилляра - $m^{2/3} t^{1/6}$ равна 1,85, а коэффициент диффузии $D = 1,95 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

447. При полярографировании раствора соли кадмия на фоне 0,2 М раствора хлорида калия были получены следующие данные: предельный диффузионный ток равен 90 мкА, сила диффузионного тока, соответствующего потенциалам восходящей части полярограммы, составляет 2 мкА при $E = -0,55 \text{ В}$ и 88 мкА при $E = -0,65 \text{ В}$. Рассчитайте, используя уравнение полярографической волны, потенциал полуволны и количество электронов, участвующих в процессе.

448. При полярографировании раствора соли индия на фоне 1 М раствора хлорида калия с использованием ртутного капельного электрода в интервале потенциалов -0,550 до -0,675 В были получены следующие данные: предельный диффузионный ток равен 35,0 мкА, сила диффузионного тока, соответствующего потенциалам восходящей части полярограммы, составляет 2,36 мкА при $E = -$

0,574 В и 30,2 мкА при $E = -0,612$ В. Рассчитайте, используя уравнение полярографической волны, потенциал полуволны и количество электронов, участвующих в процессе.

449. При полярографировании раствора соли меди на фоне аммиачного буферного раствора с использованием ртутного капельного электрода были получены следующие данные: при $E = -0,40$ В высота волны на полярограмме $h = 2,5$ мм; при $E = -0,50$ В, $h = 73$ мм, при $E = -0,65$ В и последующих ее значениях $h = 146$ мм. Рассчитайте, используя уравнение полярографической волны, потенциал полуволны и количество электронов, участвующих в процессе.

450. При полярографировании раствора таллия на фоне 0,1 М раствора сульфата аммония с использованием ртутного капельного электрода были получены следующие данные: при $E = -0,36$ В высота волны на полярограмме $h = 5$ мм; при $E = -0,49$ В, $h = 140$ мм, при $E = -0,70$ В и последующих ее значениях $h = 165$ мм. Рассчитайте, используя уравнение полярографической волны, потенциал полуволны и количество электронов, участвующих в процессе.

2.5. Молекулярная абсорбционная спектроскопия

2.5.1. Примеры решения задач

Пример 1. При определении марганца в стали методом добавок навеску стали 1,04 г растворили в кислоте, объем раствора довели до 100 мл. Две аликвоты по 20 мл перенесли в две мерные колбы по 50 мл. В одну из них добавили навеску соли MnSO_4 , содержащую 0,001 г Mn^{2+} . В обе колбы добавили реагент, образующий с марганцем окрашенное соединение, и объем довели до метки. При фотометрировании растворов получили следующие результаты: оптическая плотность раствора, содержащего стандарт $A_{x+ст} = 0,610$; оптическая плотность раствора из навески $A_x = 0,480$. Найти процентное содержание марганца в стали.

Решение. При постоянной толщине слоя и подчинении растворов основному закону светопоглощения соотношение оптических плотностей растворов равно отношению их концентраций:

$$A_x / A_{x+ст} = c_x / (c_x + c_{ст}),$$

откуда

$$c_x = c_{ст} A_x (A_{x+ст} - A_x).$$

С учетом разбавления раствора навески и взятой аликвоты для анализа, количество марганца m_x в навеске будет

$$m_x = c_{\text{ст}} A_x V_{\text{общ}} / ((A_{x+\text{ст}} - A_{\text{ст}}) V_1),$$

где $V_{\text{общ}}$ – объем раствора, в котором сосредоточена навеска; V_1 – объем раствора, взятого для анализа.

Процентное содержание марганца в навеске

$$c_{\text{Мп}} = m_x \cdot 100/a = c_{\text{ст}} A_x V_{\text{общ}} \cdot 100 / ((A_{x+\text{ст}} - A_x) V_1 a),$$

где a – навеска образца.

$$c_{\text{Мп}} = 0,001 \cdot 0,480 \cdot 100 \cdot 100 / (0,610 - 0,480) \cdot 20 \cdot 1,04 = 1,78 \text{ \%}.$$

Пример 2. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса индия с пирокатехиновым фиолетовым равен $3,59 \cdot 10^4$ при $\lambda = 630 \cdot 10^{-9}$ м. Найти содержание индия в растворе (в граммах на литр), если светопропускание раствора, измеренное по отношению к раствору сравнения, содержащему $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л индия, оказалось 0,356. Измерения проведены в кюветах с толщиной слоя 1 см.

Решение. По величине относительного светопропускания T вычисляем оптическую плотность раствора:

$$A_x = -\lg T = -\lg 0,356 = 0,45.$$

При измерениях дифференциальным методом, согласно закону Бугера–Ламберта–Бера,

$$I_1 = 10^{-\varepsilon l c_0}; \quad I_2 = 10^{-\varepsilon l c_x}$$

или

$$\lg I_1 / I_2 = A_x = \varepsilon l (c_x - c_0),$$

где I_1 – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор сравнения; I_2 – интенсивность светового потока, прошедшего через исследуемый раствор; c_0 – концентрация стандартного раствора, моль/л; c_x – концентрация исследуемого раствора, моль/л.

Молярная концентрация раствора

$$c_x = (A_x + \varepsilon c_0) / \varepsilon l =$$

$$= (0,45 + 3,59 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-5}) / 3,59 \cdot 10^4 \cdot 1 = 7,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Концентрация } c = c_x \cdot M_{\text{In}} = 7,25 \cdot 10^{-5} \cdot 114,8 = 8,32 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Пример 3. Исследуемый раствор имеет оптическую плотность 0,90 при измерении в кювете с толщиной слоя 5 см. Чему равна его концентрация, если стандартный раствор, содержащий 5 мкг/мл этого же вещества, имеет оптическую плотность 0,60 при измерении в кювете с толщиной слоя 3 см?

Решение. На основании основного закона светопоглощения $A = \varepsilon l c$, следовательно, для сравниваемых растворов можно написать:

$$A_{\text{ст}} = \varepsilon l_{\text{ст}} c_{\text{ст}} \quad \text{и} \quad A_x = \varepsilon l_x c_x.$$

Разделив одно равенство на другое, получим

$$A_x / A_{\text{ст}} = l_x c_x / (l_{\text{ст}} c_{\text{ст}}),$$

$$\text{откуда } c_x = A_x l_{\text{ст}} c_{\text{ст}} / (l_x A_{\text{ст}}) = 0,9 \cdot 3 \cdot 5 / (0,6 \cdot 5) = 4,5 \text{ мкг/мл.}$$

Пример 4. Определить коэффициент поглощения окрашенного раствора, если известно, что при прохождении через слой этого раствора толщиной 5 см первоначальная интенсивность светового потока уменьшилась в 5 раз.

Решение.

$$\lg(I_0 / I) = k l; \quad k = \lg(I_0 / I) / l = \lg(1 / 0,2) / 5 = 0,699 / 5 = 0,14,$$

где I_0 – интенсивность падающего света; I – интенсивность выходящего света; k – коэффициент поглощения; l – толщина слоя окрашенного раствора.

Пример 5. Определить молярный коэффициент светопоглощения окрашенного раствора, оптическая плотность которого при максимальном поглощении монохроматического излучения в кювете с толщиной слоя 5 см равна 0,75. Концентрация растворенного железа составляет 0,05 мг в 50 мл.

