

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Ж.А. Димиденок, Т.А. Тарасова, С.Н. Полякова

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие



**БЛАГОВЕЩЕНСК
Издательство Дальневосточного ГАУ
2015**

УДК 543 (075.8)

Димиденок, Ж.А. Решение задач по аналитической химии: учебно-методическое пособие / Ж.А. Димиденок, Т.А. Тарасова, С.Н. Полякова. – Благовещенск, 2015. – 109 с.

Составители:

Глава 1, 2, Приложение – Тарасова Т.А.,

Глава 2 – Полякова С.Н.,

Глава 1, 3, Приложение – Димиденок Ж.А.

Пособие предназначено для студентов всех направлений бакалавриата Дальневосточного ГАУ, изучающих дисциплину «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа».

Рецензент – А.П. Пакусина, д-р хим.наук, профессор

Рекомендовано к печати методическим советом технологического факультета Дальневосточного государственного аграрного университета (Протокол №2 от 16 ноября 2015 года).

Издательство Дальневосточного ГАУ
2015

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----------|
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 5 |
| РАЗДЕЛ 1 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ | 6 |
| Глава 1 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ..... | 6 |
| Глава 2 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ | 9 |
| Глава 3 РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ | 13 |
| Глава 4 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ | 25 |
| РАЗДЕЛ 2 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ | 30 |
| Глава 5 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ | 30 |
| Глава 6 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ | 38 |
| 6.1 Способы титрования | 43 |
| 6.2 Кислотно-основное титрование | 47 |
| 6.3 Окислительно-восстановительное титрование..... | 55 |
| 6.4 Комплексонометрическое титрование | 58 |
| РАЗДЕЛ 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА..... | 63 |
| Глава 7 ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА | 63 |
| 7.1 Спектрометрия. Фотоэлектроколориметрия | 63 |
| 7.2 Рефрактометрия | 70 |
| 7.3 Поляриметрия | 74 |
| Глава 8 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. АНАЛИЗАПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ | 78 |
| Глава 9 ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ХРОМАТОГРАФИЯ НА ПЛОСКОСТИ)..... | 84 |
| Глава 10 МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА..... | 89 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 95 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ..... | 96 |
| Таблица 1 Произведения растворимости (ПР) солей и гидроксидов..... | 96 |

| | |
|---|-----|
| Таблица 2 Константы диссоциации (Кд) слабых электролитов | 97 |
| Таблица 3 Полуреакции и стандартные окислительные потенциалы восстановления окислителей в водных растворах по отношению к водородному электроду (при $t = 25^{\circ}\text{C}$) | 99 |
| Таблица 4 Константы устойчивости некоторых комплексонов | 103 |
| Таблица 5 Коэффициенты активности ионов в водных растворах при 25°C (по Киланду) | 104 |
| Таблица 6 Аналитические множители гравиметрического анализа | 105 |
| Таблица 7 Плотности водных растворов в г/см^3 при 20°C | 105 |
| Таблица 8 Показатели преломления водных растворов | 107 |
| Таблица 9 Показатели преломления водных растворов сахарозы | 107 |
| Таблица 10 $\alpha\gamma^{4-}$ в растворе ЭДТА при различных pH | 108 |
| Таблица 11 Удельное вращение некоторых органических веществ (водные растворы, 20°C) | 108 |
| Таблица 12 Коэффициенты нормированных отклонений (коэффициенты Стьюдента) при $\alpha = 0,95$ – доверительные вероятности | 109 |
| Таблица 13 Критерий Q при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ | 109 |
| Таблица 14 F-распределение при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ в зависимости от числа степеней свободы f_1 и f_2 | 109 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое пособие является продолжением «Учебного пособия для решения задач по общей и неорганической химии» (2011) и содержит задачи по дисциплине аналитической химии. Пособие составлено в соответствии с программой курса «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для направлений бакалавриата: 06.03.01 Биология, 36.03.02 Зоотехния, 36.05.01 Ветеринария, 36.03.01 Ветеринарно-санитарная экспертиза, 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение, 19.03.04 Продукты питания из растительного сырья, 19.03.03 Продукты питания животного происхождения, 19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания, изучающих данную дисциплину.

Пособие позволяет освоить основные методы и приемы решения задач по аналитической химии. Навыки решения задач позволят студентам успешно применять приобретенные знания в научно-исследовательской работе.

Пособие включает три основных раздела: химическое равновесие; количественный анализ; физико-химические методы анализа. В первом разделе «Химическое равновесие» приведены задачи, которые не вошли в учебное пособие для решения задач по общей и неорганической химии (2011).

Все главы пособия составлены по единой схеме: краткое теоретическое введение, подробные решения типовых задач, задачи для самостоятельного решения, что существенно повышает методическую ценность пособия.

В приложении приведен достаточный для решения задач справочный материал.

РАЗДЕЛ 1 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Глава 1

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

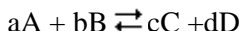
Все химические реакции делят на *обратимые* и *необратимые*. *Химически необратимые реакции* при данных условиях идут практически до конца, до полного расходования одного из реагентов.

Например: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Химически обратимые протекают одновременно при данных условиях в прямом и обратном направлении.

Например: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$

С течением времени скорость прямой реакции уменьшится, а обратной увеличится. Состояние, когда скорости прямой и обратной реакций равны называется химическим равновесием.



$$V_{\text{пр}} = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

$$V_{\text{обр}} = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}} \quad k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

Равновесные концентрации обозначаются квадратными скобками. Отсюда определяем отношение констант скорости:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_p$$

Термодинамическая константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесия. Чем больше константа равновесия, тем больше степень превращения реагентов в продукты.

Реальная константа равновесия учитывает электростатическое взаимодействие в системах, для её определения используют активности и коэффициенты активности, рассчитываемые по ионной силе растворов. Ионная сила раствора равна полусумме произведений молярных концентраций всех присутствующих ионов на квадраты их зарядов:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2,$$

где C – молярная концентрация;

Z – заряд иона.

Для очень разбавленных растворов (0,01 – 0,05 М) зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора выражается формулой Дебая и Гюккеля:

$$\lg f = -\frac{1}{2} Z^2 \sqrt{\mu}.$$

Выражение реальной константы равновесия для приведенного уравнения имеет вид:

$$K_p = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Рассчитайте реальную константу равновесия янтарной кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ в присутствии 0,0328 М раствора сульфата калия, если $K_{д1}$ янтарной кислоты равна $6,5 \cdot 10^{-5}$.

Решение: 1. Рассчитать ионную силу раствора

Сульфат калия диссоциирует по уравнению: $\text{K}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

При диссоциации соли ионов калия образуется в 2 раза больше, чем сульфат-ионов, следовательно, концентрация ионов калия

0,0656 М, заряд ионов калия⁺¹, концентрация сульфат – ионов 0,0328 М, заряд – 2.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (Z^2 \cdot [K^+] + Z^2 \cdot [SO_4^{2-}]) = \frac{1}{2} \cdot (1^2 \cdot 0,0656 + 2^2 \cdot 0,0328) = 0,0984 \approx 0,1M$$

2. Найти по таблице активности ионов H^+ и $HOOC(CH_2)_2COO^-$ при $\mu = 0,1$

$$a_{H^+} = 0,86$$

$$a_{HOOC(CH_2)_2COO^-} = 0,83$$

$$a_{HOOC(CH_2)_2COOH} = 1$$

3. Рассчитать реальную константу равновесия



$$K_1 = K_d \frac{a_{HA}}{a_{H^+} \cdot a_{A^-}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{0,83 \cdot 0,86} = 9,1 \cdot 10^{-5}$$

Ответ: реальная константа равновесия $9,1 \cdot 10^{-5}$

Задача 2. Рассчитайте равновесную концентрацию HS^- в 0,1 М растворе сероводородной кислоты при рН 5, если $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

Решение: 1. При рН 5 концентрация ионов водорода $1 \cdot 10^{-5}$.

$$2. a_{HS^-} = \frac{[HS^-]}{C_{S^{2-}}} = \frac{K_1 \cdot [H^+]}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot [H^+] \cdot [H^+]^2} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13} + 1 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-5} + 10^{-10}} = 0,0099$$

$$[HS^-] = 0,0099 \cdot 0,1 = 0,00099 M = 9,9 \cdot 10^{-4} M$$

Ответ: Равновесная концентрация ионов HS^- $9,9 \cdot 10^{-4} M$

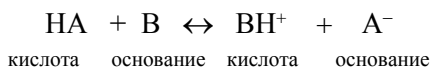
Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте активность ионов Na^+ и SO_3^{2-} в 0,0260 М растворе сульфита натрия.
2. Рассчитайте активность ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} в 0,0542 М растворе сульфата алюминия, содержащем 0,015 М серной кислоты.
3. Рассчитайте реальную константу кислотности сернистой кислоты в 0,1 М растворе хлорида магния.
4. Рассчитайте реальную константу кислотности HIO_4 в присутствии 0,0136 М сульфата калия, если молярная концентрация йодной кислоты 0,1 М.
5. При каком значении рН равновесная концентрация ионов S^{2-} в 0,1 М растворе Na_2S равна 0,010 М?

Глава 2

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Согласно теории Брэнстеда-Лоури, кислота это вещество, способное отдавать протоны (донор), а основание – вещество, способное их присоединять (акцептор). В кислотно-основной реакции участвуют две сопряженные кислотно-основные пары, при взаимодействии кислоты и основания образуются новая кислота и основание:



Одним из компонентов такой реакции является растворитель. Растворитель может быть амфитропным (способен принимать и отдавать протоны), протофильным (способен только принимать протоны от растворенных кислот, не способен отдавать их растворенным основаниям), апротонным (не взаимодействуют с кислотами и основаниями).

Характеристикой кислотно-основного равновесия для амфитропных растворителей служит *константа автопротолиза* K_{SH} .



ион лиония ион лиата

$$K_{\text{SH}} = a_{\text{SH}_2^+} \cdot a_{\text{S}^-}$$

Силу кислоты или основания в любом растворителе можно охарактеризовать константой равновесия, называемыми *константой кислотности* (K_a) и *константой основности* (K_b). Сила кислоты увеличивается при растворении в более основном растворителе, а сила основания – в более кислотном растворителе.

При вычислении pH растворов кислот (оснований) необходимо учитывать ионы лиония (лиата), которые образуются из-за взаимодействия с молекулами растворителя и автопротолиза. В случае сильных кислот и оснований при концентрации больше 10^{-6} М автопротолизом можно пренебречь. Для слабых кислот и оснований надо учитывать концентрацию и константу кислотности или основности.

Для сильной кислоты pH рассчитывается по формуле: $\text{pH} = \text{pC}_{\text{HA}}$,

$$\text{для сильного основания } \text{pH} = \text{p}K_{\text{SH}} - \text{pC}_{\text{B}},$$

$$\text{для слабой кислоты } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{pC}_{\text{HA}}),$$

$$\text{для слабого основания } \text{pH} = \text{p}K_{\text{SH}} - \frac{1}{2}(\text{p}K_b + \text{pC}_{\text{B}}),$$

$$\text{где } \text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+};$$

$$\text{pC}_{\text{HA}} = -\lg C_{\text{HA}};$$

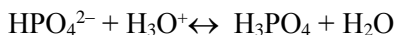
$$\text{p}K_a = -\lg K_a;$$

$$\text{pC}_{\text{B}} = -\lg C_{\text{B}}.$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Рассчитайте pH 0,01 М водного раствора дигидрофосфата натрия, если для H_3PO_4 $\text{p}K_{a1} = 2,15$, $\text{p}K_{a2} = 7,21$, $\text{p}K_{a3} = 12,3$.

Решение: напишем кислотно-основное равновесие в растворе



Учитывая, что $K_{a1} \approx C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, расчет концентрации H_3O^+ по формуле:

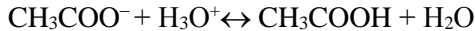
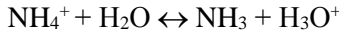
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{HA}^-]}{K_{a1} + [\text{HA}^-]}} = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}}{7,1 \cdot 10^{-3} + 10^{-2}}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Находим антилогарифм $1,6 \cdot 10^{-5}$. $\text{pH} = 4,79$

Ответ: pH водного раствора NaH_2PO_4 равен 4,79

Задача 2. Рассчитайте pH 0,01 М водного раствора ацетата аммония, если $\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76$, $\text{pK}_{\text{NH}_4} = 9,24$.

Решение: напишем кислотно-основное равновесие в растворе



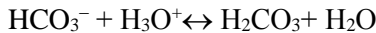
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \text{pK}_{\text{NH}_4}) = \frac{1}{2}(4,76 + 9,24) = 7,0$$

Ответ: pH водного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ равен 7,0

Задача 3. Рассчитайте pH раствора, полученного смешиванием 20 мл

0,05 М раствора HCl и 20 мл 0,1 М раствора NaHCO_3 , если для H_2CO_3 $\text{pK}_{a1} = 6,35$, $\text{pK}_{a2} = 10,32$.

Решение: после смешивания получаем буферный раствор $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3$:



Общий объем раствора 40 мл, концентрация ионов HCO_3^- и молекул H_2CO_3 равны 0,025 М.

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{pK}_{a1} = 6,35$$

Ответ: pH смеси растворов 6,35

Задача 4. Определите количественное соотношение, в котором надо смешать ацетат натрия и уксусную кислоту, для приготовления ацетатного буфера с pH 6, если $\text{pK}_{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 4,76$.

Решение: $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{n\text{CH}_3\text{COO}^-}{n\text{CH}_3\text{COOH}}$

$$\lg \frac{n\text{CH}_3\text{COO}^-}{n\text{CH}_3\text{COOH}} = \text{pH} - \text{pK} = 6 - 4,76 = 1,24$$

Если десятичный логарифм отношения количества молей ацетат-ионов к количеству молей уксусной кислоты равен 1,24, то находим антилогарифм.

$$\frac{n\text{CH}_3\text{COO}^-}{n\text{CH}_3\text{COOH}} = 17,38$$

Ответ: на 1 моль CH_3COOH приходится 17,38 моль CH_3COONa .

Задачи для самостоятельного решения

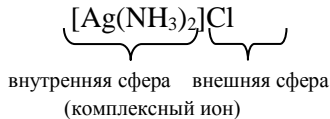
1. Рассчитайте pH 0,01 М водного раствора K_2CrO_4 .
2. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего в 750 мл 5,8 г ацетата натрия CH_3COONa .
3. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего 0,001 М HCl и 0,1 М CH_3COOH .
4. Сколько граммов твердого хлорида аммония NH_4Cl к 1 литру раствора аммиака, чтобы pH полученного раствора составил 4,0.
5. Рассчитайте pH раствора, полученного смешиванием 350 мл 0,1 М раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и 50 мл 0,1 М раствора HCl .

Глава 3

РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Соединения, в состав которых входят комплексные ионы, называются *комплексными*.