Решение.

$$A = \varepsilon l c;$$

$$c = m_{\text{Fe}} / (V M_{\text{Fe}}),$$

где A – оптическая плотность; ε – молярный коэффициент светопоглощения при данной длине волны λ ; c – молярная концентрация окрашенного раствора; m – масса вещества в объеме раствора; M – молярная масса вещества.

$$\varepsilon = A / (lc) = A / (l m_{\text{Fe}} / M_{\text{Fe}}) = \frac{0,75}{\frac{5}{50} \cdot \frac{0,05}{56}} = \frac{0,75}{8,95 \cdot 10^{-5}} = 8,38 \cdot 10^3.$$

2.5.2. Задачи

451. Какая толщина слоя окрашенного раствора требуется для ослабления начального потока света в 10 раз, если молярный коэффициент поглощения раствора равен $4,96 \cdot 10^3$, а концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

452. При определении марганца в виде перманганата оптическая плотность раствора, содержащего 0,06 мг марганца в 50 мл раствора, измеренная при $\lambda = 455$ нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равна 0,110. Вычислите значение молярного коэффициента поглощения перманганата.

453. Молярный коэффициент поглощения окрашенного комплекса никеля с α -бензоиндиоксимом при длине волны $\lambda = 406$ нм равен 12000. Найти содержание никеля в растворе, если его светопропускание в кювете с толщиной слоя 1 см равняется 0,274.

454. Оптическая плотность раствора формальдоксима марганца с концентрацией 0,07 мг марганца в 100 мл раствора, измеренная при длине волны 455 нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равна 0,280. Вычислить значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения.

455. В результате спектрофотометрического определения никеля с диметилглиоксимом в растворе с концентрацией хлорида никеля 0,052 мг в 50 мл раствора получена оптическая плотность 0,324 при измерении в кювете с толщиной слоя 2 см и длине волны 470 нм. Вычислить значение кажущегося коэффициента светопоглощения.

456. Оптическая плотность исследуемого раствора равна 0,205. Вычислить светопоглощение раствора в процентах.

457. Светопоглощение раствора бихромата калия составляет 54,3 % при длине волны 410 нм. Рассчитать оптическую плотность этого раствора.

458. Рассчитать минимальную массу железа (III) в миллиграммах, определяемую по реакции с сульфосалициловой кислотой, при толщине слоя 5 см и минимальном объеме окрашенного раствора 15 мл. Молярный коэффициент поглощения равен 4000. Оптическая плотность раствора должна быть не ниже 0,02.

459. Оптическая плотность раствора роданидного комплекса железа $[\text{FeSCN}]^{2+}$, содержащего 1 мкг/мл железа, измеренная при $\lambda = 480$ нм в кювете с $l = 1$ см, равна 0,126. Вычислите значение молярного коэффициента поглощения комплекса.

460. Значение молярного коэффициента светопоглощения сульфосалицилата железа при длине волны 430 нм равно $1,6 \cdot 10^3$. Рассчитайте, каково содержание железа (в миллиграммах) в стандартных растворах, приготовленных в мерных колбах на 100 мл, чтобы оптическая плотность при измерении в кюветах с толщиной слоя 1 см укладывалась в интервал значений от 0,1 до 1,0.

461. При определении железа в сточных водах 2,5 л воды упарили до 50 мл и 15 мл этого раствора после добавления роданида аммония довели водой до 25 мл. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,272. Из стандартного раствора, приготовленного растворением 0,0586 г чистого оксида железа (III) в 250 мл кислоты, отобрали 3,5 мл раствора, добавили роданид аммония и разбавили до 100 мл. Оптическая плотность этого раствора при той же толщине слоя равна 0,580. Рассчитать содержание железа в воде (в миллиграммах на литр).

462. Молярный коэффициент светопоглощения α -фурилдиоксида никеля в хлороформе составляет $1,9 \cdot 10^4$. Какое минимальное процентное содержание никеля в алюминии может быть определено этим реагентом, если навеска алюминия не должна превышать 1 г, максимальный объем хлороформенного экстракта составляет 10 мл, толщина слоя в кювете равна 5 см, минимальная оптическая плотность раствора 0,020, при которой ошибка измерения не превышает 10 %?

463. Содержание меди в полупроводниковых материалах $1 \cdot 10^{-6}$ %. Какой минимальный молярный коэффициент поглощения должен быть у соединения меди, в виде которого медь определяют спектрофотометрически, если навеска образца не превышает 1 г, конечный объем раствора не менее 5 мл, толщина кюветы 5 см, минимальное значение оптической плотности, при которой ошибка не превышает 10 %, составляет 0,015?

464. Оптическая плотность окрашенного раствора железа, приготовленного из 5 мл анализируемого раствора, равна 0,45, значение оптической плотности такого же раствора с добавкой 100 мкг железа, измеренного в тех же условиях, составляет 0,85. Рассчитать содержание железа в 100 мл исследуемого раствора.

465. Определить коэффициент поглощения раствора, если при прохождении светового потока через слой толщиной в 5 см его интенсивность уменьшается в 7,5 раз.

466–469. При определении ванадия методом добавок навеску стали растворили, объем раствора довели до 50 мл. Затем аликвоты раствора по 20 мл отобрали в две мерные колбы на 50 мл. В одну из них добавили навеску ванадия, содержащую 0,0030 г металла, и объем раствора довели до метки. Вычислить процентное содержание ванадия в стали по следующим результатам:

№ задачи	466	467	468	469
Навеска стали, г	0,5000	0,7828	0,9680	0,6572
A_x	0,200	0,254	0,282	0,235
$A_{x+ст}$	0,483	0,520	0,484	0,496

470. Светопропускание раствора окрашенного вещества при $\lambda = 730$ нм в кювете с $l = 3$ см равно 23,6 %. Какова оптическая плотность этого раствора в кювете с $l = 1$ см?

471. Рассчитать поглощение раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-4}$ моль металла и $1/10^{-2}$ моль реагента, если известно, что значения молярного коэффициента поглощения для комплекса MR_2 и реагента R при выбранной длине волны соответственно 10000 и 10. Измерение проводят в кювете с $l = 1$ см. В условиях определения весь металл находится в виде комплексного соединения.

472. Рассчитать концентрацию никеля (II) в растворе, оптическая плотность которого равна 0,350, если известно, что стандартный раствор с концентрацией 1,5 мг/мл имеет оптическую плотность 0,265, а с концентрацией 3,0 мг/мл – 0,520. Исследуемый и стандартный растворы готовились для фотометрирования в одинаковых условиях. Измерения проводили при $\lambda = 540$ нм в кювете с $l = 2$ см.

473. Алюминий (III) образует с 8-оксихинолином внутрикомплексное соединение состава $Al(C_9H_6ON)_3$, молярный коэффициент поглощения которого при $\lambda = 395$ нм равен $7,3 \cdot 10^3$. Рассчитать мо-

лярную концентрацию $Al(III)$ в растворе, если оптическая плотность его при измерении в кювете с $l = 3$ см равна 0,782.

474–477. При определении титана методом добавок навеску стали a растворили, объем раствора довели до 50 мл. Аликвоты раствора по 20 мл отобрали в две мерные колбы по 50 мл, в одну из них добавили навеску соли, содержащую 0,0010 г титана. В обе колбы добавили перекись водорода и объем довели до метки. Вычислить содержание титана в стали по результатам фотометрирования:

№ задачи	474	475	476	477
Навеска стали, г	0,5000	0,4828	0,4600	0,6155
A_x	0,222	0,190	0,208	0,255
$A_{x+ст}$	0,443	0,394	0,421	0,450

478. При прохождении света через раствор толщиной 0,5 см интенсивность света понизилась в 1,2 раза. Определить интенсивность света, пропущенного через этот раствор, при толщине слоя 3 см.

479. При прохождении света через раствор толщиной 1 см интенсивность света понизилась на 8 %. Определить интенсивность света, пропущенного через этот раствор при толщине слоя 5 см.

480–484. Для построения калибровочного графика при определении фосфора в виде фосформолибденового комплекса приготовили раствор 0,25 г Na_2HPO_4 в 100 мл воды. Указанные ниже объемы этого раствора после соответствующей обработки разбавили водой до 25 мл. При фотометрировании их были получены следующие результаты:

Объем стандартного раствора, мл	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
Оптическая плотность, $A_{ст}$	0,069	0,108	0,132	0,220	0,315	0,454

Навеску полупроводникового материала a растворили и после соответствующей обработки довели до объема V_x . Его окраску усилили добавлением объема $V_{ст}$, указанного выше раствора, при этом оптическая плотность раствора оказалась $A_{x+ст}$. Определить процентное содержание фосфора в пробе.

№ задачи	480	481	482	483	484
Навеска стали, г	0,3915	0,6449	0,5233	0,7128	0,5139
V_x , мл	50	100	50	50	25
$V_{ст}$, мл	1,5	2,0	1,0	0,50	0,25
$A_{x+ст}$	0,150	0,140	0,157	0,328	0,134

485–488. Из навески стали (в граммах) после соответствующей обработки получили 1000 мл окрашенного раствора диметилглиокси-

мата никеля. Относительная оптическая плотность этого раствора, измеренная по отношению к раствору сравнения, содержащему 30 мг никеля в 1000 мл, оказалась $A_{x \text{ отн}}$. Относительные оптические плотности четырех стандартных растворов, содержащих q миллиграммов Ni в 1000 мл раствора, оказались следующими:

q Ni, мг	9,0	15,0	18,0	24,0
$A_{x \text{ отн}}$	0,220	0,483	0,607	0,675

Построить калибровочный график в координатах $A_{x \text{ отн}} - (c_{\text{ср}} - c_{\text{ст}})$ и определить процентное содержание никеля в стали:

№ задачи	485	486	487	488
Навеска стали, г	0,1750	0,2162	0,3170	0,2555
$A_{x \text{ отн}}$	0,782	0,664	0,373	0,550

489–493. Для определения кремния в сталях в виде кремнемолибденового комплекса был построен график по кислой двуокиси кремния. При этом были получены следующие результаты:

Содержание кремния SiO ₂ , мг/мл	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
Оптическая плотность, A	0,154	0,292	0,436	0,610	0,743	0,905

Навеску стали растворили и после соответствующей обработки получили 100 мл окрашенного раствора кремнемолибденового комплекса, при этом оптическая плотность раствора оказалась A_x . Определить процентное содержание кремния в стали.

№ задачи	489	490	491	492	493
Навеска стали, г	0,3481	0,2791	0,6153	0,5017	0,4713
A_x	0,472	0,317	0,720	0,526	0,687

494–498. Для определения примеси алюминия в силикате кальция навеска силиката сплавлялась с содой, растворялась в объеме V и аликвотная часть раствора 20 мл отбиралась для приготовления окрашенного раствора алюминия. Оптическая плотность этого раствора была A_x .

№ задачи	494	495	496	497	498
Навеска, г	0,5018	0,6812	0,1270	0,4176	0,3911
Объем раствора V , мл	200	250	100	150	200
Оптическая плотность A_x	0,550	0,782	0,235	0,422	0,573

Для построения калибровочного графика навеску оксида алюминия 0,2096 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки получили 100 мл окрашенного раствора, при этом оптическая плотность указанных объемов, разбавленных до 25 мл, оказалась равной:

Объем стандартного раствора V , мл	2	4	6	8	10
Оптическая плотность A_x	0,205	0,414	0,643	0,836	1,02

Рассчитать процентное содержание примеси алюминия в силикате кальция.

499–504. Содержание бензола в циклогексане определяют, измеряя поглощение при $\lambda = 254$ нм. Циклогексан не поглощает электромагнитное излучение при этой длине волны.

Для приготовления эталонного раствора была взята навеска бензола 0,0165 г и доведена чистым циклогексаном до объема 100 мл. Объемы $V_{ст}$ этого раствора были отобраны и разбавлены до объема 25 мл. Оптическая плотность этих растворов, измеренная при длине волны $\lambda = 254,2$ нм на спектрофотометре СФ-16 в кювете с толщиной слоя 1 см, оказалась равной:

Объем стандартного раствора $V_{ст}$, мл	0,10	0,20	0,35	0,50	0,60
Оптическая плотность A_x	0,170	0,365	0,582	0,843	1,01

Рассчитать содержание бензола в циклогексане (в молях на литр), если на анализ была взята проба циклогексана объемом $V_{обр}$, а оптическая плотность раствора составляла A_x при толщине слоя в кювете 1 см.

№ задачи	499	500	501	502	503	504
Объем образца, $V_{обр}$	6	10	5	8	7	5,5
Толщина слоя l , см	2	3	1	4	5	2
Оптическая плотность A_x	0,415	0,540	0,862	1,34	1,17	0,936

505–510. Для определения содержания молибдена в стали при построении калибровочного графика взяли навеску молибдата аммония 0,2005 г, поместили в мерную колбу на 500 мл и объем довели до метки. Для измерения оптической плотности стандартного раствора отбирали $V_{ст}$ мл этого раствора в колбу на 200 мл, добавляли 4 мл 20 %-го раствора NaOH и довели объем до метки. Оптическая плотность стандартных растворов, измеренная при $\lambda = 230$ нм, равна

Объем стандартного раствора $V_{ст}$, мл	1	2	4	6	8	10
Оптическая плотность A_x	0,078	0,164	0,290	0,445	0,582	0,737

Навеску стали растворили в смеси хлороводородной и азотной кислоты и после соответствующей обработки объем раствора довели до 100 мл. Из этого объема отбирали V_x миллилитров раствора в мерную колбу на 200 мл, объем довели до метки и измеряли оптиче-

скую плотность A_x этого раствора. Вычислить содержание молибдена в стали.

№ задачи	505	506	507	508	509	510
Навеска стали, г	0,4112	0,2817	0,3766	0,6089	0,5903	0,4008
Оптическая плотность A_x	0,370	0,405	0,572	0,634	0,715	0,293
Объем раствора V_x , мл	5,0	1,0	3,5	2,0	1,0	1,5

2.6. Хроматографические методы анализа

В газовой хроматографии существуют три основных метода количественного определения по параметрам пика на хроматограмме: абсолютной калибровки, внутреннего стандарта, нормировки.

Метод абсолютной калибровки: по результатам серии анализов строят график зависимости параметра пика (площади S или высоты h) от массы компонента в пробе g , затем рассчитывают калибровочный коэффициент i -го компонента $f_{is} = g_i / s_i$ или $f_{ih} = g_i / h_i$. Массовую долю i -го компонента (в %) вычисляют по формулам:

$$X_i = f_i s_i \cdot 100 / m_{\text{пр}} \quad \text{или} \quad X_i = f_i h_i \cdot 100 / m_{\text{пр}},$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса анализируемой пробы.

Чаще калибровочный коэффициент рассчитывают по площади пика, поэтому в дальнейшем при рассмотрении других методов количественного газохроматографического анализа мы будем использовать коэффициент f_{is} , обозначая его f_i .

Метод внутреннего стандарта: в анализируемую смесь вводят известное количество не содержащегося в ней вещества – внутреннего стандарта, дающего на хроматограмме отчетливо выраженный пик. Массовую долю i -го компонента (в %) вычисляют по формуле

$$X_i = (f_i s_i \cdot 100 / f_{\text{ст}} s_{\text{ст}}) \cdot (m_{\text{ст}} / m_{\text{пр}}),$$

где $m_{\text{ст}}$ – масса внутреннего стандарта.

Метод нормировки: принимают сумму площадей всех пиков на хроматограмме за 100 %. Массовую долю i -го компонента (в %) рассчитывают по формуле

$$X_i = (f_i s_i \cdot 100 / \sum_{n=1}^{n=i} f_n s_n).$$

Экстракция основана на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Для количественной характеристики равновесного процесса используют следующие параметры.