Комплексные соединения имеют следующее строение, например:



Ag^+ – комплексообразователь;

NH_3 – лиганд;

2 – координационное число комплексообразователя;

Cl^- – ион внешней сферы.

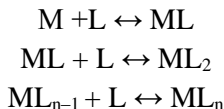
Между комплексообразователем и лигандами реализуется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму, в которой лиганды являются донорами (отдают на связь не поделённые пары электронов), а комплексообразователь – акцептором (предоставляет для связи свободные орбитали).

Комплексообразователями чаще всего являются положительно заряженные ионы металлов. Наиболее характерно комплексообразование для d-элементов. Лигандами могут быть кислотные остатки, нейтральные, либо легко поляризующие молекулы. Если лигандами являются только нейтральные молекулы, то заряд комплексного иона равен заряду комплексообразователя. Заряд любого комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов.

Число связей между лигандами и комплексообразователем определяет координационное число (к.ч.) последнего. Если один лиганд соединен с комплексообразователем одной связью, то координационное число комплексообразователя совпадает с числом лигандов и такие лиганды называются монодентантными.

Образование комплексных соединений можно представить как последовательное замещение молекул растворителя (воды), свя-

занных с ионами металла во внутренней сфере, на молекулы или ионы лиганда.



где M – ион металла (комплексообразователь),
L – лиганды,
n – координационное число.

Такие равновесия образования комплексов называются ступенчатыми и характеризуются термодинамическими ступенчатыми константами устойчивости комплексных соединений. Если ионная сила раствора отлична от нуля, используются реальные константы устойчивости комплексных соединений:

$$\begin{aligned}K_{y1} &= \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \\K_{y2} &= \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]} \\K_{yn} &= \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]}\end{aligned}$$

Зная константы устойчивости комплексных соединений и равновесные концентрации свободного лиганда, можно рассчитать мольную долю (степень образования) иона металла и комплексного соединения в растворе:

$$\chi_i = \frac{[ML_i]}{C_M}$$

где i изменяется от 0 до n.

Диссоциация комплексных соединений

Комплексные соединения диссоциируют по двум ступеням:

1. $[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$, как сильный электролит
2. $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$, как очень слабый электролит.

Процесс образования любого комплексного иона обратим и характеризуется константой нестойкости.

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

Чем меньше величина $K_{\text{нест.}}$, тем прочнее комплекс. Значение $K_{\text{нест.}}$ позволяет вычислять концентрацию иона - комплексообразователя и лигандов.

Можно использовать обратную константе нестойкости величину – константу устойчивости K_y .

$$K_y = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

Чем больше величина константы устойчивости, тем прочнее комплекс.

При протекании конкурирующих реакций с участием иона металла или лиганда устойчивость комплекса характеризуется условными константами устойчивости:

$$K_y' = \frac{[\text{ML}_i]}{C_M' \cdot C_L'}$$

где K_y' – условная константа устойчивости,

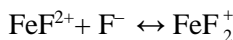
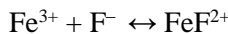
$[\text{ML}_i]$ – комплексный ион,

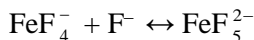
C_M' , C_L' – общие концентрации всех форм металла и лиганда, несвязанные в комплексе ML_i .

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Рассчитайте степень образования комплекса FeF_3 , если известно, что равновесная концентрация фторид – ионов в растворе равна 0,01 М.

Решение: 1. В растворе взаимодействуют ионы Fe^{3+} и F^- с образованием следующих комплексных соединений:





Находим по таблице значения констант устойчивости фторидных комплексов железа:

$$K_{y1} = 1,1 \cdot 10^6$$

$$K_{y2} = 5,5 \cdot 10^{10}$$

$$K_{y3} = 5,5 \cdot 10^{13}$$

$$K_{y4} = 5,5 \cdot 10^{15}$$

$$K_{y5} = 1,26 \cdot 10^{16}$$

2. Определить степень образования комплекса FeF_3

$a_3 =$

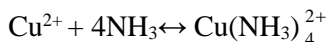
$$\frac{K_{y3} \cdot [F^-]^3}{1 + K_{y1} \cdot [F^-] + K_{y2} \cdot [F^-]^2 + K_{y3} \cdot [F^-]^3 + K_{y4} \cdot [F^-]^4 + K_{y5} \cdot [F^-]^5} =$$

$$\frac{5,5 \cdot 10^{13} \cdot 1 \cdot 10^{-6}}{1 + 1,1 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-2} + 5,5 \cdot 10^{10} \cdot 1 \cdot 10^{-4} + 5,5 \cdot 10^{13} \cdot 1 \cdot 10^{-6} + 5,5 \cdot 10^{15} \cdot 1 \cdot 10^{-8} + 1,26 \cdot 10^{16} \cdot 1 \cdot 10^{-10}} = 0,47$$

Ответ: степень образования комплекса FeF_3 равна 0,47

Задача 2. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе, 1 л которого содержит 0,1 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 2 моль аммиака.

Решение: молекулы аммиака находятся в избытке, поэтому все ионы меди связываются в комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.



$$K_{y4} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4} = 1,1 \cdot 10^{12}$$

Определить концентрацию молекул аммиака

В данных условиях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = C_{\text{Cu}} = 0,1 \text{ М}$, следовательно

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - 4C_{\text{Cu}} = 2 - 4 \cdot 0,1 = 1,6 \text{ М}$$

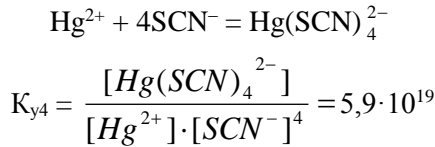
Рассчитать равновесную концентрацию ионов меди

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{C_{\text{Cu}}}{K_{y4} \cdot (C_{\text{NH}_3} - 4C_{\text{Cu}})^4} = \frac{0,1}{1,1 \cdot 10^{12} \cdot 1,6^4} = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ М}$$

Ответ: равновесная концентрация ионов Cu^{2+} в растворе $1,4 \cdot 10^{-14} \text{ М}$

Задача 3. Сколько молей NH_4SCN необходимо ввести в 1 л $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, чтобы снизить концентрацию ионов ртути Hg^{2+} до $1 \cdot 10^{-11} \text{ М}$ за счет образования комплексных ионов $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$. $K_{y4} = 5,9 \cdot 10^{19}$.

Решение: 1. Реакция образования комплекса идет по уравнению:



2. Определить равновесную концентрацию роданид-ионов

$$[\text{SCN}^-] = \sqrt[4]{\frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot K_{y4}}} = \sqrt[4]{\frac{5 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-11} \cdot 5,9 \cdot 10^{19}}} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

3. Определить количество молей NH_4SCN

$$C = [\text{SCN}^-] + 4[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = 5,4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Ответ: $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль NH_4SCN

Задача 4. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса магния с ЭДТА (MgY^{2-}), при pH 5, если константа устойчивости его равна $4,9 \cdot 10^8$. Константы кислотности ЭДТА соответственно равны: $K_{a1} = 1 \cdot 10^{-2}$,

$$K_{a2} = 2,1 \cdot 10^{-3}, K_{a3} = 6,9 \cdot 10^{-7}, K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11}.$$

Решение: 1. Рассчитать мольную долю лиганда при pH 5.

$\chi_L =$

$$\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}}{[H^+]^n + [H^+]^{n-1} \cdot K_{a1} + \dots + [H^+] \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}}$$

$$= 3,5 \cdot 10^{-7}$$

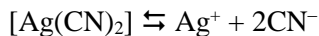
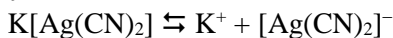
2. Рассчитать условную константу устойчивости MgY^{2-} .

$$K_{y1} = K_y \cdot \chi_L = 4,9 \cdot 10^8 \cdot 3,5 \cdot 10^{-7} = 1,7 \cdot 10^2$$

Ответ: условная константа устойчивости комплекса равна $1,7 \cdot 10^2$

Задача 5. Вычислить концентрацию ионов комплексообразователя и лиганда в 0,005 М растворе $K[Ag(CN)_2]$, если $K_{нест.} = 1,0 \cdot 10^{-21}$.

Решение: 1. Напишем уравнение диссоциации комплекса по первой и второй ступеням.



$$K_{нест.} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

2. В полученном уравнении $K_{нест.}$ примем:

$[Ag^+] = X$, тогда $[CN^-] = 2X$, а $[Ag(CN)_2]^- = 5 \cdot 10^{-3} - X$ (моль/л)

3. Подставим обозначения в выражение $K_{нест.}$:

$$\frac{X(2X)^2}{5 \cdot 10^{-3} - X} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

$$\frac{4X^3}{5 \cdot 10^{-3} - X} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

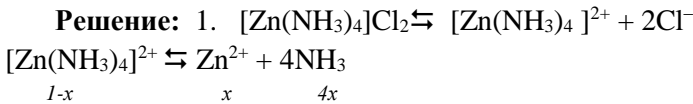
Поскольку величина X в знаменателе по сравнению с концентрацией комплексного иона очень мала, то можно величиной X пренебречь. Тогда получим:

$$X = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-21} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{4}} = 1,08 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л}$$

$$[\text{CN}^-] = 2X = 2 \cdot 1,08 \cdot 10^{-21} = 2,16 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $[\text{Ag}^+] = 1,08 \cdot 10^{-21}$ моль/л; $[\text{CN}^-] = 2,16 \cdot 10^{-21}$ моль/л.

Задача 6. Вычислить концентрацию ионов комплексообразователя и лиганда и определить процент распада комплексного иона в 1 М растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, если $K_{\text{нест.}} = 2,0 \cdot 10^{-9}$.



$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 2,0 \cdot 10^{-9}$$

2. В полученном уравнение $K_{\text{нест.}}$ примем:

$$[\text{Zn}^{2+}] = X, \quad [\text{NH}_3] = 4X, \quad [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 1 - X$$

3. Подставив найденные выражения концентраций в уравнение константы нестойкости, получим:

$$\frac{X(4X)^4}{1 - X} = \frac{256 X^5}{1 - X} = 2,0 \cdot 10^{-9}$$

4. Пренебрегая величиной x в знаменателе, находим:

$$256 X^5 = 2,0 \cdot 10^{-9}$$

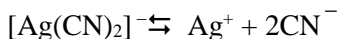
$$X = [\text{Zn}^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-9}}{256}} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{NH}_3] = 4X = 6,0 \cdot 10^{-3} \cdot 4 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Ответ: концентрация ионов Zn^{2+} равна $6,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; концентрация молекул NH_3 равна $2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Задача 7. Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ составляет $1 \cdot 10^{-21}$. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,01 М $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,05 М NaCN в 1 л раствора. Степень диссоциации $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ принять равной 1.

Решение: запишем диссоциацию комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:



$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}$$



Избыточное количество ионов CN^- сильно смещает равновесие диссоциации $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$ влево, поэтому концентрацией ионов CN^- , получающихся в результате диссоциации комплексного иона, можно пренебречь и считать $[\text{CN}^-] = 0,05$ моль/л.

Комплексная соль диссоциирует: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightleftharpoons \text{K}^+ + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

Концентрация комплексного иона: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Зная значение $K_{\text{нест.}}$ и концентрации комплексного иона и ионов CN^- , определяем концентрацию ионов серебра:

$$1 \cdot 10^{-21} = \frac{[\text{Ag}^+](5 \cdot 10^{-2})^2}{1 \cdot 10^{-2}}$$

$$10^{-23} = [\text{Ag}^+] \cdot 25 \cdot 10^{-4};$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,4 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

Ответ: концентрация ионов Ag^+ равна $0,4 \cdot 10^{-20}$ моль/л.

Задача 8. Произойдет ли разрушение комплекса и выпадет ли осадок AgI , если к 0,5 л 0,01 М раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ прилить равный объем 0,01 М раствора KI ?

Решение: 1. При приливании к 0,5 л 0,01 М раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, равного объема 0,01 М раствора KI , общий объем раствора будет равен 1 л, вследствие чего начальные концентрации

реагентов уменьшаются вдвое и будут равны: $C(K[Ag(CN)_2]) = 0,005$ моль/л, $C(KI) = 0,005$ моль/л.

2. В результате ионизации комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$ часть ионов Ag^+ перейдет в раствор. Молярную концентрацию ионов Ag^+ в растворе можно вычислить, исходя из уравнения константы нестойкости:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

Принимая, что $[Ag^+] = X$, $[CN^-] = 2X$, $[Ag(CN)_2]^- = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и, подставляя их в уравнение, $K_{\text{нест.}}$, найдем:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{X(2X)^2}{5 \cdot 10^{-3}} = \frac{4X^3}{5 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

$$X = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-21} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{4}} = 1,08 \cdot 10^{-8}, \text{ моль/л}$$

Концентрация ионов $[I^-]$ по условию задачи равна $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3. Подставляем найденные концентрации ионов $[Ag^+]$ и $[I^-]$ в формулу произведения растворимости AgI , получим:

$$[Ag^+] \cdot [I^-] = 1,08 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} = 5,4 \cdot 10^{-11}, \text{ ПР}_{AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

Следовательно, произведения концентраций ионов серебра и иодида в растворе значительно больше, чем произведения растворимости AgI . Значит, осадок AgI выпадет и комплекс $K[Ag(CN)_2]$ разрушится.

Ответ: осадок AgI выпадет и комплекс $K[Ag(CN)_2]$ разрушится.

Задача 9. Произойдет ли образование осадка $Cu(OH)_2$ при сливании равных объемов 1 М растворов KOH и $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, содержащего избыток 0,5 моль аммиака: $K_{\text{нест.}} [Cu(NH_3)_4]^{+} = 9,93 \cdot 10^{-13}$, $\text{ПР}_{Cu(OH)_2} = 5,6 \cdot 10^{-20}$.

Решение: при сливании равных объемов растворов концентрация каждого из компонентов уменьшится в два раза, то есть станет равной:

$$C([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2) = 0,5 \text{ моль/л}; \quad C(\text{KOH}) = 0,5 \text{ моль/л}; \quad C(\text{NH}_3) = 0,25 \text{ моль/л}.$$

В присутствии избытка аммиака равновесие диссоциации иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ сильно смещено влево. Поэтому концентрацией аммиака, получающегося при диссоциации этого иона, можно пренебречь, а концентрацию NH_3 в растворе можно считать равной 0,25 моль/л. Отсюда

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] (0,25)^4}{0,5} = 9,33 \cdot 10^{-13};$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,5 \cdot 9,33 \cdot 10^{-13}}{0,25} = \frac{0,5 \cdot 9,33 \cdot 10^{-13}}{4 \cdot 10^{-3}} = \frac{4,665 \cdot 10^{-13}}{4 \cdot 10^{-3}} = 1,17 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Так как раствор гидроксида калия – сильный электролит $\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$,

$$\text{то } [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] = 0,5 \text{ моль/л}.$$

$$\begin{aligned} \text{Тогда } [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 &= 1,17 \cdot 10^{-10} \cdot (5 \cdot 10^{-1})^2 = 1,17 \cdot 10^{-10} \cdot 25 \cdot 10^{-2} = \\ &= 29,2 \cdot 10^{-12} = 2,9 \cdot 10^{-11}; \end{aligned}$$

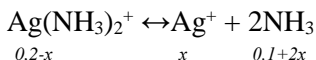
$$\text{то есть } [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 > \text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}.$$

Следовательно, осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется.