Константа распределения K – отношение концентрации экстрагируемой формы вещества в органической фазе $[ML_n]_o$ к его концентрации в той же самой форме в водной фазе $[ML_n]_в$ (M – ион металла, L – лиганд):

$$K = [ML_n]_o / [ML_n]_в.$$

Коэффициент распределения D – отношение общей концентрации вещества в органической фазе к его общей концентрации в водной фазе

$$D = \frac{c_{ML_n(o)}}{c_{ML_n(в)}}.$$

Константа распределения равна наибольшему значению коэффициента распределения в той области рН, где комплекс или реагент не диссоциируют.

Степень извлечения R (в %), или процент экстракции, определяют по формуле:

$$R = D \cdot 100 / (D + V_в/V_o),$$

где $V_в$ – объем водной фазы, V_o – объем органической фазы.

2.6.1. Примеры решения задач

Пример 1. Определить состав газовой смеси в массовых процентах по следующим данным, полученным с помощью газовой хроматографии:

Компонент смеси	S , мм ²	f
Пропан	175	0,68
Бутан	203	0,68
Пентан	182	0,69
Циклогексан	35	0,85

Решение. Расчеты производим методом нормировки, согласно которому

$$X_i = (f_i s_i \cdot 100 / \sum_{n=1}^{n=i} f_i s_i).$$

Суммарное произведение $f_i s_i$ равно $0,68 \cdot 175 + 0,68 \cdot 203 + 0,69 \cdot 182 + + 0,85 \cdot 35 = 412,9$. Массовая доля пропана

$$X = 0,68 \cdot 175 \cdot 100 / 412,9 = 28,8 \%$$

Аналогично можно вычислить массовую долю (в %) остальных компонентов смеси.

Пример 2. Рассчитать, произойдет ли разделение двух веществ А и В на колонке: а) с 20 теоретическими тарелками; б) с 100 теоретическими тарелками, если объем удерживания вещества А $V_R(A)$ составляет 10 мл, а $V_R(B) - 25$ мл.

Решение. Вследствие большой разницы в объемах удерживания компонент А элюируется первым и, по-видимому, полностью разделяется с компонентом В. Однако для уточнения условий разделения надо знать ширину хроматографических пиков $W(A)$ и $W(B)$. Их значения можно вычислить, используя формулу:

$$n = 16 (V_R/W)^2,$$

где n – число теоретических тарелок.

Подставляя значение $V_R(A)$ и $V_R(B)$, получаем:

а) для компонента А

$$20 = 16 (10/W(A))^2; \quad W(A) = 8,9 \text{ мм.}$$

Зона компонента А

$$V_R(A) \pm \frac{1}{2} W(A) = 10 \pm 4,5 \text{ мм.}$$

Для компонента В

$$20 = 16 (25 / W(B))^2; \quad W(B) = 22,4 \text{ мм.}$$

Зона компонента В

$$V_R(B) \pm \frac{1}{2} W(B) = 25 \pm 11,2 \text{ мм.}$$

Зоны компонентов А и В накладываются друг на друга, поэтому нет полного разделения;

б) для компонента А

$$100 = 16 (10/W(A))^2; \quad W(A) = 4 \text{ мм.}$$

Зона компонента А

$$V_R(A) \pm \frac{1}{2} W(A) = 10 \pm 2 \text{ мм.}$$

Для компонента В

$$100 = 16 (25 / W(B))^2; \quad W(B) = 10 \text{ мм.}$$

Зона компонента В

$$V_R(B) \pm \frac{1}{2} W(B) = 25 \pm 5 \text{ мм.}$$

Зоны компонентов А и В не накладываются друг на друга, поэтому достигается полное разделение.

Пример 3. Рассчитайте число теоретических тарелок n и высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ или H), для колонки длиной 20 см, если по выходной хроматографической кривой получены данные: $V_R = 185$ см; $W = 83$ мм.

Решение:

$$n = 16 (V_R/W)^2 = 16 (185 / 83)^2 = 79,5;$$

$$H = l / n = 20 / 79,5 \cong 0,25 \text{ см.}$$

Пример 4. Рассчитайте динамическую объемную емкость (ДОЕ) колонки по иону никеля, если следы никеля появляются в элюате после пропускания 50,4 мл раствора сульфата никеля через колонку, содержащую 3 г смолы в H^+ -форме. На титрование 15 мл элюата расходуется 47 мл 0,09 н. раствора щелочи.

Решение. На основании закона эквивалентов

$$c_N(Ni^{2+}) \cdot V_{(элюат)} = c_{N(щел)} \cdot V_{(щел)};$$

$$c_N(Ni^{2+}) = 0,09 \cdot 47 / 15 = 0,28 \text{ ммоль/мл};$$

$$\text{ДОЕ} = v^{\text{экв}}(Ni^{2+}) / m(\text{смола}) = 0,28 \cdot 50,4 / 3,0 = 4,7 \text{ ммоль/г.}$$

Пример 5. Определите степень извлечения и понижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию при встряхивании 50,0 мл раствора 0,5 молярного по FeCl_3 и 5 молярного по HCl с 5,0 мл диэтилового эфира, если коэффициент распределения FeCl_3 в системе эфир–вода в этих условиях составляет 17,6. Рассчитайте число последовательных экстракций, необходимых для доведения концентраций ионов Fe^{3+} в водной фазе до $5 \cdot 10^{-3}$ ммоль/л.

Решение. Степень извлечения R и конечную концентрацию FeCl_3 в водной фазе за одну экстракцию c_1 вычисляем по формуле

$$R = D / (D + V_{\text{в}}/V_{\text{о}}) \text{ и } c_1 = c_0 V / (V_{\text{в}} + V_{\text{о}} D),$$

где c_1 – конечная концентрация экстрагируемого вещества; c_0 – начальная концентрация экстрагируемого вещества.

Подставляя данные условия задачи, получаем

$$R = 17,6 \cdot 100 / (17,6 + 50/5) = 63,8 \%;$$

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

Понижение концентрации c составляет $0,5 - 0,18 = 0,32$ моль/л.

Число экстракций Fe^{3+} , необходимое для понижения концентрации до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, определяем по уравнению

$$m = (\lg c_{\text{нач}} - \lg c_{\text{кон}}) / [\lg(V_{\text{в}} + V_{\text{о}} D) - \lg V_{\text{в}}];$$

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

Пример 6. Определить степень извлечения пикриновой кислоты из водного 0,05 М раствора при трехкратной экстракции бензолом и отношении $V_{\text{бенз}} / V_{\text{воды}} = 1:10$. Коэффициент распределения пикриновой кислоты в системе бензол–вода составляет 35. Какова остаточная концентрация пикриновой кислоты в водном растворе?

Решение. Степень извлечения пикриновой кислоты при трехкратной экстракции R_3 вычисляем по формуле

$$R_3 = 1 - 1 / (Dr + 1)^3,$$

где $r = V_{\text{о}} / V_{\text{в}} = V_{\text{бенз}} / V_{\text{воды}} = 0,1$.

$$R_3 = 1 - 1 / (35 \cdot 0,1 + 1)^3 = 1 - 1/91,1 = 1 - 0,011 = 0,989, \text{ или } 98,9 \%.$$

Остаточная концентрация пикриновой кислоты в водной фазе составляет

$$0,05 \cdot (1 - 0,989) = 0,05 \cdot 0,011 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Пример 7. Вычислить степень извлечения и коэффициент распределения диэтилдитиокарбаминовой кислоты 10 мл хлороформа из 10 мл водного раствора, содержащего 0,01 моль/л реагента, при $\text{pH} = 3$. Какова будет концентрация реагента в органической фазе? При расчете учесть, что экстрагируется только нейтральная частица. Константа распределения равна 2360. Константа диссоциации кислоты $K_{\text{HA}} = 4,5 \cdot 10^{-4}$.

Решение. При $\text{pH} = 3$ концентрацию кислоты в водной фазе до экстракции находим, исходя из константы диссоциации кислоты



Пусть $[\text{HA}] = x$ моль/л, тогда $[\text{A}^-] = c - x$. Подставим полученные значения в уравнение для K_{HA}

$$4,5 \cdot 10^{-4} = 10^{-3} (10^{-2} - x) / x,$$

тогда $x = 10^{-5} / 1,45 \cdot 10^{-3} = 6,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Теперь находим концентрацию кислоты в органической фазе

$$P = [\text{HA}]_o / [\text{HA}],$$

где $[\text{HA}]$ – концентрация (равновесная) кислоты после экстракции; ее найдем по разности общей концентрации кислоты и концентрации в органической фазе

$$[\text{HA}] = 6,9 \cdot 10^{-3} - [\text{HA}]_o.$$

Зная величину константы распределения

$$P = [\text{HA}]_o / (6,9 \cdot 10^{-3} - [\text{HA}]_o) = 2360,$$

найдем концентрацию кислоты в органической фазе

$$[\text{HA}]_o = 2360 \cdot 6,9 \cdot 10^{-3} - 2360 [\text{HA}]_o,$$

$$[\text{HA}]_o = 2360 \cdot 6,9 \cdot 10^{-3} / 2361 = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Зная равновесные концентрации кислоты в органической и водной фазах, найдем коэффициент распределения

$$D = [\text{HA}]_0 / [\text{HA}] = 6,8 \cdot 10^{-3} / 10^{-4} = 68.$$

По формуле $R = D \cdot 100 / (D + V_{\text{в}}/V_0)$ находим степень извлечения

$$R = 68 \cdot 100 / (68 + 10/10) = 98 \%$$

2.6.2. Задачи домашнего задания

511. Рассчитать число теоретических тарелок n и ВЭТТ(H), если известно, что объем удерживания V_R 150 мл, длина колонки (l) 100 см и ширина пика W 30 мм.

512. Рассчитать число теоретических тарелок n и ВЭТТ(H), если известно, что объем удерживания V_R 165 мл, длина колонки (l) 80 см и ширина пика W 68 мм.

513. Найти число теоретических тарелок и ВЭТТ(H) для смеси веществ А, В, С, D, если известно, что l колонки равна 80 см.

Вещество	А	В	С	D
V_R , мл	58	92	120	168
W , мм	10	15	22	30

514–516. При определении содержания фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика $S_{\text{фурф}}$ сравнивали с площадью пика о-ксилола $S_{\text{ксил}}$, который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25 % фурфурола, и исследуемого образца получили следующие результаты:

№ задачи	Стандартный образец		Исследуемый образец	
	$S_{\text{фурф}}$, мм ²	$S_{\text{ксил}}$, мм ²	$S_{\text{фурф}}$, мм ²	$S_{\text{ксил}}$, мм ²
514	11	25	18,5	22
515	15	28	19,5	24
516	21	35	25	32

Принять f равным единице для обоих компонентов. Определите массовую долю (%) фурфурола в исследуемом образце.

517–518. Рассчитайте процентный состав газов по следующим данным, полученным при хроматографировании газовой смеси:

Газ	Задача 517		Задача 518	
	S , мм ²	f	S , мм ²	f
Пропан	155	0,68	300	1,13
Бутан	216	0,68	–	–
Пентан	198	0,69	206	1,11
Циклогексан	28	0,85	18	1,08
Пропилен	22	0,66	–	–

519–521. Реакционную массу после титрования толуола проанализировали методом газовой хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить массовую долю непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Параметр	№ задачи		
	519	520	521
$m_{\text{толуол}}, \text{Г}$	8,5412	15,2605	25,1639
$m_{\text{этилбензол}}, \text{Г}$	2,7422	1,0865	1,2873
$S_{\text{тол}}, \text{мм}^2$	55,3	108,5	80,7
$f_{\text{тол}}$	1,01	0,794	0,794
$S_{\text{этилбензол}}, \text{мм}^2$	80,1	157,7	109,2
$f_{\text{этилбензол}}$	1,02	0,822	0,822

522. Определить молярную концентрацию хлорида меди (II), если на титрование элюата, полученного при пропускании 27 мл раствора хлорида меди (II) через колонку с катионитом в H^+ -форме, израсходовано 9,7 мл 0,05 н. раствора гидроксида натрия. Сколько миллиграммов меди поглощено катионитом?

523–525. Рассчитайте процентный состав газов по следующим данным, полученным при хроматографировании газовой смеси:

№ задачи								
523			524			525		
Газ	$S, \text{мм}^2$	f	Газ	$S, \text{мм}^2$	f	Газ	$S, \text{мм}^2$	f
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
Этил-бензол	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

526. Рассчитать динамическую обменную емкость и полную динамическую обменную емкость по иону хлора, если титрование порций элюата по 5 мл 0,05 н. раствором нитрата серебра дает следующие результаты:

№ пробы	1	5	7	8	9	10	11
$V_{(\text{AgNO}_3)}, \text{мл}$	0	0	0,03	15,3	21,4	31,5	31,4

Навеска анионита 5 г.

527. Сколько граммов меди останется в растворе, если через колонку, заполненную 3 г катионита, пропустили 500 мл 0,03 н. раствора соли меди? Полная обменная емкость катионита по меди в условиях проведения опыта 3,2 ммоль/г.

528. Через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора соли никеля (II). Сколько никеля останется в растворе, если полная обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 1,4 ммоль/г?

529. Для определения статической обменной емкости эспатита, находящегося в Ca^{2+} -форме, к 2 г эспатита добавили 25 мл 0,1 н. раствора NaOH. После установления равновесия раствор оттитровали 0,08 н. соляной кислотой. На титрование израсходовано 15,7 мл раствора кислоты. Определить статическую обменную емкость эспатита.

530. Через колонку, заполненную 5 г катионита, было пропущено 500 мл раствора нитрата меди (II). Выходящие порции раствора по 50 мл титровали йодометрически. Первые две порции не содержали меди. На титрование следующих израсходовано:

№ порции	3	4	5	6	7	8	9	10
0,02 н. тиосульфат натрия, мл	5	12	17,6	20	26,2	30,5	39,2	39,22

Рассчитать полную динамическую обменную емкость и динамическую обменную емкость катионита.

531. Для определения статической обменной емкости (СОЕ) навеску катионита 0,1 г залили 10 мл 0,005 н. раствора соли меди (II). После установления равновесия отобрали 2 мл раствора и определили йодометрически содержание в нем меди (II). На титрование выделившегося йода израсходовано 5,6 мл 0,015 н. раствора тиосульфата. Определить статическую обменную емкость катионита по меди (II).

532. Навеску 0,14 г сплава цинка и никеля растворили и разбавили водой до 500 мл. К порции этого раствора в 10 мл добавили 6 н. раствор соляной кислоты. Полученный раствор пропустили через колонку с анаонитом ЭДЭ-10 в Cl^- -форме. Колонку промыли 2 н. раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой. В водном элюате титрованием комплексом (III) определили цинк. На титрование израсходовано 1,5 мл 0,01 н. раствора комплексона. Найти массовую долю цинка в сплаве. Объяснить возможность разделения никеля и цинка этим способом.

533. 5 мл раствора, содержащего борную кислоту и сульфат никеля (II), пропустили через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме, затем колонку промыли дистиллированной водой. Элюат и промывную воду собрали в колбу для титрования. В полученном растворе оттитровали с метиловым красным серную кислоту, затем добавили ин-

вертированный сахар и с фенолфталеином оттитровали борную кислоту. На титрование серной кислоты пошло 3,3 мл раствора NaOH той же концентрации. Найти содержание никеля и борной кислоты. Написать реакцию ионного обмена.