Ответ: $[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 > \text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$, осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется

Задача 10. К 40 мл раствора, содержащего 0,2М $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ и 0,1 М NH_3 , добавили 0,3884 г K_2CrO_4 . Образуется ли осадок Ag_2CrO_4 ?

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



Характеризуется константой нестойкости:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{1}{1,7 \cdot 10^7}$$

Обозначим $[Ag^+] = x$; $[Ag(NH_3)_2]^+ = 0,2 - x$; $[NH_3] = 0,1 + 2x$.

Допустим, что $x \ll 0,1$. Тогда, $[Ag(NH_3)_2]^+ = 0,2$; $[NH_3] = 0,1$. После подстановки этих значений в выражение константы получим:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{x(0,1)^2}{0,2} = \frac{1}{1,7 \cdot 10^7}$$

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

Рассчитаем молярную концентрацию K_2CrO_4 в растворе:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{m \cdot 1000}{M(K_2CrO_4) \cdot V} = \frac{0,3884 \cdot 1000}{194,19 \cdot 40} = 0,050 \text{ моль / л}$$

$$M(K_2CrO_4) = 194,19 \text{ моль / л.}$$

В растворе над осадком Ag_2CrO_4 имеет место равновесие:



для которого $PP = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Вычислим ионное произведение (ИП) в полученном растворе:

$$ИП = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (1,2 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 0,05 = 7,2 \cdot 10^{-14}$$

И сравним это значение с PP .

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

Ответ: $7,2 \cdot 10^{-14} < 1,1 \cdot 10^{-12}$, осадок Ag_2CrO_4 не образуется

Задача 11. Вычислить, какой должна быть избыточная концентрация цианида калия KCN в растворе, чтобы при взаимодействии равных объемов $0,2$ М растворов $K[Ag(CN)_2]$ и иодида калия KI осадок AgI не мог образоваться и комплекс $[Ag(CN)_2]$ не разрушился бы.

Решение: 1. При сливании равных объемов $0,2$ М растворов

$K[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ и KI общий объем раствора увеличится вдвое, а концентрации реагентов в растворе уменьшатся в два раза и будут равны 0,1 моль/л.

$$\text{PP}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 1,5 \cdot 10^{-16}.$$

2. Молярная концентрация $[\text{I}^-]$ в растворе по условию задачи равна 0,1 моль/л. Найдем $[\text{Ag}^+]$, отвечающую насыщенному раствору AgI , она равна:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{PP}(\text{AgI})}{[\text{I}^-]} = \frac{1,5 \cdot 10^{-16}}{1 \cdot 10^{-1}} = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$$

3. Напишем уравнение $K_{\text{нест.}} = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, подставив в него найденную концентрацию $[\text{Ag}^+]$ и вычислим какой должна быть концентрация $[\text{CN}^-]$ в растворе:

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$$

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = \frac{1,5 \cdot 10^{-15} \cdot [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

Примем: $[\text{CN}^-] = X$, $[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] = 0,1 - X$

$$\text{Тогда} \quad \frac{1,5 \cdot 10^{-15} \cdot 2(2X)^2}{0,1 - X} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

Пренебрегая величиной X в знаменателе, получаем:

$$4X^2 = \frac{1,0 \cdot 10^{-21} \cdot 10^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-15}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-7}}{1,5}$$

$$\text{Откуда} \quad X^2 = \frac{1,0 \cdot 10^{-7}}{1,5 \cdot 4}, \quad X = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-7}}{1,5 \cdot 4}} = \sqrt{1,67 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

4. Так как при диссоциации $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ получается два иона CN^- , то минимальная концентрация $[\text{KCN}]$ в растворе должна быть равна: $(1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 2) = 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Ответ: концентрация ионов CN^- равна $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте условную константу устойчивости $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ при pH 5,0.
2. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов Co^{2+} в растворе, содержащем 13,58 г/л CoCl_2 и 1,2 М раствора NH_3 , если в растворе образуются комплексные ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{2+}$.
3. Вычислите концентрацию комплексообразователя и лиганда в 0,001 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, если $K_{\text{нест.}} = 9 \cdot 10^{-8}$.
4. Рассчитайте степени образования $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в растворе с равновесной концентрацией аммиака 0,15 М.
5. Сколько молей NaOH необходимо добавить к 1 л 0,032 М раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, чтобы равновесная концентрация ионов Pb^{2+} понизилась до $1,8 \cdot 10^{-5}$ М за счет образования $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$.

Глава 4

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала обратимой полуреакции $\text{Ox} + ne \leftrightarrow \text{Red}$ от активностей окисленной и восстановленной форм и температуры выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^m}{a_{\text{Red}}^k}$$

При подстановке численных значений констант (R и F) и переходе к десятичному логарифму при 25°C уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Величина стандартного потенциала зависит от формы существования компонентов полуреакции. Окисленная и восстановленная формы могут вступать в кислотно-основное взаимодействие, образовывать комплексы или малорастворимые соединения.

Если окисленная форма образует комплекс OxL_m , то выражение константы устойчивости имеет вид $K_y = \frac{a_{OxL_m}}{a_{Ox} \cdot a_{L^m}}$. При условии, что активности всех ионов равны 1 М уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{OxL_m/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} - \frac{0,059}{n} \lg K_{ym}$$

Если в комплексе связана восстановленная форма, то

$$E_{Ox/Redk} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg K_{yk}$$

Если обе формы связаны в комплексы, то

$$E_{OxL_m/Redk} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_{yk}}{K_{ym}}$$

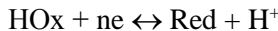
Если окисленная форма образует малорастворимое соединение OxA_m и $a_{Red} = a_A = 1$, то уравнение Нернста имеет вид (ПП – произведение растворимости осадка):

$$E_{OxA_m/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg ПП$$

Если восстановленная форма является малорастворимым веществом, то уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{Ox/RedAk} = E^{\circ}_{Ox/Red} - \frac{0,059}{n} \lg ПП \cdot$$

Если окисленная или восстановленная формы или обе формы одновременно принимают участие в кислотно-основных реакциях, то стандартные потенциалы рассчитывают, используя константы этих реакций.



Уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{HOx/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_{a_{HOx}}}{a_{H^+} \cdot a_{Red}}$$

Направление и глубина протекания окислительно-восстановительной реакций определяется величиной константы

равновесия, которая связана с разностью стандартных потенциалов окислителя и восстановителя соотношением:

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{n \cdot \Delta E^{\circ}}{0,059}$$

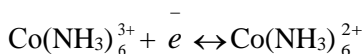
Окислительно-восстановительная реакция может протекать в электрохимической ячейке, состоящей из двух электродов, находящихся в растворе электролита. Разность потенциалов катода (E_K) и анода (E_A) определяет электродвижущую силу (ЭДС) ячейки.

$$\text{ЭДС} = E_K - E_A$$

Если ЭДС ячейки больше нуля, реакция протекает самопроизвольно и электрохимическая ячейка является гальваническим элементом. Если ЭДС меньше нуля, то реакция протекает в ячейке только при подаче энергии от внешнего источника тока. Такая ячейка называется электролитической.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



исходя из величин $E^0_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,81 \text{ В}$;

$$-\lg K_y \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} = 33,66;$$

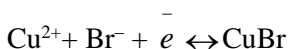
$$-\lg K_y \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} = 4,39.$$

Решение: стандартный потенциал для ионов, связанных в комплексные соединения рассчитывается по формуле:

$$E^0_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = 1,81 + 0,0591 \lg \frac{2,45 \cdot 10^4}{4,57 \cdot 10^{33}} = 0,083 \text{ В}$$

Ответ: $E^0_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = 0,083 \text{ В}$

Задача 2. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



исходя из величин $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 1,53 \text{ В}$, $PP_{CuBr} = 5,25 \cdot 10^{-9}$.

Решение: малорастворимое соединение образует восстановленная форма окислительно-восстановительной пары, значит, расчет стандартного потенциала проводится по формуле:

$$E^0_{Ox/RedAk} = E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} - \lg PP = 1,53 - \lg 5,25 \cdot 10^{-9} = 0,642 \text{ В}$$

Ответ: $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} 0,642 \text{ В}$

Задача 3. Рассчитайте ЭДС электрохимической ячейки
 $Pt | VO^{2+}(0,25M), V^{3+}(0,1M), H^+(0,001M) || Tl^{3+}(0,1M), Tl^+(0,05M) | Pt$
 укажите, является ли она гальваническим элементом.

Решение: на аноде протекает реакция $VO^{2+} + 2H^+ + e^- \leftrightarrow V^{3+} + H_2O$

$$E_A = 0,36 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,25}{0,1} \cdot (0,001)^2 = 0,036 \text{ В}$$

На катоде протекает реакция $Tl^{3+} + 2e^- \leftrightarrow Tl^+$

$$E_K = 1,25 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,05} = 1,26 \text{ В}$$

$$\text{ЭДС} = E_K - E_A = 1,26 - 0,036 = 1,224 \text{ В}$$

ЭДС больше нуля, значит, ячейка является гальваническим элементом.

Ответ: ЭДС равна 1,224 В

Задача 4. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $Cu^{2+} + I^- \leftrightarrow CuI$ в 2 М растворе иодида калия, исходя из величины стандартного окислительно-восстановительного потенциала $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,153 \text{ В}$, $PP_{CuI} = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Решение: 1. Определить формальный потенциал

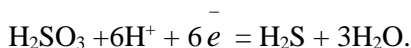
Малорастворимое соединение образует восстановленная форма окислительно-восстановительной пары, значит

$$E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} - 0,059 \cdot \lg PP_{CuI} + 0,059 \cdot \lg C_{KI} = 0,153 - 0,059 \cdot \lg 1,1 \cdot 10^{-12} + 0,059 \cdot \lg 2 = 0,859 \text{ В.}$$

Ответ: $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} 0,859 \text{ В.}$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

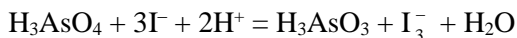


2. Рассчитайте константу устойчивости комплекса $Cd(CN)_4^{2-}$,

если реакция протекает по уравнению $Cd(CN)_4^{2-} + 2e^- = Cd + 4CN^-$.

3. Рассчитайте равновесные концентрации ионов Cd^{2+} и Fe^{2+} после взаимодействия 0,1 М раствора сульфата кадмия с избытком железных опилок.

4. Рассчитайте константу равновесия и направление реакции при pH 5,5 реакции:



5. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента и константу равновесия, протекающей реакции:



РАЗДЕЛ 2 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Глава 5 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Гравиметрия основана на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей выделенных в виде соединений точно известного постоянного состава.

Гравиметрические методы подразделяют на методы выделения, отгонки и осаждения.

Метод выделения – основан на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества в свободном состоянии и точном его взвешивании. Метод применяется для определения золы в растительных и животных объектах.

$$\omega_{\text{зола}} = \frac{m_{\text{осадка}} \cdot 100\%}{m},$$

где m_0 – масса золы, г

m – навеска анализируемого вещества, г

ω – массовая доля золы.

Метод отгонки – определяемый компонент полностью выделяют в виде летучего соединения (газа или пара) действием температуры, кислоты или основания на анализируемое вещество. Этот метод используется для определения первоначальной влажности кормов, кристаллизационной воды в кристаллогидратах.

$$\omega_{\text{после высушивания}} = \frac{m_1 \cdot 100\%}{m},$$

где m_1 – масса образца после высушивания, г

m – масса образца до высушивания, г

$$\omega_{\text{влаги}} = \omega_{\text{до высушивания}} - \omega_{\text{после высушивания}}$$

Метод осаждения – основан на осаждении определяемого компонента в виде трудно растворимого соединения, и по количе-

ству которого определяют содержание элемента в массовых долях от взятой навески.

Расчет результата анализа введут по формуле:

$$\omega(X) = \frac{m_{\text{осадка}} \cdot F \cdot 100\%}{m_{\text{навески}}}$$

Чаще массу определяемого компонента непосредственно не взвешивают, поэтому для пересчета массы осадка в массу определяемого компонента вводят *аналитический множитель* (F).

F– это отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической (весовой) формы осадка с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$F = \frac{a \cdot Ar_{\text{элемента}}}{b \cdot Mr} \quad F = \frac{a \cdot Mr_{\text{в-ва}}}{b \cdot Mr},$$

где а и b – целые числа, на которые надо умножить атомные и молярные массы, чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым;

Ar – относительная атомная масса определяемого элемента;

Mr – относительная молярная масса весовой формы осадка.

Таким образом, аналитический множитель показывает, сколько грамм определяемого вещества содержит 1 г осадка.

Навеску анализируемого вещества рассчитывают исходя из массы осадка, наиболее удобного в работе. Аналитической практикой установлено, что наиболее удобны в работе кристаллические осадки с массой 0,5 г. Масса аморфных осадков колеблется от 0,1 до 0,3 г. Учитывая эти нормы осадков и зная приблизительное содержание определяемого элемента в веществе, вычисляют необходимую величину навески.

Расчет можно производить как по уравнению реакции, так и по формулам.

Для кристаллических осадков:

$$m(\text{навески}) = \frac{a \cdot M(B) \cdot 0,5}{b \cdot M(BФ)};$$

Для аморфных осадков:

$$m(\text{навески}) = \frac{a \cdot M(B) \cdot 0,1}{b \cdot M(B\Phi)};$$

где a, b – коэффициенты в уравнении реакции;

$M(B)$ – молярная масса анализируемого вещества;

$M(B\Phi)$ – молярная масса весомой формы осадка.

Объем осадителя рассчитывают по уравнению реакции исходя из массы навески. При этом учитывают, что одним из условий осаждения кристаллических осадков является полнота осаждения иона из раствора. Аналитической практикой установлено, что для этой цели необходимо брать полуторное количество осадителя. Расчет объема осадителя ведут по формуле и по уравнению реакции. Если концентрация осадителя выражена в процентах, то используют формулу:

$$V = \frac{1,5 \cdot a \cdot M_{\text{осадителя}} \cdot m \cdot 100}{b \cdot M_{\text{осадка}} \cdot \rho \cdot \omega}$$

где a, b – коэффициенты в уравнении реакции;

M – молярная масса осадителя и осадка, г/моль;

m – навеска, г

ρ – плотность, г/см³

ω – массовая доля вещества, %.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

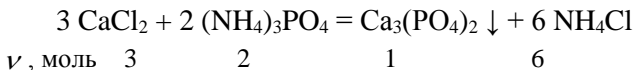
1. Расчет массы навески анализируемого вещества

Задача 1. Вычислить оптимальную навеску хлорида кальция (CaCl_2) для определения содержания в ней кальция учитывая, что осаждаемая форма осадка имеет формулу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, осадок кристаллический.