534. К 100 мл 0,1 н. раствора HCl добавили 5 г катионита в Na⁺-форме. После установления равновесия концентрация водородных ионов уменьшилась до 0,015 моль/л. Определить статическую обменную емкость ионов водорода.

535. При определении полной динамической обменной емкости через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора кальция. При определении кальция в элюате в порциях по 50 мл были получены следующие значения эквивалентной концентрации: 0; 0; 0; 0,003; 0,008; 0,015; 0,125; 0,040; 0,050 и 0,050. Определить полную обменную емкость катионита по кальцию.

536. Рассчитать динамическую обменную емкость по иону меди, если следы меди в элюате появляются после пропускания 48 мл раствора сульфата меди (II) через колонку, содержащую 1,5 г смолы в H⁺-форме. На титрование 17 мл элюата израсходовано 34 мл 0,05 н. раствора щелочи.

537. Какова молярная концентрация раствора хлорида кобальта (II), если на титрование элюата, полученного при пропускании 25 мл раствора хлорида кобальта (II) через колонку в H⁺-форме, израсходовано 8,3 мл 0,03 н. раствора NaOH?

538. Навеску 2,60 г сплава цинка и меди растворили, разбавили и весь раствор пропустили через колонку с катионитом, масса которого 8,0 г, обменная емкость катионита 2,5 ммоль/г, на выходе из колонки обнаружили 5 мг Cu²⁺ (цинк катионитом не задерживается). Вычислите степень разделения меди и цинка на колонке, а также содержание меди в сплаве.

539. К 100 мл 0,1 н. хлороводородной кислоты добавили 5 г катионита в Na⁺-форме. После установления равновесия количество кислоты уменьшилось до 0,0015 моль. Вычислите статическую обменную емкость катионита.

540. При определении полной динамической обменной емкости через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора кальция. При определении кальция в элюате в порциях по 50 мл были получены следующие значения эквивалентной концентрации: 0; 0; 0; 0,003; 0,008; 0,015; 0,125; 0,040; 0,050 и 0,050. Определить полную обменную емкость катионита по кальцию.

541–543. К 5 миллилитрам 0,05 н. раствора $M(NO_3)_2$ (M –катион металла) прибавили m граммов катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до c молей на литр. Определить статическую обменную емкость катиона (в миллимолях на грамм), принимая эквивалентную массу металла равной половине молярной массы.

№ задачи	V , мл	M	m , г	c , моль/л
541	50	Cd	3	0,003
542	75	Ni	5	0,008
543	100	Zn	10	0,006

544. Пробу массой 0,2567 г, содержащую смесь NaCl и KBr, пропустили через колонку с катионом «Дауекс-50». На титрование элюата израсходовали 34,6 мл 0,1023 М раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю каждой соли в смеси.

545. Какие из ионов можно разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях: подвижная фаза – этанол с хлороводородной кислотой, высота подъема подвижной фазы 12,3 см, высота подъема (h) и площадь «пятен» (S) следующие:

Ион	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}
h , см	3,6	11,0	2,2	1,3
S , cm^2	3,14	2,80	1,54	0,79

546. Рассчитать величину R_f и решить вопрос, какие из катионов нельзя разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях:

Ион	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Fe^{3+}	Bi^{3+}	La^{3+}
h , см	19,4	4,1	4,9	25,4	24,3

Высота подъема (h) подвижной фазы 37,3 см, площадь «пятен» (S) примерно 0,7 cm^2 .

547. Для определения никеля в ферритах на бумаге, пропитанной диметилглиоксимом, были получены следующие площади «пятен» в зависимости от концентрации никеля:

c , мг/0,2 мл	0,12	0,45	0,90	1,2	1,65
S , mm^2	26	44	66,5	83	105

При анализе феррита его навеску 500 мг растворили в кислотах и разбавили до 25 мл. Пипеткой на хроматографическую бумагу нанесли 0,2 мл раствора и после хроматографического разделения определили площадь «пятна», которая оказалась равной 52,5 mm^2 . Определите массовую долю никеля в феррите.

548–550. Для определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе на 50 мл. Затем из этой колбы взяли 5,0; 10,0; 20,0 мл и разбавили в колбах на 50 мл. Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50 мл. Построить градуировочный график в координатах $h-c_{\text{Ni}}$ и определить содержание никеля (в миллиграммах) в исследуемом растворе, если высоты пиков стандартных растворов равны h_1 , h_2 и h_3 , а высота пика исследуемого раствора равна h_x .

№ задачи	Масса навески, г	Высота пика, мм			
		h_1	h_2	h_3	h_x
548	0,2000	20,5	36,0	66,4	33,0
549	0,1950	20,0	35,0	65,0	53,0
550	0,2946	30,0	45,0	78,0	54,0

551. Рассчитайте величины R_f и решите вопрос, какие из ионов можно разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях: подвижная фаза – этиловый и изобутиловый спирт с соляной кислотой, высота подъема подвижной фазы 12,4 м, диаметр «пятен» 0,30 см, высота подъема «пятен» ионов следующая:

Ион	Mn^{2+}	Cd^{2+}	Al^{3+}	Ni^{2+}
h , см	9,1	5,2	4,0	4,5

552. Рассчитайте величины R_f и решите вопрос, какие из ионов можно разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях: подвижная фаза – этилацетат, дихлорэтан и соляная кислота, высота подъема подвижной фазы 30,4 м, площадь «пятен» 1,1 см^2 , высота подъема «пятен» ионов следующая:

Ион	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	La^{3+}
h , см	27,2	7,3	8,1	11,4	12,0

553. При определении меди в стандартных растворах методом титриметрической хроматографии были получены зоны в виде пиков на бумаге, пропитанной диэтилдитиокарбаматом никеля:

c , мг/0,05 мл	0,003	0,014	0,025	0,030	0,041
Высота пика, мм	13,5	22,0	33,0	41,1	53,4

Зона пика образуется при взаимодействии ионов меди (II) с диэтилдитиокарбаматом никеля – малорастворимым соединением, которым пропитана бумага.

При анализе медно-никелевого образца навеску 500 мг растворили в кислоте и объем довели до 25 мл. Рассчитайте содержание меди в образце.

554. При определении лимонной кислоты в продукте методом бумажной хроматографии «пятна», проявленные реагентом, вырезали, высушили и взвесили. Для искусственных смесей при различном содержании лимонной кислоты были получены следующие данные:

Содержание кислоты, мкг/0,01 мл	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5
Масса бумаги с «пятном», мг	39,0	61,5	77,0	86,1	97,5

Навеску анализируемого продукта 200 мг растворили в 10 мл воды и три порции полученного раствора по 0,01 мл хроматографировали. Масса полученных «пятен» была 50,3; 49,5; 51,8 мг.

Определить среднее содержание лимонной кислоты в анализируемом продукте в процентах и ошибку определения.

555. Навеску природного продукта 0,750 г растворили в 100 мл спирта и на бумагу нанесли 0,05 мл спиртового раствора. Полученные «пятна» соединений уридиловой кислоты, рибозо-1,5-дифосфата и адениловой кислоты вырезали, сплавляли с КОН и $K_2S_2O_8$ и после растворения сплава определили фосфор фотометрически. При этом были получены значения оптической плотности соответственно 0,43; 0,62; 0,18. Из стандартного раствора фосфора с концентрацией фосфора 10 мкг/мл получен раствор с оптической плотностью 0,85. Определить концентрацию этих производных в природном продукте.

556. Для определения хлорид-ионов в растворе методом титриметрической хроматографии на бумаге, пропитанной нитратом серебра, были получены при хроматографировании следующие высоты пиков h в зависимости от концентрации хлорид-ионов:

c , мкг/мкл	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
h , мм	5,2	10,3	15,1	20,2	30,1	39,5

Навеску анализируемого продукта 280 мг растворили в 25 мл воды и три порции полученного раствора по 1 мкг хроматографировали. Высоты пиков полученных зон были: 14,5; 15,2; 14,9 мм.

Определить в процентах среднее содержание хлорид-ионов в анализируемом продукте и ошибку определения.

557. Найти фактор R_f для аминокислот, при исследовании которых методом тонкослойной хроматографии были получены следующие данные (в качестве растворителя применялась смесь *n*-бутанол–пиридин–уксусная кислота–вода в соотношении 60:40:12:48):

Название аминокислоты	Расстояние, пройденное веществом, мм	Расстояние, пройденное растворителем, мм
Лейцин	13,0	110,0
Фенилаланин	23,5	110,0
Тиразин	34,8	110,0
Аланин	58,3	110,0
Серин	67,5	110,0
Глутаминовая кислота	72,8	110,0
Аргинин	78,4	110,0
Лизин	86,3	110,0
Цистеиновая кислота	94,1	110,0

При проявлении хроматограммы нингидрином в течение 8 ч были получены наиболее яркие «пятна» аминокислот диаметром, равным приблизительно 3–5 мм. Указать, какие из аминокислот легче разделить.

558. Для определения диоксифенилметана в пищевых продуктах используют метод тонкослойного хроматографического разделения и количественного определения по площади «пятна» S и интенсивности фототока отражения I . Для стандартных образцов были получены следующие данные:

Концентрация диоксифенилметана в мкг/0,02 мл	1,25	2,56	6,40	18,2	33,1	77,3
Площадь «пятна», мм ²	9	17	29	55	80	120
Интенсивность фототока отражения, мА	2,3	2,8	3,4	4,3	5,1	7,2

Для построения калибровочного графика использована зависимость $\lg S \cdot I$ от $\lg c$. Обработали 150 г овощей 100 мл спирта, который затем упарили до 10 мл. От 0,02 мл этого раствора при хроматографировании получено «пятно» площадью 35 мм² с интенсивностью фототока отражения 2,5 мА. Определите содержание диоксифенилметана в овощах (в микрограммах на килограмм).

559. Можно ли добиться 99 %-го извлечения растворенного вещества с коэффициентом распределения 20 в результате:

а) однократной обработки 100,0 мл водного раствора этого вещества 25,0 мл бензола;

б) трехкратной такой же обработки?

560–562. Определить степень извлечения R_1 и R_m , а также остаточную концентрацию в водной фазе диметилглиоксимата никеля

из $V_{\text{в}}$ миллилитров водного раствора при $\text{pH} = 8,0$ и m -кратном встряхивании с V_0 хлороформа, если коэффициент распределения $D = 410$, а начальная концентрация c_0 :

№ задачи	$V_{\text{в}}$, мл	V_0 , мл	m	c_0 , моль/л
560	100	2,0	2	0,10
561	50	5,0	2	0,25
562	50	2,0	3	0,50

563–565. 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_1 , если $V_{\text{в}}$ миллилитров 0,05 М раствора AlCl_3 встряхивают с V_0 миллилитрами ацетилацетона при $\text{pH} = 2,0$, а коэффициент распределения $D = 23$:

№ задачи	$V_{\text{в}}$, мл	V_0 , мл	c_1 , моль/л
563	10,0	2,0	$1 \cdot 10^{-4}$
564	25,0	5,0	$5 \cdot 10^{-3}$
565	55,0	5,0	$1 \cdot 10^{-3}$

566. 0,02 н. раствор пикриновой кислоты находится в равновесии с 0,07 н. раствором ее в бензоле. Определить константу распределения пикриновой кислоты между водой и бензолом, если в воде степень диссоциации ее 0,90, а в бензоле она не диссоциирует. Определить степень извлечения пикриновой кислоты из водного раствора трехкратной экстракцией бензолом ($V_{\text{бенз}} : V_{\text{воды}} = 1:10$).

567. Рассчитать степень извлечения комплекса бензолом из водного раствора, если исходная концентрация комплекса 0,0025 моль/л, а содержание в бензоле 0,040 моль/л. Отношение объемов органической и водной фаз в ходе экстракции составляет 1:20.

568. Определить степень извлечения диметилглиоксимата никеля из 50 мл водного раствора при $\text{pH} = 8$ и двукратном встряхивании с 5 мл хлороформа. Коэффициент распределения $K = 410$.

569. Для определения следов железа навеску образца 9,9750 г растворили в 150 мл кислого раствора и железо перевели в нитрозо-нафталат. Затем после двукратной экстракции его изоамиловым спиртом порциями по 10 мл (степень извлечения 95 %) объединенные экстракты разбавили спиртом до 25 мл и фотометрировали на спектрофотометре при 700 нм. Оптическая плотность полученного экстракта, измеренная относительно экстракта холостого опыта, равна 0,325 при $l = 5$ см. Молярный коэффициент поглощения нитрозо-нафталата же-

леза состава $\text{Fe}(\text{Naf}_2)$ в изоамиловом спирте $\varepsilon = 45000$. Определите содержание железа в образце (%).

570. Рассчитать степень извлечения меди из 500 мл 0,002 н. раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ пермутитом, если на титрование меди, извлеченной из окрашенной зоны 50 мл 5 %-й хлороводородной кислотой, было израсходовано при йодометрическом определении меди 7,5 мл 0,06 н. раствора тиосульфата натрия.

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

Номер варианта	Номера задач									
01	1	61	91	179	239	301	61	91	451	511
02	2	62	92	180	240	302	62	92	452	512
03	3	63	93	181	241	303	63	93	453	513
04	4	64	94	182	242	304	64	94	454	514
05	5	65	95	183	243	305	65	95	455	515
06	6	66	96	184	244	306	66	96	456	516
07	7	67	97	185	245	307	67	97	457	517
08	8	68	98	186	246	308	68	98	458	518
09	9	69	99	187	247	309	69	99	459	519
10	10	70	100	188	248	310	70	100	460	520
11	11	71	101	189	249	311	71	101	461	521
12	12	72	102	190	250	312	72	102	462	522
13	13	73	103	191	251	313	73	103	463	523
14	14	74	104	192	252	314	74	104	464	524
15	15	75	105	193	253	315	75	105	465	525
16	16	76	106	194	254	316	76	106	466	526
17	17	77	107	195	255	317	77	107	467	527
18	18	78	108	196	256	318	78	108	468	528
19	19	79	109	197	257	319	79	109	469	529
20	20	80	110	198	258	320	80	110	470	530
21	21	81	111	199	259	321	81	111	471	531
22	22	82	112	200	260	322	82	112	472	532
23	23	83	113	201	261	323	83	113	473	533
24	24	84	114	202	262	324	84	114	474	534
25	25	85	115	203	263	325	85	115	475	535
26	26	86	116	204	264	326	86	116	476	536
27	27	87	117	205	265	327	87	117	477	537
28	28	88	118	206	266	328	88	118	478	538
29	29	89	119	200	267	329	89	119	479	539
30	30	90	120	207	268	330	90	120	480	540