Осадок $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, кристаллический норма кристаллического осадка 0,5 г.

Решение: 1 способ:

1. Запишем уравнение реакции осаждения катиона Ca^{2+} осадителем:



Из уравнения видно, что для образования 1 моля осадка $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ требуется 3 моля CaCl_2 .

$M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310,12$ г/моль; $M(\text{CaCl}_2) = 119,98$ г/моль.

2. Рассчитаем количество $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:

$$\nu(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{0,5}{310,12} = 0,00161 \text{ моль.}$$

3. Рассчитаем массу CaCl_2

$$m(\text{CaCl}_2) = 0,00161 \cdot 119,98 \cdot 3 = 0,580 \text{ г}$$

Ответ: для анализа следует взять примерно 0,6 г CaCl_2 .

2 способ:

Для расчета используем формулу:

$$m(\text{навески}) = \frac{a \cdot M(B) \cdot 0,5}{b \cdot M(BФ)}$$

Подставляем в формулу соответствующие данные:

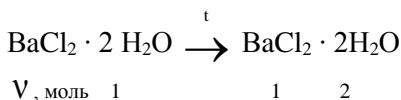
$a=3$, т.к. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

$$m(\text{CaCl}_2) = \frac{3 \cdot 119,98 \cdot 0,5}{310,12} = 0,58 \text{ г.}$$

Ответ: масса навески 0,58 г.

Задача 2. Какую навеску необходимо взять для анализа на содержание кристаллизационной воды в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

Решение: запишем уравнение реакции термического разложения хлорида бария:



Из уравнения видно, что из 1 моля кристаллогидрата образуется 2 моля воды.

$M(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 244,31 \text{ г/моль}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$.

Используя формулу расчета для аморфных осадков, вычисляем величину навески:

$$m(\text{навески}) = \frac{a \cdot M(B) \cdot 0,1}{b \cdot M(B\Phi)};$$

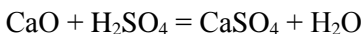
$$m(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = \frac{244,31 \cdot 0,1}{2 \cdot 18} = 0,68 \text{ г}$$

Ответ: масса навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ равна 0,68 г

2. Расчет объема осадителя

Задача 3. Какой объем 26% серной кислоты (H_2SO_4) ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$), полученный в избытке потребуется, чтобы растворить 2 г CaO ?

Решение: 1. Составим уравнение реакции, по которому находим коэффициенты осадителя и осадка



$$V, \text{ моль} \quad \quad \quad 1 \quad 1 \quad \quad 1 \quad 1$$

2. Для расчета объема осадителя воспользуемся формулой

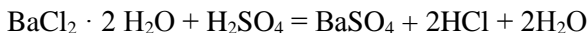
$$V = \frac{1,5 \cdot a \cdot M_{\text{осадителя}} \cdot m \cdot 100}{b \cdot M_{\text{осадка}} \cdot \rho \cdot \omega}$$

$$V = \frac{1,5 \cdot 98 \cdot 2 \cdot 100}{136 \cdot 1,19 \cdot 26} = 6,99 \text{ мл} \sim 7 \text{ мл}$$

Ответ: объем серной кислоты 7 мл.

Задача 4. Рассчитайте объем 2Н раствора H_2SO_4 необходимый для осаждения бария из 0,52 г хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Решение: 1. Составим уравнение реакции:



$$V, \text{ моль} \quad \quad \quad 1 \quad \quad \quad 1$$

2. Находим число моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ содержащихся в навеске 0,52 г.

$$v(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{0,52}{244,31} = 0,00214 \text{ моль}$$

3. Из уравнения реакции видно, что на 1 моль хлорида бария затрачено 1 моль серной кислоты, следовательно, 0,00214 моль навески хлорида бария вступит во взаимодействие с 0,00214 моль серной кислоты находим массу серной кислоты:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = v \cdot M = 0,00214 \cdot 98 = 0,20972 \text{ г.}$$

4. Для осаждения используем 2Н раствор H_2SO_4 .

$$C\left(\frac{1}{z} x\right) = \frac{m(x)}{v \cdot M_{\text{э}}(x)}; \text{ отсюда}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)};$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,20972}{2 \cdot 49} = 0,00214 \text{ л или } 2,14 \text{ мл}$$

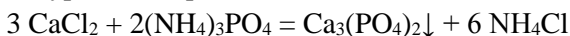
Для полного осаждения определенного элемента необходимо брать осадитель в полуторакратном избытке:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,14 \cdot 1,5 = 3,21 \text{ мл}$$

Ответ: объем осадителя 2Н раствора H_2SO_4 3,21 мл.

Задача 5. Вычислить, сколько мл 0,5 Н раствора $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ необходимо взять для полного осаждения кальция из навески CaCl_2 , равной 0,5368 г.

Решение: уравнение реакции осаждения Ca^{2+} :

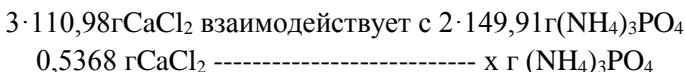


v , моль 3 2 1 6

1. Определим массу $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, необходимую для осаждения Ca^{2+} из 0,5368 г CaCl_2 .

Из уравнения реакции видно, что для осаждения 3 молей CaCl_2 требуется 2 моля $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Составим пропорцию:



отсюда

$$x = \frac{2 \cdot 149,91 \cdot 0,5368}{3 \cdot 110,98} = 0,4807 \text{ г}$$

2. Рассчитаем объем 0,5 Н раствора $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, содержащий 0,4807 г этой соли:

$$V(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 = \frac{m(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 1000}{C\left(\frac{1}{3}(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4\right) \cdot M_{\text{э}}(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4};$$

$$V(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 = \frac{0,4807 \cdot 1000}{0,5 \cdot 49,97} = 19,35 \text{ мл}$$

С учетом полуторократного избытка объем осадителя будет равен: $19,35 \cdot 1,5 = 29,02 \text{ мл}$.

Ответ: объем осадителя $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 29 мл.

3. Вычисление гравиметрического фактора (фактора пересчета, аналитического множителя)

Задача 6. Вычислить аналитический множитель для определения бария в виде осадка BaSO_4 .

Решение:

$$F_{\text{Ba}/\text{BaSO}_4} = \frac{Ar(\text{Ba})}{Mr(\text{BaSO}_4)} = \frac{137,40}{233,40} = 0,5887$$

Ответ: аналитический множитель 0,5887

Задача 7. Для определяемого вещества Fe рассчитать фактор пересчета, если весовая форма Fe_2O_3 .

$$\text{Решение: } F_{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2Ar(\text{Fe})}{Mr(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,85}{160} = 0,694$$

Ответ: аналитический множитель 0,694

**4. Вычисление массовой доли (%) элемента
в навеске анализируемого вещества
по массе гравиметрической формы осадка**

Задача 8. Вычислить массовую долю кальция, если из навески 0,9855 г мрамора получено 0,9825 г осадка CaSO_4 .

Решение:

$$\omega \% (\text{Ca}) = \frac{m(\text{CaSO}_4) \cdot F \cdot 100\%}{m(\text{CaCO}_3)}$$

$$F_{\text{Ca}/\text{CaCO}_3} = \frac{40}{136} = 0,29$$

$$\omega \% (\text{Ca}) = \frac{0,9825 \cdot 0,29 \cdot 100\%}{0,9855} = 28,91\%.$$

Ответ: массовая доля кальция 28,91%.

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать навеску $\text{Ba}(\text{OH})_2$, необходимую для определения в виде BaO ?

2. Вычислить аналитический множитель (F) для Ca, если гравиметрическая форма осадка CaSO_4 .

3. Вычислить аналитический множитель для определения Fe, если гравиметрическая форма осадка имеет форму Fe_2O_3 .

4. Какой объем 10% H_2SO_4 ($\rho = 1,07$ г/мл) пойдет на растворение 0,7 г MgCO_3 ?

5. Вычислить процентное содержание серы, если из навески пирита массой 0,6340 г после обработки получено 0,4524 г прокаленного осадка BaSO_4 .

Глава 6

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Титрование – это процесс прибавления небольшими порциями стандартного раствора реагента (титранта) к анализируемому раствору до того момента, пока определяемое вещество не вступит во взаимодействие с титрантом в эквивалентных количествах.

Эквивалент кислоты или основания – это условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции высвобождает один ион водорода: или соединяется с ним, или каким-либо образом эквивалента ему.

Эквивалент окисляющегося или восстанавливающегося вещества – это условная частица вещества, которая в данной единичной реакции может присоединять или отдавать один электрон или быть каким-либо образом эквивалентной электрону. В реакциях комплексообразования пользуются только молярными массами.

В основе вычислений лежит *закон эквивалентов*: вещества реагируют друг с другом всегда в эквивалентных количествах. Поэтому в расчетах используют растворы с молярной концентрации эквивалентов.

Молярную концентрацию эквивалента ($C(\frac{1}{z}x)$) рассчитывают по формуле

$$C\left(\frac{1}{z}x\right) = C\left(\frac{1}{z}x\right) = \frac{m(x)}{M_{\text{э}}(x) \cdot V},$$

где объем раствора измеряют в литрах.

Молярную массу эквивалента (Мэ) рассчитывают по формуле:

$$M_{\text{э}} = M \cdot f_{\text{экр}};$$

где M – молярная масса вещества;

$f_{\text{экр}}$ – фактор эквивалентности.

Титр стандартных растворов (Т) вычисляют делением навески исходного вещества на объем полученного раствора. Он

показывает количество грамм вещества, содержащегося в 1 мл приготовленного раствора.

$$T = \frac{m(\text{навески})}{V(\text{колбы})}; \quad (\text{г/мл})$$

Между титром и молярной концентрацией эквивалента существует взаимосвязь:

$$T = \frac{C(\frac{1}{z}x) \cdot M_{\text{Э}}}{1000}; \quad (\text{г/мл}) \qquad C(\frac{1}{z}x) = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{Э}}}; \quad (\text{моль/л})$$

Титр рабочего раствора по определяемому веществу - это количество вещества, которое реагирует с 1 мл рабочего раствора.

$$T_{X/Y} = \frac{C(\frac{1}{z}X) \cdot M_{\text{Э}}(Y)}{1000}$$

где $T_{X/Y}$ – Титр рабочего раствора/по определяемому веществу;

X – рабочий раствор;

Y – определяемое вещество;

$C(\frac{1}{z}X)$ – молярная концентрация эквивалента вещества рабочего раствора, моль/л;

$M_{\text{Э}}(Y)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль.

Соответственно и количества вещества можно рассчитать:

$m = T_{\text{рабочего р-ра}} / \text{по опред. веществу} \cdot V_{\text{рабочего р-ра}}$.

Вычисление результатов титриметрических определений основано на правиле: произведение молярной концентрации эквивалента на объем раствора есть величина постоянная для обоих реагирующих веществ:

$$C(\frac{1}{z}X)_1 \cdot V_1 = C(\frac{1}{z}X)_2 \cdot V_2,$$

где $C(\frac{1}{z}X)$ – молярные концентрации эквивалентов растворов;

V_1, V_2 – объемы растворов.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

1. Вычисление навески вещества, необходимое для приготовления стандартного раствора

Задача 1. Вычислить навеску, необходимую для приготовления 200 мл щавелевой кислоты с концентрацией молярного эквивалента 0,1 моль/л (0,1н).

Решение:

Исходя из формулы $C(\frac{1}{z} x) = \frac{m(x)}{M_{\text{Э}}(x) \cdot V_{\text{р-ра}}}$ выводим расчет

массы вещества: $m(x) = M_{\text{Э}}(x) \cdot V_{\text{р-ра}}$.

Рассчитываем эквивалентную массу щавелевой кислоты:

$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot f_{\text{экв}} = 126 \cdot \frac{1}{2} = 63 \text{ г/моль}$$

$$m\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = 0,1 \cdot 63 \cdot 0,2 = 1,26 \text{ г}$$

Ответ: масса $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1,26 г

2. Вычисление объема раствора

Задача 2. Рассчитать объем хлороводородной кислоты (HCl), необходимый для приготовления 250 мл 0,1 Н раствора исходя из 24% HCl равна 1,12 г/см³.

Решение:

1. Рассчитываем количество чистой HCl, необходимого для приготовления 250 мл 0,1 Н раствора по формуле:

$$m(\text{HCl}) = C\left(\frac{1}{1} \text{HCl}\right) \cdot M_{\text{Э}} \cdot V(\text{л});$$

$$m(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 0,25 = 0,9125 \text{ г}$$

2. Рассчитываем массу 24 % HCl необходимого для приготовления данного раствора по формуле:

$$m(\text{p-ра}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100\%}{\omega(\text{HCl})};$$

$$m(\text{p-ра}) = \frac{0,9125 \cdot 100\%}{24} = 3,80 \text{ г}$$

3. Вычисляем объем раствора HCl по формуле:

$$V(\text{p-ра HCl}) = \frac{m(\text{p-ра HCl})}{\rho(\text{HCl})};$$

$$V(\text{p-ра HCl}) = \frac{3,80}{1,12} = 3,395 \text{ мл}$$

Ответ: для приготовления 250 мл 0,1N HCl требуется 3,4 мл 24 % раствора HCl.

3. Вычисление титра и молярной концентрации эквивалента приготовленного стандартного раствора

Задача 3. Чему равен титр и молярная концентрация эквивалента полученного раствора, если навеска Na_2CO_3 (х.ч.) 1,3540 г растворена в мерной колбе на 250 мл?

Решение: 1. Рассчитываем титр приготовленного раствора

$$T = \frac{m}{V};$$

$$T = \frac{1,3540}{250} = 0,005416 \text{ г/мл}$$

2. Молярную концентрацию эквивалента рассчитываем по формуле:

$$C\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{Э}}};$$

отсюда
$$C\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{0,005416 \cdot 1000}{53} = 0,1022 \text{ моль/л}$$

Ответ: Титр раствора равен 0,005416 г/мл. Молярная концентрация эквивалента Na_2CO_3 равна 0,1022 моль/л

4. Расчет с титром по определяемому компоненту

Задача 4. Рассчитать $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-}$, если $C(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3)$ равен 0,120

Н. Сколько хлора содержит раствор, если на его титрование затрачено 25 мл раствора нитрата серебра?

Решение: 1. Титр вещества по определяемому компоненту вычисляют по формуле:

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = \frac{C(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3) \cdot M_{\text{э}}(\text{Cl}^-)}{1000};$$

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = \frac{0,12 \cdot 35,46}{1000} = 0,004255 \text{ г/мл}$$

$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-}$ показывает сколько граммов иона хлора осаждается в 1 мл раствора нитрата серебра. Если на титрование израсходовано 25 мл этого раствора, то титруемый раствор содержит хлор.

$$m(\text{Cl}^-) = T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{AgNO}_3};$$

$$m(\text{Cl}^-) = 0,004255 \cdot 25 = 0,10638 \text{ г}$$

Ответ: $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = 0,004255 \text{ г/мл}$; $m(\text{Cl}^-) = 0,10638 \text{ г}$

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите навеску NaOH для приготовления 0,02 Н раствора.

2. Какой объем 32% раствора соляной кислоты плотностью 1,1594 г/мл необходим для приготовления 3 л 0,1 Н раствора?

3. Рассчитайте титр и молярную концентрацию эквивалента буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, если в колбе емкостью 250 мл растворили 1,5 г соли.

4. Титр раствора KMnO_4 равен 0,00257 г/мл. Определите $T_{\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4}$.

5. На титрование раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовано 20 мл раствора KMnO_4 , $T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ равен 0,00335 г/мл. Определите массу безводной кислоты в растворе.

6.1 Способы титрования

Прямое титрование это непосредственное титрование подходящим титрантом раствора, содержащего определяемый компонент. Применимо при выполнении следующих требований: реакция титрования стехиометрична, протекает количественно и быстро, точка эквивалентности легко фиксируется. Прямое титрование проводят двумя способами: методом пипетирования и методом отдельных навесок.

В *методе пипетирования* массу определяемого вещества вычисляют по формуле:

$$m_B = \frac{C_T \cdot V_T \cdot V_0 \cdot M_3}{V_X},$$

где C_T – молярная концентрация титранта, моль/л;

V_T – средний объем раствора титранта на титрование, мл;

V_0 – исходный объем анализируемого раствора, мл;

M_3 – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;

V_X – объем аликвоты, мл.

В *методе отдельных навесок* массовую долю определяемого вещества вычисляют по формуле:

$$\omega_B = \frac{1}{n} \left(\frac{C_T \cdot V_{T1}}{m_1} + \frac{C_T \cdot V_{T2}}{m_2} + \dots \right) \cdot M_3 \cdot 100,$$

где C_T – молярная концентрация титранта, моль/л;

V_T – объем раствора титранта на титрование, мл;

M_3 – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;

m_1, m_2 – масса навески, г;

n – число навесок.

При *обратном титровании* к анализируемой пробе вещества добавляется избыток стандартного раствора и оттитровывается не

прореагировавший остаток другим стандартным раствором (титруют обратно).

В методе пипетирования массу определяемого вещества вычисляют по формуле:

$$m_B = \frac{1}{V_x} (C_{T1} \cdot V_{T1} - C_{T2} \cdot V_{T2}) V_o \cdot M_B,$$

где C_{T1} , C_{T2} – молярные концентрации титрантов, моль/л;

V_{T1} – объем титранта, мл;

V_{T2} – средний объем раствора титранта на титрование, мл;

V_o – исходный объем анализируемого раствора, мл;

M_B – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль

В методе отдельных навесок массовую долю определяемого вещества вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{(C_{T1} V_{T1} - C_{C2} \cdot V_{T2}) \cdot M_{\text{Э}}}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100,$$

где C_{T1} , C_{T2} – молярные концентрации титрантов, моль/л;

V_{T1} , V_{T2} – объемы растворов титрантов, мл;

$M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;

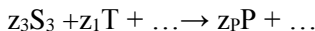
$m_{\text{пробы}}$ – масса пробы, г

При *титровании по замещению* анализируемое вещество избытком реагирующего с ним вещества переводят в другое соединение, которое титруется стандартным раствором. Если замещение происходит в одну стадию, то массу определяемого вещества и массовую долю рассчитывают по формулам, применяемым в расчетах для прямого титрования. Иногда в процессе анализа необходимо двойное или тройное замещение.

Например:



Третий заместитель титруют титрантом Т:



Массу определяемого вещества определяют по формуле:

$$m_B = C_T \cdot V_T \cdot \frac{z_3}{z_T} \cdot \frac{z_2}{z_3} \cdot \frac{z_1}{z_2} \cdot \frac{z_B}{z_1} \cdot M_B$$

Массовую долю вещества по формуле:

$$\omega_B = \frac{C_T \cdot V_T}{m_{\text{пробы}}} \cdot \frac{z_3}{z_T} \cdot \frac{z_2}{z_3} \cdot \frac{z_1}{z_2} \cdot \frac{z_B}{z_1} \cdot M_A \cdot 100$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

1. Прямое титрование

Задача 1. Рассчитайте массу NaCl в рассоле, если на титрование 30 мл раствора израсходовано 15,6 мл 0,100 М раствора AgNO₃.

Решение: массу соли определить по формуле

$$m_B = \frac{C_T \cdot V_T \cdot M}{V_X}$$

$$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}$$

$$m_B = \frac{0,1 \cdot 15,6 \cdot 58,5}{30} = 3,042 \text{ г}$$

Ответ: масса NaCl 3,042 г.

2. Обратное титрование

Задача 2. Навеску стали, массой 1 г растворили в кислоте. Содержащийся в стали хром окислили до Cr₂O₇²⁻ и к полученному раствору добавили 15 мл 0,25 М раствора соли Мора. Избыток соли Мора оттитровали 25,5 мл 0,1 М (1/5 KMnO₄) раствора перманганата калия. Рассчитайте массовую долю хрома в стали.

Решение: M(Cr) = 52 г/моль. Мэ(1/3 Cr) = 52/3 = 17,33 г/моль.

Рассчитать массовую долю хрома по формуле

$$\varpi = \frac{(C_{T1}V_{T1} - C_{C2} \cdot V_{T2}) \cdot MЭ}{m_{пробы}} \cdot 100$$

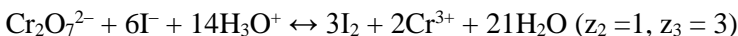
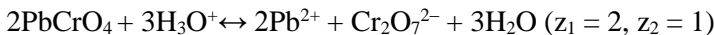
$$\omega = \frac{(0,2500 \cdot 15,00 - 0,100 \cdot 25,50) \cdot 17,33 \cdot 100}{1,00} = 2\%$$

Ответ: массовая доля хрома в стали 2%

3. Заместительное титрование

Задача 3. Навеску сплава, содержащего свинец, массой 0,3526 г растворили в азотной кислоте. Свинец осаждали в виде хромата. Осадок отфильтровали, отмыли от избытка хромата и растворили в соляной кислоте. В растворе хромат-ионы определяют йодометрически. На титрование выделившегося йода израсходовано 25,85 мл 0,0500 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте массовую долю свинца в сплаве.

Решение: Уравнения реакций:



$$\varpi_B = \frac{C_T \cdot V_T}{m_{пробы}} \cdot \frac{z_3}{z_T} \cdot \frac{z_2}{z_3} \cdot \frac{z_1}{z_2} \cdot \frac{z_B}{z_1} M \cdot 100 =$$

$$\frac{0,0500 \cdot 25,85}{0,3526} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{2}{1} \cdot \frac{1}{1} \cdot 207 \cdot 100 = 25,32\%$$

Ответ: массовая доля свинца в сплаве 25,32%

Задачи для самостоятельного решения

1. На титрование 20 мл 0,015 Н раствора NaOH затрачено 45 мл раствора HCl . Определите молярную концентрацию эквивалента соляной кислоты.

2. На титрование 15,0 мл раствора аммиака затрачено 12,59 мл раствора HCl с титром 0,002254 г/мл. Определите массу NH₃ в 500 мл этого раствора.

3. В приборе для отгонки аммиака раствор (NH₄)₂SO₄ обработан при нагревании раствором NaOH. Выделившийся аммиак поглощен 25,0 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,2 Н. Полученный раствор оттитрован 10,5 мл 0,15 Н раствора NaOH. Вычислите массу сульфата аммония в анализируемом растворе.

4. В техническом этиловом спирте содержание кислот в пересчете на уксусную кислоту 0,005 г/л. Какой объем спирта необходим для определения кислот, чтобы на титрование было израсходовано 4 мл 0,01 Н NaOH?

5. Рассчитайте навеску нашатыря NH₄Cl с массовой долей аммиака 30% по массе, если после добавления 25 мл 0,1 Н раствора NaOH и нагревания до полного удаления NH₃ избыток щелочи оттитрован 12,5 мл 0,1 Н раствора HCl.

6.2 Кислотно-основное титрование

В основе метода лежит реакция нейтрализации в водных растворах



Индикаторной ошибкой титрования называют погрешность, которая вызывается несовпадением показателя титрования, используемого индикатора с величиной рН в точке эквивалента. Погрешность титрования вызывается тем, что анализируемый раствор или немного не дотитровывают или перетитровывают. Поэтому после окончания титрования смесь содержит свободные ионы H⁺ или OH⁻. Различают следующие типы индикаторных ошибок: водородную (H⁺), гидроксильную (OH⁻), кислотную (HAn), основную (MeOH). Ошибка должна находиться в пределах ± 0,2%.

Водородная ошибка титрования обусловлена наличием в растворе избытка ионов водорода. Рассчитывают ее по формуле:

$$H^+ \% = \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100\%}{C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot V_1};$$

где pT – показатель титрования индикатора;

$C\left(\frac{1}{z}x\right)$ – нормальность раствора титранта сильной кислоты,

моль/л;

V_1 – объем в мл сильной кислоты, пошедшей на титрование, мл;

V_2 – общий объем раствора в конце титрования, мл.

Гидроксильная ошибка титрования по окончании титрования содержит свободные ионы гидроксила OH^- . Вычисляют по формуле:

$$[OH^-] \% = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2 \cdot 100\%}{C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot V_1};$$

где $10^{-(14-pT)}$ – концентрация ионов гидроксила $[OH^-]$ в конце титрования;

$C\left(\frac{1}{z}x\right)$ – нормальность раствора титранта моль/л;

V_1 – объем титранта, пошедшего на титрование, мл;

V_2 – общий объем раствора в конце титрования, мл.

Кислотная ошибка титрования (HAn) – вызвана наличием недиссоциированных молекул слабой кислоты в конце титрования. Мерой кислотной ошибки титрования является отношение концентраций не оттитрованной части кислоты к оттитрованной:

$$HAn - \text{ошибка} = \frac{[HAn]}{[An^-]} = \frac{-10^{-pT}}{-10^{-pK}} = 10^{pK-pT};$$

где pK – силовой показатель кислоты;

$[HAn]$ – равновесная концентрация не оттитрованной кислоты, моль/л;

$[An]$ – равновесная концентрация оттитрованной кислоты, моль/л.

Титрование будет точным при условии HAn ошибка равной или меньше 0,001.

Щелочная (основная) ошибка титрования ($MeOH$) вызвана наличием недиссоциированных молекул слабого основания в конце титрования и рассчитывается как отношение не оттитрованного основания к оттитрованному основанию по формуле:

$$\text{MeOH ошибка} = \frac{[MeOH]}{[OH^-]} = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK_o}} = 10^{pK_o+pT-14}$$

где pK_o – силовой показатель основания;

$[MeOH]$ – равновесная концентрация не оттитрованного основания, моль/л;

$[OH^-]$ – равновесная концентрация оттитрованного основания, моль/л.

Титрование будет точным при условии $MeOH$ ошибка равной или меньше 0,001.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

1. Вычисления концентраций растворов и массы вещества, содержащего в растворе по результатам титрования

Задача 1. Определить титр приготовленного раствора серной кислоты, если на титрование 10 мл этого раствора израсходовано 9,4 мл 0,1N раствора карбоната натрия.

Решение: в основе данных вычислений используем формулу:

$$C\left(\frac{1}{z}x\right)_1 \cdot V_1 = C\left(\frac{1}{z}x\right)_2 \cdot V_2;$$

Для нашей задачи можно записать:

$$C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = C\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3);$$

$$C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)};$$

$$C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{0,10 \cdot 9,40}{10,0} = 0,094 \text{ моль/л}$$

Титр раствора H_2SO_4 рассчитываем по формуле:

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000};$$

$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49 \text{ г/моль}$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,094 \cdot 49}{1000} = 0,004608 \text{ г/мл}$$

Ответ: $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004608 \text{ г/мл}$

Задача 2. Вычислить, сколько граммов NaOH содержится в 0,5 л раствора, если на титрование 10,0 мл этого раствора израсходовано 8,20 мл раствора H_2SO_4 , титр которого равен 0,04407 г/мл.

Решение: 1. Вычислим молярную концентрацию эквивалента H_2SO_4 по его титру по формуле:

$$C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)};$$

$$C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{0,04407 \cdot 1000}{49,0} = 0,8994 \text{ моль/л}$$

2. Из соотношения $C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = C\left(\frac{1}{1} \text{NaOH}\right) \cdot V(\text{NaOH})$;

находим концентрацию раствора NaOH :

$$C\left(\frac{1}{1}\text{NaOH}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{NaOH})};$$

$$C\left(\frac{1}{1}\text{NaOH}\right) = \frac{0,8994 \cdot 8,20}{10,0} = 0,8005 \text{ моль/л}$$

3. Рассчитаем титр NaOH по формуле:

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C\left(\frac{1}{1}\text{NaOH}\right) \cdot M_{\text{э}}(\text{NaOH})}{1000};$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{0,8005 \cdot 40}{1000} = 0,03202 \text{ г/мл}$$

4. Массу NaOH в 0,5 л раствора находим по формуле:

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH}) \cdot V;$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,03202 \cdot 50 = 16,01 \text{ г}$$

Массу NaOH можно рассчитать по формуле:

$$m(\text{NaOH}) = C\left(\frac{1}{1}\text{NaOH}\right) \cdot M_{\text{э}}(\text{NaOH}) \cdot V;$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,8005 \cdot 40 \cdot 0,5 = 16,01 \text{ г}$$

Ответ: масса NaOH равна 16,01 г.

2. Определение реакции среды раствора, полученного в результате титрования

Задача 3. Какую реакцию среды будет иметь раствор, если к 30 мл 0,3Н раствора HCl прилили 40 мл 0,2Н раствора NaOH?

Решение:

1 способ:

Рассчитать какое вещество в смеси находится в избытке. Для этого можно воспользоваться формулами:

$$m = T \cdot V; \quad T = \frac{C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot M_{\text{э}}}{1000};$$

Для раствора HCl: $M_{\text{э}}(\text{HCl}) = \frac{1}{z} M(\text{HCl}) = \frac{1}{1} \cdot 36,5 = 36,5 \text{ г/моль}$

$$T(\text{HCl}) = \frac{0,3 \cdot 36,5}{1000} = 0,01095 \text{ г/мл}$$

$$m(\text{HCl}) = 0,0109 \cdot 30 = 0,3285 \text{ г}$$

Для раствора NaOH: $M_{\text{э}}(\text{NaOH}) = \frac{1}{z} M(\text{NaOH}) = \frac{1}{1} \cdot 40 = 40 \text{ г/моль}$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{0,2 \cdot 40}{1000} = 0,008 \text{ г/мл}$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,008 \cdot 50 = 0,40 \text{ г}$$

В избытке находится NaOH, следовательно, реакция среды щелочная, $\text{pH} > 7$.

2 способ:

Принять за “х” один из объемов реактива, пошедшего на титрование, например NaOH.

$$C\left(\frac{1}{1} \text{HCl}\right) \cdot V(\text{HCl}) = C\left(\frac{1}{1} \text{NaOH}\right) \cdot V(\text{NaOH});$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{C\left(\frac{1}{1} \text{HCl}\right) \cdot V(\text{HCl})}{C\left(\frac{1}{1} \text{NaOH}\right)};$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{0,3 \cdot 30}{0,2} = 45 \text{ мл}$$

Таким образом, на нейтрализацию 30 мл 0,3Н HCl необходимо затратить 45 мл 0,2 Н NaOH, а в растворе находится 50 мл NaOH. Следовательно, щелочь находится в избытке $\text{pH} > 7$.

Ответ: щелочная среда

3. Вычисление индикаторной ошибки титрования

Задача 4. Вычислить индикаторную ошибку, если титровать 0,12 Н HCl 0,12 Н NaOH с метиловым оранжевым ($\text{pT} = 4$).

Решение: 1. Точка эквивалентности при титровании хлороводородной соляной кислоты гидроксидом натрия достигается при $\text{pH} = 7$, а титрование заканчивается при $\text{pH} = 4$ (pT метилоранжа

4,0). Следовательно, раствор по окончании титрования будет содержать избыток ионов H^+ , что и вызывает H^+ индикаторную ошибку.

2. Так как молярные концентрации эквивалентов обоих растворов одинаковы, то на реакцию затрачивается, равные объемы кислоты и щелочи. Объем в конце титрования увеличивается в два раза и будет равен $2V$.

3. Расчет водородной ошибки ведем по формуле:

$$[H^+]\% = \frac{10^{-4} \cdot 2V \cdot 100\%}{10^{-1} \cdot V} = 0,2\%$$

Вывод: Знак (-) показывает, что анализируемый раствор не дотитрован. Величина 0,2% говорит о том, что погрешность не выходит за допустимые пределы. Следовательно, индикатор метилоранж можно использовать при титровании сильной кислоты щелочью.

Ответ: индикаторная ошибка 0,2%

Задача 5. При титровании 0,1 Н раствора HCl 0,1 Н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина ($pT = 9$) титрование заканчивается при $pH = 9$. Вычислить индикаторную ошибку титрования.

Решение: 1. Точка эквивалентности при нейтрализации сильной кислоты щелочью устанавливается при $pH = 7$. При титровании щелочью в присутствии индикатора фенолфталеина ($pT = 9$) раствор будет содержать некоторый избыток NaOH, что приводит к гидроксильной ошибке.

Как и в первом случае, объем в конце титрования увеличивается в два раза.

Для расчета индикаторной ошибки используем формулу:

$$[OH^-]\% = \frac{10^{-(14-9)} \cdot 2V \cdot 100\%}{10^{-1} \cdot V} = 0,02\%$$

Вывод: Знак (+) показывает, что анализируемый раствор перетитрован. Величина 0,02% говорит о том, что погрешность не вы-

ходит за допустимые пределы. Следовательно, индикатор фенолфталеин можно использовать при данном титровании.

Ответ: индикаторная ошибка 0,02%

Задача 6. Вычислить ошибку титрования 0,1 Н раствора CH_3COOH ($\text{pK} = 4,76$) 0,1 Н раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым ($\text{pT} = 4$).

Решение:

1. Вычислить кислотную ошибку титрования по формуле:

$$\text{HAn} = 10^{\text{pK} - \text{pT}}; \quad \text{HAn} = 10^{4,76 - 4} = 10^{0,76} \lg 10^{0,76} = 0,76$$

Учитывая, что в конце титрования объем раствора увеличивается в два раза, а концентрация соответственно уменьшается.

2. Вычислить pH раствора в точке эквивалентности по формуле:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кислоты}} + \frac{1}{2} \lg C \text{ соли} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 7 + 2,38 + \\ &\quad \frac{1}{2} \lg 5 \cdot 10^{-2} = 7 + 2,38 - 0,195 = 9,18 \end{aligned}$$

Вывод: величина кислотной ошибки 0,76 во много раз превышает допустимую величину $\pm 0,2\%$, поэтому нельзя титровать уксусную кислоту NaOH в присутствии метилоранжа. Так как расчетная величина pH в точке эквивалентности равна 9,18, то для получения хороших результатов титрования целесообразно использовать индикатор фенолфталеин с $\text{pT} = 9$.

Ответ: ошибка титрования $10^{0,76}$

Задача 7. Вычислить ошибку титрования 0,1 Н раствора NH_4OH ($\text{pK} = 4,75$) 0,1 Н раствором HCl с индикатором метиловым красным ($\text{pT} = 5,5$). Точка эквивалентности фиксируется при $\text{pH} = 5$.

Решение: вычислить щелочную ошибку титрования по формуле:

$$\text{MeOH ошибка} = 10^{\text{pK}_o + \text{pT} - 14} = 10^{4,75 + 5,5 - 14} = 10^{-3,75}$$

Вывод: щелочная ошибка меньше 0,001, следовательно, такое титрование допустимо.

Ответ: ошибка титрования $10^{-3,75}$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте молярную концентрацию раствора HCl, на титрование 15 мл которого израсходовано 20 мл 0,3 Н раствора NaOH.

2. На титрование 25 мл раствора HCl затрачено 32 мл 0,25 Н раствора NaOH. Рассчитайте титр и молярную концентрацию эквивалента раствора соляной кислоты.

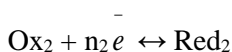
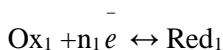
3. В мерной колбе объемом 250 мл растворено неизвестное количество KOH. На титрование 25 мл этого раствора израсходовано 21,7 мл раствора HCl. Титр раствора кислоты равен 0,001823 г/мл. Рассчитайте массу щелочи в исходном растворе.

4. Какие индикаторы следует использовать при титровании 0,14 Н раствора водного раствора аммиака раствором HCl той же концентрации.

5. Рассчитайте pH при титровании 30 мл 0,1 Н раствора HCl, если к нему добавлено 20 мл 0,15 Н раствора KOH.

6.3 Окислительно-восстановительное титрование

В основе метода лежит изменение окислительно-восстановительного потенциала системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в процессе титрования. В растворе протекают полуреакции:



Каждый участник полуреакций может быть титрантом или определяемым веществом.

Кривые титрования строят в координатах $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} - f$ (степень оттитрованности). Если титруемое вещество является восстановителем Red_1 , величину потенциала до точки эквивалентности рассчитывают по формуле:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}} + \frac{0,059}{n_1} \cdot \lg \frac{f}{1-f}$$

после точки эквивалентности

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox2Red2}} + \frac{0,059}{n_2} \cdot \lg(f-1)$$

Если титруемое вещество – окислитель Ox_1 , то расчет потенциала до точки эквивалентности рассчитывают по формуле:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}} + \frac{0,059}{n_2} \cdot \lg \frac{1-f}{f}$$

после точки эквивалентности

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox2Red2}} + \frac{0,059}{n_2} \cdot \lg \frac{1}{f-1}$$

Потенциал в точке эквивалентности находят по формуле:

$$E = \frac{n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ}}{n_1 + n_2}$$

При титровании восстановителя Red_1 , окислителем Ox_2 наоборот, величина скачка ΔE составляет:

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{Ox2/Red2}} - E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}} - \frac{0,177}{n_1} - \frac{0,177}{n_2}$$

Если разность формальных потенциалов больше 0,35 В, то при любых значениях n_1 и n_2 окислительно-восстановительное титрование можно выполнить, не учитывая погрешность $\pm 0,1\%$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Вычислить, сколько граммов KMnO_4 потребуется для приготовления 500 мл 0,01Н раствора для проведения реакции в кислой среде.

Решение: 1. Определить массу перманганата калия

$$m(\text{KMnO}_4) = C\left(\frac{1}{z} \text{KMnO}_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot V;$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 0,01 \cdot 31,61 \cdot 0,5 = 0,1581 \text{ г}$$

Ответ: масса KMnO_4 равна 0,158 г

Задача 2. Рассчитайте значение потенциала при титровании раствора $\text{Fe}(\text{II})$ раствором $\text{Ce}(\text{IV})$ в сернокислой среде ($1,0\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$) при добавлении 99% и 100% $\text{Ce}(\text{IV})$.

Решение: раствор восстановителя титруют раствором окислителя, для расчета используется полуреакция пары $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})} \text{ (в сернокислой среде)} = 0,68 \text{ В}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ce}(\text{IV})/\text{Ce}(\text{III})} \text{ (в сернокислой среде)} = 1,44 \text{ В}$$

а) при добавлении 99%

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}} + \frac{0,059}{n_1} \cdot \lg \frac{f}{1-f} = 0,68 + 0,059 \frac{0,99}{1-0,99} = 0,8 \text{ В}$$

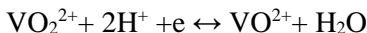
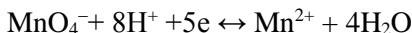
б) при добавлении 100%

$$E = \frac{0,68 + 1,44}{2} = 1,06 \text{ В}$$

Ответ: потенциал реакции 1,06 В.

Задача 3. Рассчитайте величину скачка титрования раствора MnO_4^- раствором VO^{2+} при pH 0, если погрешность составляет $\pm 0,1\%$.

Решение: раствор окислителя титруют раствором восстановителя, для расчета используются полуреакции



До точки эквивалентности

$$E_1 = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1-0,999}{0,999} = 1,47 \text{ В}$$

После точки эквивалентности

$$E_2 = 1,0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{1,001-1} = 1,18 \text{ В}$$

Величина скачка рассчитывается по формуле

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{Ox2/Red2}} - E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}} = 1,47 - 1,18 = 0,29 \text{ В}$$

Ответ: величина скачка титрования 0,29 В.

Задачи для самостоятельного решения

1. На титрование 25 мл 0,05 Н раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ расходуется 24,3 мл раствора KMnO_4 . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр перманганата калия.

2. Навеска образца железной проволоки 1,2459 г растворена в серной кислоте без доступа воздуха. Объем полученного раствора доведен водой в мерной колбе до метки 100 мл. На титрование 10 мл полученного раствора расходуется 8,5 мл раствора перманганата калия. Вычислите массовую долю железа в образце, если $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}}$ равен 0,00357 г/мл.

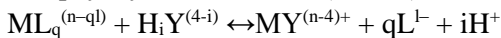
3. Рассчитайте редокс-потенциал пары $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ при $[\text{H}^+] = 0,01$ моль/л и $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1$ моль/л. Как изменится редокс-потенциал при разбавлении раствора в 10 раз.

4. Рассчитайте редокс-потенциал системы, полученной смешиванием равных объемов растворов FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с молярными концентрациями 0,2 и 0,3 моль/л.

5. Смешаны равные объемы растворов CuSO_4 и KI одинаковых молярных концентраций. Рассчитайте редокс-потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

6.4 Комплексометрическое титрование

Комплексометрическое титрование основано на взаимодействии ионов металлов с полиаминокарбоновыми кислотами (комплексонами). В качестве титранта часто используется двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).



где $\text{H}_i\text{Y}^{(4-i)}$ – анион ЭДТА,

L – лиганды.

Равновесие реакции характеризуется условной константой устойчивости образующегося комплексоната:

$$K_y^1 = [\text{MY}] / C_M^1 \cdot C_Y^1 = K_y \cdot \alpha_M \cdot \alpha_Y,$$

где K_y^1 – условная константа устойчивости комплексоната;

K_y – реальная константа устойчивости комплексоната;

α_M , α_Y – коэффициенты, учитывающие участие иона металла и аниона ЭДТА в конкурирующих реакциях.

$$\alpha_M = \frac{1}{\sum_0^q K_y \cdot [L]^q}$$

α_Y представлены в таблице приложения для некоторых значений pH.

Кривая комплексометрического титрования показывает зависимость рМ ($-\lg[M]$) от объема титранта (степени оттитрованности f). В точке эквивалентности практически все ионы металла связаны в комплекс $MY^{(n-4)+}$. Равновесная концентрация иона металла находится по формуле:

$$[M] = \alpha_M \cdot \sqrt{\frac{C_0 \cdot V_0}{(V_0 + V_Y) \cdot K_{yMY}^1}}$$

где $C_{0,M}$ – исходная концентрация иона металла;

$V_{0,M}$ – начальный объём титруемого раствора;

V_Y – объём титранта;

K_{yMY}^1 – условная константа устойчивости комплексоната.

$$pM = 1/2pC_0 + 1/2\lg K_{yMY}^1 - 1/2\lg(V_0 + V_Y) - \lg \alpha_M$$

Величина скачка на кривых титрования находится по формуле:

$$\Delta pM = \lg K_{yMY}^1 + \lg C_0 - 6$$

Проведение комплексометрического титрования при относительной погрешности определения 0,1% возможно в тех случаях, когда $C_0 = 0,01M$, $\lg K_{yMY}^1 > 8$, $\lg C_0 > 9$.

Интервал ΔpM , при котором изменяется окраска металлоиндикаторов, используемых при визуальном фиксировании точки эквивалентности комплексометрического титрования, рассчитывают по формуле:

$$\Delta pM = \lg K_{yMInd}^1 \pm 1$$

Комплексометрическое титрование часто используется для определения общей жёсткости воды. Общую жесткость воды (Жо) рассчитывают по формуле:

$$Жо = \frac{C(\frac{1}{2}ЭДТА) \cdot V(ЭДТА) \cdot 1000}{V(H_2O)}; \text{ моль / л}$$

где $C(\frac{1}{z} \text{ ЭДТА})$ – молярная концентрация эквивалента стандартно-

го раствора этилендиаминтетраацетата натрия;

V (ЭДТА) – объем ЭДТА, пошедшее на титрование взятого объема воды на анализ H_2O .

Вывод о жесткости воды делают на основании следующих данных общей кислотности:

менее 4 ммоль/л – мягкая; от 4 до 8 ммоль/л – средней жесткости; от 8 до 12 ммоль/л – жесткая; более 12 ммоль/л – очень жесткая

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

1. Определение молярной концентрации эквивалента вещества по результатам титрования

Задача 1. На титрование 20,0 мл MgSO_4 , приготовленного из 1,5250 г безводного MgSO_4 в мерной колбе емкостью 500 мл расходуется 19,0 мл раствора ЭДТА. Определить молярную концентрацию эквивалента ЭДТА (этилендиаминтетраацетата натрия).

Решение: 1. По величине навески MgSO_4 и объему мерной колбы находим титр раствора MgSO_4 :

$$T(\text{MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{V(\text{колбы})};$$

$$T(\text{MgSO}_4) = \frac{1,5250}{500} = 0,00305 \text{ г/мл}$$

2. Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента MgSO_4 по формуле:

$$C(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4) = \frac{T(\text{MgSO}_4) \cdot 1000}{M_{\text{Э}}(\text{MgSO}_4)};$$

$$C(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4) = \frac{120}{2} = 60 \text{ г/моль}$$

$$C(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4) = \frac{0,00305 \cdot 1000}{60} = 0,05083 \text{ моль/л}$$

3. По результатам титрования рассчитаем молярную концентрацию эквивалента ЭДТА:

$$C\left(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4\right) \cdot V(\text{MgSO}_4) = C\left(\frac{1}{2} \text{ЭДТА}\right) \cdot V(\text{ЭДТА});$$

$$C\left(\frac{1}{2} \text{ЭДТА}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4\right) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{V(\text{ЭДТА})};$$

$$C\left(\frac{1}{2} \text{ЭДТА}\right) = \frac{0,05083 \cdot 20,0}{19,0} = 0,05351 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C\left(\frac{1}{2} \text{ЭДТА}\right) = 0,05351 \text{ моль/л.}$

2. Вычисление жесткости воды на основе комплексометрического титрования

Задача 2. На титрование 100 мл минеральной воды затрачено 38,5 мл 0,02 Н раствора ЭДТА. Рассчитать общую жесткость анализируемой воды.

Решение:

$$\text{Ж}_0 = \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{ЭДТА}\right) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})};$$

$$\text{Ж}_0 = \frac{0,02 \cdot 38,5 \cdot 1000}{100} = 7,7 \text{ ммоль / л}$$

Вывод: Анализируемая вода средней жесткости.

Ответ: общая жесткость воды 7,7 ммоль / л

3. Расчет интервала pH

Задача 3. Рассчитайте интервал перехода окраски металлоиндикатора при комплексометрическом титровании никеля (II) при pH 5,0. $K_{\text{yNiInd}}^1 = 1,0 \cdot 10^8$.

Решение: ΔpM перехода окраски индикатора ограничивается отношением концентраций:

$$1/10 < C_{\text{Ind}}/[\text{NiInd}] > 10/1$$

$$1. \text{ При соотношении } C_{\text{Ind}}/[\text{NiInd}] = 1/10, [\text{Ni}^{2+}] = 10/K_{y\text{NiInd}} = \frac{10}{10^8}$$

$$= 1 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

$$pM = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7$$

$$2. \text{ При соотношении } C_{\text{Ind}}/[\text{NiInd}] = 10/1, [\text{Ni}^{2+}] = \frac{1}{10^8} = 10^{-9} \text{M}$$

$$pM = -\lg 1 \cdot 10^{-9} = 9$$

Окраска металлоиндикатора меняется в интервале pNi 7 – 9.

Ответ: интервал перехода окраски 7 – 9

Задачи для самостоятельного решения

1. Какой объем раствора $KMnO_4$ с концентрацией молярного эквивалента 0,09768 Н будет израсходовано на титрование 25 мл раствора $Na_2C_2O_4$, если 1,6260 г, которого растворено в мерной колбе на 250 мл?

2. На титрование 100 мл воды потребовалось 17,5 мл раствора ЭДТА, имеющего молярную концентрацию эквивалента 0,02 моль/л. Вычислить общую жесткость воды.

3. На титрование 100 мл воды потребовалось 2,4 мл 0,1 Н раствора ЭДТА. Карбонатная жесткость воды равна 2 ммоль/л. Вычислите общую и карбонатную жесткость воды.

4. На титрование 20 мл $MgSO_4$ приготовленного из 1,5670 г безводного $MgSO_4$ в мерной колбе вместимостью 250 мл расходуется 18,95 мл раствора ЭДТА. Определите титр по Mg^{2+} и молярную концентрацию эквивалента раствора ЭДТА.

5. Навеску негашеной извести массой 0,2 г растворили в HCl и при pH раствора больше 10 оттитровали 35 мл раствора ЭДТА. Титр ЭДТА по CaO равен 0,002475 г/мл. Вычислите массовую долю CaO в образце.

РАЗДЕЛ 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Глава 7 ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Оптические методы анализа основаны на измерении оптических свойств веществ (испускании, поглощении, рассеянии, отражении, преломлении, поляризация света), проявляющихся при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

7.1 Спектрометрия. Фотоэлектроколориметрия

В основе фотометрических определений лежит основной закон светопоглощения, характеризующий зависимость поглощения монохроматического излучения от толщины поглощающего слоя и от концентрации светопоглощающих частиц (Бугера – Ламберта – Беера (Бера): *растворы одного и того же вещества при одинаковой его концентрации и толщине слоя, а также при прочих равных условиях поглощают одну и ту же долю падающего на них света.*

$$I = I_0 \cdot 10^{-EC\ell}$$

где I – интенсивность потока света, прошедшего через раствор;

I_0 – интенсивность потока света, падающего на раствор;

E – коэффициент поглощения света – постоянная величина, зависящая от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения);

c – молярная концентрация окрашенного вещества в растворе;

ℓ – толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Если прологарифмировать уравнение и изменить знаки на обратные, то получим:

$$\lg(I_0/I) = EC\ell$$

Величина $\lg(I_0/I)$ является важной характеристикой окрашенного раствора – *оптическая плотность*:

$$A = \lg(I_0/I) = EC\ell$$

Следовательно, *оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора*.

Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения называют *прозрачностью или пропусканием раствора (T)*:

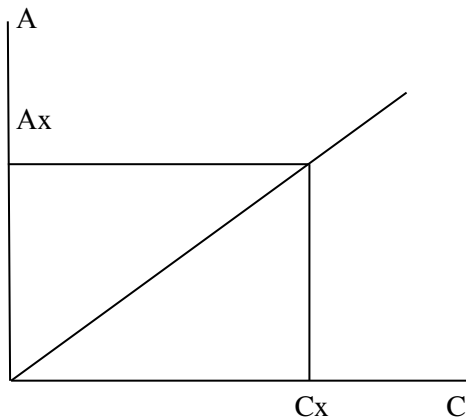
$$T = I_0/I = 10^{-EC\ell}$$

Пропускание и оптическая плотность связаны соотношением:

$$A = -\lg T \quad \text{если } T \text{ выражена в } \%, \text{ то } A = 2 - \lg T$$

Нахождение концентрации определяемого вещества

Метод градуировочного графика (метод калибровочной кривой). По результатам измерения оптической плотности стандартных (эталонных растворов) с различной точно известной концентрацией при аналитической длине волны строят градуировочный график в координатах D–C.



Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_x в тех же условиях, в которых измеряли оптическую плотность

стандартных растворов. По найденному значению A_x находят концентрацию определяемого вещества по градуировочному графику.

Данный способ применим и тогда, когда наблюдаются кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения.

Метод одного стандарта. Сущность метода состоит в следующем: готовят стандарт – раствор с точно известной концентрацией определяемого вещества $C(ст)$ – и измеряют его оптическую плотность $A(ст)$ при аналитической длине волны по отношению к раствору сравнения. Затем в той же кювете и в тех же условиях измеряют оптическую плотность $A(x)$ анализируемого раствора с неизвестной концентрацией $C(x)$ определяемого вещества. При условии выполнения основного закона светопоглощения имеем:

$$C(x) = \frac{Ax}{A_{ст}} \cdot C(ст)$$

Кроме этих способов существуют методы:

- определения концентрации по молярному или удельному коэффициенту погашения;
- метод добавок стандарта;
- определение концентрации нескольких веществ при их совместном присутствии.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Навеску ($m = 0,0162$ г) n – нитроанилина $NH_2C_6H_4NO_2$ растворили в мерной колбе вместимостью 50,00 мл. Полученный раствор разбавили в 100 раз. Оптическая плотность разбавленного раствора $A = 0,40$ ($\lambda = 368$ нм, $l = 10$ мм). Вычислить молярный коэффициент светопоглощения n – нитроанилина.

Решение. молярный коэффициент светопоглощения (ε) вычисляют по основному закону светопоглощения:

$$A = \varepsilon cl,$$

где c – молярная концентрация поглощающего вещества, моль/л;

l – толщина светопоглощающего слоя, см. Откуда:

$$\varepsilon = \frac{A}{C \cdot l}$$

Находят молярную концентрацию n -нитроанилина в исходном растворе:

$$C(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) = \frac{m(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) \cdot 1000}{V \cdot M(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)} = \frac{0,0162 \cdot 1000}{50,00 \cdot 138,0} = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

После разбавления раствора концентрация п-нитроанилина уменьшится в 100 раз ($2,35 \cdot 10^{-5}$ моль/л):

$$\varepsilon = \frac{0,40}{1,00 \cdot 2,35 \cdot 10^{-3}} = 1,70 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см.}$$

Ответ: $\varepsilon = 1,70 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см.}$

Задача 2. В 6 мерных колб вместимостью 100,0 мл поместили 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 и 6,00 мл стандартного раствора Fe^{3+} с концентрацией 10,0 мг/мл. После проведения реакции с сульфосалициловой кислотой оптические плотности растворов соответственно равны: 0,12; 0,25; 0,37; 0,50; 0,62 и 0,75. Оптические плотности анализируемых растворов 0,30 и 0,50. Вычислить концентрацию Fe^{3+} в этих растворах.

Решение: рассчитывают концентрации (мг/мл) Fe^{3+} в стандартных растворах и строим градуировочный график:

$$C_{\text{ст.}} = \frac{V(\text{Fe}^{3+}) \cdot C(\text{Fe}^{3+})}{V(\text{раствора})}$$

$$C_1 = \frac{1,00 \cdot 10,0}{100,0} = 0,100$$

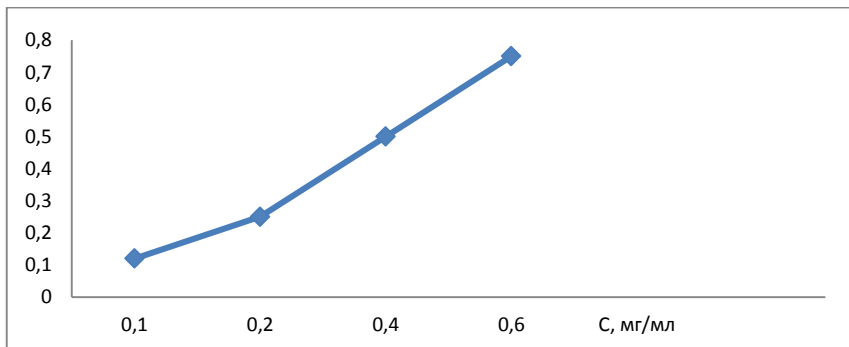
$$C_2 = \frac{2,00 \cdot 10,0}{100,0} = 0,200$$

$$C_3 = \frac{3,00 \cdot 10,0}{100,0} = 0,300$$

$$C_4 = \frac{4,00 \cdot 10,0}{100,0} = 0,400$$

$$C_5 = \frac{5,00 \cdot 10,0}{100,0} = 0,500$$

$$C_6 = \frac{6,00 \cdot 10,0}{100,0} = 0,600$$



Градуировочный график для определения Fe^{3+} по реакции с сульфосалициловой кислотой

Рассчитываем концентрацию Fe^{3+} в анализируемых растворах:

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}} \cdot A_x}{A_{\text{ст}}},$$

где C_x и $C_{\text{ст}}$ – концентрации определяемого вещества в анализируемом и стандартном растворах; A_x и $A_{\text{ст}}$ – оптические плотности растворов.

$$C_{X_1} = \frac{0,200 \cdot 0,30}{0,25} = 0,240 \text{ мг/мл} \quad C_{X_2} = \frac{0,500 \cdot 0,50}{0,62} = 0,400 \text{ мг/мл}$$

Ответ: $C_{X_1}(\text{Fe}^{3+}) = 0,240$ мг/мл; $C_{X_2}(\text{Fe}^{3+}) = 0,400$ мг/мл.

Задача 3. При определении аминного азота навеску пивного сусла ($m = 1,00\text{г}$) поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и разбавили дистиллированной водой до метки. Молярный коэффициент светопоглощения аминного азота при $\lambda = 320$ нм равен 63. Наименьшая оптическая плотность в кювете с толщиной светопоглощающего слоя 5,0 см составляет 0,02. Вычислить минимальную определяемую концентрацию аминного азота в пивном сусле.

Решение: минимальную определяемую концентрацию вычисляют, исходя из основного закона светопоглощения:

$$C = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,02}{63 \cdot 5,0} = 6,35 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Находим массу аминного азота в 50,0 мл полученного раствора:

$$M(\text{NH}_2) = \frac{c(\text{NH}_2) \cdot M(\text{NH}_2) \cdot V}{1000} = \frac{6,35 \cdot 10^{-5} \cdot 16,00 \cdot 50,0}{1000} = 5,08 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

Минимальная определяемая концентрация аминного азота в пивном сусле:

$$\omega(\text{NH}_2) = \frac{m}{m(\text{навески})} \cdot 100\% = \frac{5,08 \cdot 10^{-5}}{1,00} \cdot 100 = 5,08 \cdot 10^{-5} \% \text{ масс.}$$

Ответ: $\omega(\text{NH}_2) = 5,08 \cdot 10^{-5} \% \text{ масс.}$

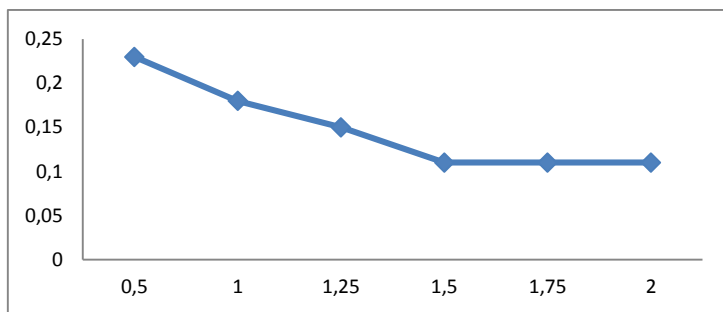
Задача 4. При фотометрическом титровании 10,00 мл раствора KMnO_4 с титром 0,001500 г/мл раствором NaNO_2 получили следующие данные:

| | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $V(\text{NaNO}_2)$, мл | 0 | 0,5 | 1,0 | 1,25 | 1,50 | 1,75 | 2,00 |
| Оптическая плотность | 0,30 | 0,23 | 0,18 | 0,15 | 0,11 | 0,11 | 0,11 |

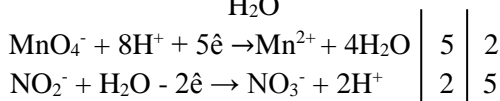
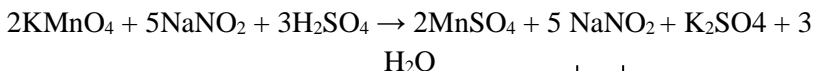
Вычислить молярную концентрацию эквивалента NaNO_2 .

Решение: титрование стандартного раствора (KMnO_4) раствором определяемого соединения (NaNO_2) называется реверсным. При титровании уменьшается концентрация окрашенного раствора, до точки стехиометричности оптическая плотность снижается, после ее достижения в растворе накапливается избыток неокрашенного NaNO_2 , оптическая плотность практически не изменяется.

По результатам титрования строят кривую фотометрического титрования. Точка стехиометричности соответствует пересечению линейных участков кривой титрования $V(\text{NaNO}_2) = 1,5$ мл.



При титровании протекает реакция:



$$C(1/5 \text{KMnO}_4) = \frac{T(\text{KMnO}_4) \cdot 1000}{M_э(\text{KMnO}_4)} = \frac{0,001500 \cdot 1000}{31,60} = 0,04747 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$M_э(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5e} = \frac{158}{5} = 31,60 \text{ г/моль}$$

Точка стехиометричности соответствует излому кривой титрования, $V(\text{NaNO}_2) = 1,50$ мл.

Молярная концентрация эквивалента NaNO_2 вычисляется по закону эквивалента:

$$C(1/2\text{NaNO}_2) \cdot C(1/2\text{NaNO}_2) = V(\text{KMnO}_4) \cdot C(1/5\text{KMnO}_4)$$

$$C(1/2\text{NaNO}_2) = \frac{10,00 \cdot 0,04747}{1,50} = 0,3165 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Ответ: $C(1/2\text{NaNO}_2) = 0,3165$ моль/л.

Задача 5. При определении Fe^{3+} в белом вине методом добавок по реакции с тиоцианатом аммония, в две мерные колбы вместимостью 50,0 мл отобрали по 20,0 мл анализируемого вина. В одну из колб прибавили 1,00 мл раствора, содержащего 0,0030 г Fe^{3+} , в обе колбы добавили раствор NH_4SCN и довели до метки дистиллированной водой. Оптические плотности растворов: $A_x = 0,15$ (при отсутствии добавки), $A_{x+\text{ст.}} = 0,48$ (в присутствии добавки Fe^{3+}). Вычислить массовую концентрацию Fe^{3+} в вине.

Решение: при анализе многокомпонентных растворов применяют метод добавок, при этом учитывается влияние примесей. Оптическая плотность анализируемого раствора в соответствии с основным законом светопоглощения:

$$A_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot l,$$

Тогда оптическая плотность раствора с добавкой:

$$A_{x+\text{ст.}} = \varepsilon \cdot C_{x+\text{ст.}} \cdot l,$$

где $C_{x+\text{ст.}}$ – концентрация определяемого компонента в растворе с учетом добавки.

Формула для расчета по методу добавок имеет вид:

$$\frac{A_x}{A_{x+\text{ст.}}} = \frac{C_x}{C_x + C_{\text{ст.}}},$$

где $C_{\text{ст.}}$ – концентрация стандартного раствора.

Вычисляют концентрацию Fe^{3+} в растворе с добавкой (без учета содержания Fe^{3+} в исследуемой пробе):

$$C_{\text{ст.}} = \frac{0,0030 \cdot 1,00}{50,00} = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$$

Массовая концентрация Fe^{3+} в анализируемой пробе:

$$C_x = 6,0 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,15}{0,48 + 0,15} = 1,43 \cdot \frac{10^{-5} \text{ г}}{\text{л}}$$

Массовая концентрация Fe^{3+} в вине с учетом разбавления:

$$C(\text{Fe}^{3+}) = \frac{C_x \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{пробы вина}}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 50,00}{20,00} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/л.}$$

Ответ: $C(\text{Fe}^{3+}) = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/л.}$

Задачи для самостоятельного решения

1. При определении свинца в винном сусле органический реагент образует с Pb^{2+} окрашенный комплекс состава 1:1. Концентрат из водной вытяжки содержит $2,07 \cdot 10^{-3}$ г/мл Pb^{2+} и избыток реагента. Оптическая плотность концентрата 0,63 ($\lambda=440$, $l=1,0$ см). Вычислить молярный коэффициент поглощения.

2. Растворы комплекса Zn^{2+} с органическим лигандом при $\lambda=465$, $l=1,0$ см имеют оптические плотности:

| | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $C(Zn^{2+})$, мкг/мл | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 10,0 |
| A | 0,105 | 0,205 | 0,310 | 0,415 | 0,515 |

Построить градуировочный график. Вычислить молярный коэффициент поглощения. Найти концентрацию раствора при $A=0,20$.

3. Молярный коэффициент поглощения пиридина при 257 нм

$\epsilon = 10^3$. Вычислить светопропускание 0,001 моль/л раствора пиридина при толщине светопоглощающего слоя 5 и 1 мм.

4. Марганец – один из важнейших микроэлементов живой природы. При определении марганца в виде перманганат оптическая плотность раствора, содержащего 0,12 мг марганца в 100 мл, равна 0,152 ($\lambda = 525$ нм, $l = 3,0$ см). Найти молярный коэффициент поглощения.

7.2 Рефрактометрия

Рефрактометрический анализ основан на определении концентрации веществ по показателю преломления света.

Отношение синуса угла падения ($\sin \alpha$) к синусу угла его преломления $\sin (\beta)$ принято называть показателем преломления:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta$$

Показатель преломления зависит:

– Длины волны падающего света. Отдельные световые лучи, входящие в состав белого света, преломляются различно. С увели-

чением длины волны величина показателя преломления уменьшается.

– От температуры. Для учета этого влияния при рефрактометрии проводят перерасчет по формуле:

$$n_D^t = n_D^{20} + (20^\circ - t) \cdot 0,0002,$$

где n_D^{20} – справочные данные показателя преломления при 20°C .

Рефрактометрическое определение проводят методом калибровочных графиков, по таблицам показателя преломления и рефрактометрическому фактору.

Рефрактометрический фактор (F) – разностное значение показателей преломления, соответствующее единице концентрации раствора вещества.

$$F = \frac{n_2 - n_1}{c_2 - c_1} = \frac{\Delta n}{\Delta c} n_x = n_0 + F \cdot C_x$$

$$C_x = \frac{n_x - n_0}{F},$$

где n_2 – показатель преломления раствора с большей известной концентрацией C_2 ;

n_1 – показатель преломления раствора с меньшей известной концентрацией C_1 ;

n_x – показатель преломления анализируемого раствора с концентрацией C_x ;

n_0 – показатель преломления растворителя.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Среднее арифметическое значение показателя преломления раствора сахарозы 1,3439. По данным таблицы 9 (приложения) рассчитать массовую долю сахарозы в растворе.

Решение: согласно табл. 9 (приложения) искомое содержание сахарозы находится в пределах 6,00 – 8,00% мас. При $\omega = 6,00\%$ мас. $n_D^{20} = 1,3417$; при $\omega = 8,00\%$ мас. $n_D^{20} = 1,3448$, т.е. изменение

концентрации сахарозы на 2% мас. Соответствует изменению показателя преломления на

$$1,2488 - 1,3417 = 0,0031.$$

По условию изменение показателя преломления:

$$1,3439 - 1,3417 = 0,0022.$$

Поэтому: 0,0031 соответствует 2,00% мас. сахарозы в растворе,
0,0022 соответствует $x\%$ мас. сахарозы в растворе,

$$X = 1,42\% \text{ мас.}$$

В анализируемом растворе массовая доля сахарозы:

$$6,00 + 2,42 = 7,42\% \text{ мас.}$$

или

В общей форме массовую долю сахарозы находят по уравнению:

$$\omega_x = \omega_1 + \frac{(\omega_2 - \omega_1) \cdot (n_x - n_1)}{n_2 - n_1},$$

где ω_1 – массовая доля менее концентрированного стандартного раствора;

ω_2 – массовая доля более концентрированного раствора;

n_x, n_1, n_2 – показатели преломления анализируемого раствора и растворов с массовыми долями ω_1 и ω_2 .

$$\omega(C_{12}O_{11}H_{22}) = 6,00 + \frac{(8,00 - 6,00) \cdot (1,3439 - 1,3417)}{1,3448 - 1,3417} = 7,42\% \text{ мас.}$$

Ответ: $\omega(C_{12}O_{11}H_{22}) = 7,42\% \text{ мас.}$

Задача 2. Показатель преломления раствора, полученного из препарата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, при $17^\circ C$ и $\lambda = 589 \text{ нм}$ равен 1,3452. Найти массовую долю $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ в растворе.

Решение: показатель преломления вещества зависит от температуры. Справочные таблицы содержат данные, установленные в стандартных условиях, например при $t = 20^\circ C$ и желтой линии в спектре натрия $\lambda = 589 \text{ нм}$.

При температуре, отличной от $20^\circ C$ показатель преломления рассчитывают по формуле

$$n_D^t = n_D^{20} + (20^\circ - t) \cdot 0,0002,$$

где n_D^t – показатель преломления при температуре t , отличной от стандартных условий.

Вычисляют показатель преломления при 20°C:

$$n_D^{20} = n_D^{17} + (20^\circ - t) \cdot 0,0002,$$

$$n_D^{20} = 1,3452 + (20^\circ - 17) \cdot 0,0002 = 1,3446 (n_x).$$

Согласно табл. 8 (приложения) $n_D^{20} = 1,3446$ находится между $n_1 = 1,3440$ и $n_2 = 1,3450$, т.е. массовая доля $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ больше $\omega_1 = 9,50$, но меньше $\omega_2 = 10,40\%$.

Массовую долю $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вычисляют по формуле:

$$\omega_x = \omega_1 + \frac{(\omega_2 - \omega_1) \cdot (n_x - n_1)}{n_2 - n_1},$$

$$\omega_x = 9,5 + \frac{(10,5 - 9,5) \cdot (1,3446 - 1,3440)}{1,3450 - 1,3440} = 10,27 \text{ \% мас.}$$

Массовая доля $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе при $n_D^{20} = 1,3452$ составляет 10,27%

Ответ: $\omega (\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 10,27\%$

Задачи для самостоятельного решения

1. При определении массовой доли жира в смеси сливочного масла, меда и фруктового сока получили следующие данные:

| | | | | |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
| n_D^{20} | 1,5290 | 1,5300 | 1,5305 | 1,5320 |
| массовая доля жира, % | 89,8 | 87,9 | 86,9 | 83,7 |

Показатель преломления анализируемого образца равен 1,5344. Рассчитать массу жира в 500 г смеси сливочного масла, меда и фруктового сока.

2. Жир из навески маргарина ($m = 15,500$ г) извлекли двумя порциями бромформа объемом по 2 см³. После смешения экстрактов показатель преломления составил 1,5307. Показатели преломления бромформа и жира маргарина равны 1,5924 и 1,4690 соответственно, плотность жира 0,9230 г/см³. Вычислить массовую долю жира в маргарине.

3. Показатели преломления раствора сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в трех измерениях равны 1,3485; 1,3486 и 1,3484. По данным таблицы 9 (приложения) рассчитать массовую долю сахарозы в растворе.

4. Показатель преломления раствора глюкозы при $17^{\circ}C$ равен 1,3440. По данным табл. 8 (приложения) вычислить показатель преломления глюкозы при $20^{\circ}C$. Найти массовую долю глюкозы.

5. Показатель преломления раствора, приготовленного из препарата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ равен 1,3410. Вычислить показатель преломления раствора хлорида кальция при $15^{\circ}C$.

7.3 Поляриметрия

Поляриметрия основана на измерении угла вращения плоскости поляризации светового луча.

Оптически активные вещества характеризуются величинами удельного и молярного вращения:

Удельное вращение для чистого жидкого вещества: $[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\beta}{\rho \cdot l}$

Для растворов $[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\beta \cdot 100}{C \cdot l}$

Откуда $C = \frac{\beta \cdot 100}{[\alpha]_D^t \cdot l}$

Молярное вращение $[\alpha_m]_{\lambda}^t = [\alpha]_{\lambda}^t \cdot M$

где β – угол вращения, град; ρ – плотность, $г/см^3$; l – длина кюветы, дм; C – концентрация $г/100$ мл; t – температура опыта; λ – длина волны светового луча; M – молярная масса; $[\alpha]_D^t$ – удельное вращение для линий D в спектре натрия (справочная величина).

Величина удельного вращения зависит от природы растворенного вещества, длины волны поляризованного света и температуры. Поэтому величину удельного вращения относят обычно к $20^{\circ}C$ и желтой монохроматической линии натрия D , обозначая $[\alpha]_D^{20}$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Раствор рафинозы $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$ в поляризметрической трубке длиной 10 см вращает плоскость поляризации вправо на $9,96^\circ$. Вычислить молярную концентрацию рафинозы в растворе.

Решение: массовую концентрацию оптически активного вещества рассчитывают:

$$\alpha = \frac{[\alpha]_D^{20} \cdot C \cdot l}{100},$$

где α – угол вращения плоскости поляризации раствором оптически активного вещества; l – длина поляризметрической трубки, дм; C – массовая концентрация оптически активного вещества, г/100см³ раствора; $[\alpha]_D^{20}$ – удельное вращение плоскости поляризации при D (589 нм) линии в спектре натрия и 20°C.

По табл. 11 (приложения) находят удельное вращение рафинозы $[\alpha]_D^{20} = 104,0$.

$$C = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot [\alpha]_D^{20}} = \frac{9,96 \cdot 100}{1,0 \cdot 104,0} = 9,58 \frac{г}{100 см^3}.$$

В 1 дм³ раствора содержится 95,8 г рафинозы, тогда молярная концентрация:

$$C(C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O) = \frac{m(C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O)}{M(C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O)} = \frac{95,8}{504} = 0,190 \text{ моль/дм}^3$$

Ответ: $C(C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O) = 0,190 \text{ моль/дм}^3$.

Задача 2. Раствор никотина $C_{10}H_{14}N_2$ с концентрацией 0,0200 моль/дм³ поместили в поляризметрическую трубку длиной $l = 10$ см. Угол вращения плоскости поляризации при длине волны света 589 нм и 20°C составляет $2,25^\circ$. Вычислить удельное вращение никотина.

Решение: удельное вращение вычисляют по формуле:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{C \cdot l}.$$

Рассчитывают массовую концентрацию никотина:

$$C = \frac{C \cdot M}{10},$$

где c – молярная концентрация никотина, моль/дм³;

M – молярная масса никотина (162,0 г/моль);

10 – коэффициент пересчета 100 см³ на 1000 см³.

$$C = \frac{0,0200 \cdot 162,0}{10} = 3,24 \text{ г/100 см}^3,$$

Тогда:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{5,25 \cdot 100}{3,24 \cdot 1,0} = 162^\circ$$

Ответ: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 162^\circ$.

Задача 3. Вычислить молярное вращение плоскости поляризации рафинозы $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при $\lambda = 589$ нм и 20°C .

Решение: рассчитывают молярную массу кристаллогидрата рафинозы: $M(\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 594$ г/моль.

По табл. 11 (приложения) находят удельное вращение плоскости поляризации рафинозы при $\lambda = 589$ нм и 20°C : $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 104,0^\circ$.

Рассчитывают молярное вращение по формуле

$$[\alpha_{\text{M}}]_{\text{D}}^{20} = [\alpha]_{\text{D}}^{20} \cdot M = 104,0 \cdot 594 = 64776.$$