Номер варианта	Номера задач									
31	31	61	121	208	269	331	361	421	481	541
32	32	62	122	209	270	332	362	422	482	542
33	33	63	123	210	271	333	363	423	483	543
34	34	64	124	211	272	334	364	424	484	544
35	35	65	125	212	273	335	365	425	485	545
36	36	66	126	213	274	336	366	426	486	546
37	37	67	127	214	275	337	367	427	487	547
38	38	68	128	215	276	338	368	428	488	548
39	39	69	129	216	277	339	369	429	489	549
40	40	70	130	217	278	340	370	430	490	550
41	41	71	131	218	279	341	371	431	491	551
42	42	71	132	219	280	342	372	432	492	552
43	43	73	133	220	281	343	373	433	493	553
44	44	74	134	221	282	344	374	434	494	554
45	45	75	135	222	283	345	375	435	495	555
46	46	76	136	223	284	346	376	436	496	556
47	47	77	137	224	285	347	377	437	497	557
48	48	78	138	225	286	348	378	438	498	558
49	49	79	139	226	287	349	379	439	499	559
50	50	80	140	227	288	350	380	440	500	560
51	51	81	141	228	289	351	381	441	501	561
52	52	82	142	229	290	352	382	442	502	562
53	53	83	143	230	291	353	383	443	503	563
54	54	84	144	231	292	354	384	444	504	564
55	55	85	145	232	293	355	385	445	505	565
56	56	86	146	233	294	356	386	446	506	566
57	57	87	147	234	295	357	387	447	507	567
58	58	88	148	235	296	358	388	448	508	568
59	59	89	149	236	297	359	389	449	509	569
60	60	90	150	237	298	360	390	450	510	570

Номер варианта	Номера задач									
61	1	90	151	180	299	301	390	419	509	568
62	2	89	152	181	300	302	389	418	508	567
63	3	88	153	182	250	303	388	417	507	566
64	4	87	154	183	251	304	387	416	506	565
65	5	86	155	184	252	305	386	415	505	564
66	6	85	156	185	253	306	385	414	504	563
67	7	84	157	186	254	307	384	413	503	562
68	8	83	158	187	255	308	383	412	502	561
69	9	82	159	188	256	309	382	411	501	560
70	10	81	160	189	257	310	381	410	500	559
71	11	80	161	190	258	311	380	409	499	558
72	12	79	162	191	259	312	379	408	498	557
73	13	78	163	192	260	313	378	407	497	556
74	14	77	164	193	261	314	377	406	496	555
75	15	76	165	194	262	315	376	405	495	554
76	16	75	166	195	263	316	375	404	494	553
77	17	74	167	196	264	317	374	403	493	552
78	18	73	168	197	265	318	373	402	492	551
79	19	72	169	198	266	319	372	401	491	550
80	20	71	170	199	267	320	371	400	490	549
81	21	70	171	200	268	321	370	399	489	548
82	22	69	172	201	269	322	369	398	488	547
83	23	68	173	202	270	323	368	397	487	546
84	24	67	174	203	271	324	367	396	486	545
85	25	66	175	204	272	325	366	395	485	544
86	26	65	176	205	273	326	365	394	484	543
87	27	64	177	206	274	327	364	393	483	542
88	28	63	178	198	275	328	363	392	482	541
89	29	62	130	207	276	329	362	391	481	540
90	30	61	131	208	277	330	361	417	480	539

Номер варианта	Номера задач									
91	31	67	132	209	278	331	390	416	479	538
92	32	68	133	210	279	332	389	415	478	537
93	33	69	134	211	280	333	388	414	477	536
94	34	70	135	212	281	334	387	413	476	535
95	35	71	136	213	282	335	386	412	475	534
96	36	72	137	214	283	336	385	411	474	533
97	37	73	138	215	284	337	384	410	473	532
98	38	74	139	216	284	338	383	409	472	531
99	39	75	140	217	286	339	382	408	471	530
100	40	76	141	238	287	340	381	407	470	529

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глубоков Ю.М., Ищенко А.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 томах. Т 1. Изд-во Академия. 2014. – 352 с.
2. Алов Н.В., Ищенко А.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 томах. Т 2. Изд-во Академия. 2014. – 416 с.
3. Кириллов В.В., Добрышин К.Д.. Практикум по физико-химическим методам анализа. Учебное пособие. Часть I. Электрохимические методы анализа. Учебное пособие. 2-е изд.,испр. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 162 с
4. Кириллов В.В., Нечипоренко А.П., Орлов Ю.Ф.. Практикум по физико-химическим методам анализа. Часть 2. Спектральные, хроматографические, люминесцентные и кинетические методы анализа. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 208 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 474 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.....	4
1.1. Гравиметрический анализ.....	4
1.1.1. Примеры решения задач.....	5
1.1.2. Задачи.....	11
1.2. Способы выражения концентрации растворов.....	16
1.2.1. Примеры решения задач.....	17
1.2.2. Задачи.....	19
1.3. Титриметрический анализ.....	21
1.3.1. Метод нейтрализации.....	23
1.3.1.1. Вычисление рН растворов сильных кислот и оснований.....	23
1.3.1.2. Вычисление рН растворов слабых кислот и оснований.....	24
1.3.1.3. Примеры решения задач.....	26
1.3.1.4. Задачи.....	30
1.3.2. Метод окисления-восстановления (редоксиметрия).....	36
1.3.2.1. Примеры решения задач.....	38
1.3.2.2. Задачи.....	40
1.3.3. Методы осаждения и комплексообразования.....	47
1.3.3.1. Примеры решения задач.....	47
1.3.3.2. Задачи.....	49
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	56
2.1. Потенциометрический метод анализа.....	56
2.1.1. Примеры решения задач.....	56
2.1.2. Задачи.....	60
2.2. Кондуктометрический метод анализа.....	67
2.2.1. Примеры решения задач.....	67
2.2.2. Задачи.....	69
2.3. Кулонометрический метод анализа.....	77
2.3.1. Примеры решения задач.....	77
2.3.2. Задачи.....	81
2.4. Полярографический и амперометрический методы анализа.....	85

2.4.1. Примеры решения задач.....	85
2.4.2. Задачи.....	87
2.5. Молекулярная абсорбционная спектроскопия.....	91
2.5.1. Примеры решения задач.....	91
2.5.2. Задачи.....	94
2.6. Хроматографические методы анализа.....	100
2.6.1. Примеры решения задач.....	100
2.6.2. Задачи.....	106
ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ.....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ХИМИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ БИОЛОГИИ

Кафедра химии и молекулярной биологии (ХиМБ) была создана в 2012 г. в результате слияния двух кафедр Института Холода и Биотехнологий — «Органической, физической, биологической химии и микробиологии» и «Общей, неорганической и аналитической химии».

В настоящее время в составе кафедры трудятся профессора:

Волкова О.В., д.т.н., лауреат премии правительства РФ, руководитель направления «Создание и совершенствование абсорбционных бромистолитиевых преобразователей теплоты нового поколения»;

Красникова Л.В., д.т.н., руководитель направления «Микробиологические основы пищевых технологий»;

Шлейкин А.Г., д.м.н., руководитель направления «Ферментативная модификация белков».

Доценты: Белкина Е.И., к.т.н., Бландов А.Н., к.х.н., Гунькова П.И., к.т.н., Скворцова Н.Н., к.х.н., лауреат премии правительства РФ.

Кафедра осуществляет подготовку специалистов высшей квалификации – аспирантов и магистров

Направления подготовки аспирантов:

- 04.06.01 Химические науки (02.00.04 Физическая химия)
- 06.06.01 Биологические науки (03.01.04 Биохимия)
- 13.06.01 Электро- и теплотехника (05.04.03 Машины и аппараты, процессы холодильной и криогенной техники, систем кондиционирования и жизнеобеспечения)
- 19.06.01 Промышленная экология и биотехнология (15.18.04 Технология мясных, рыбных, молочных продуктов и холодильных производств; 15.18.07 Биотехнология пищевых продуктов и биологических активных веществ).

Белкина Елена Ильинична
Орехова Светлана Михайловна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе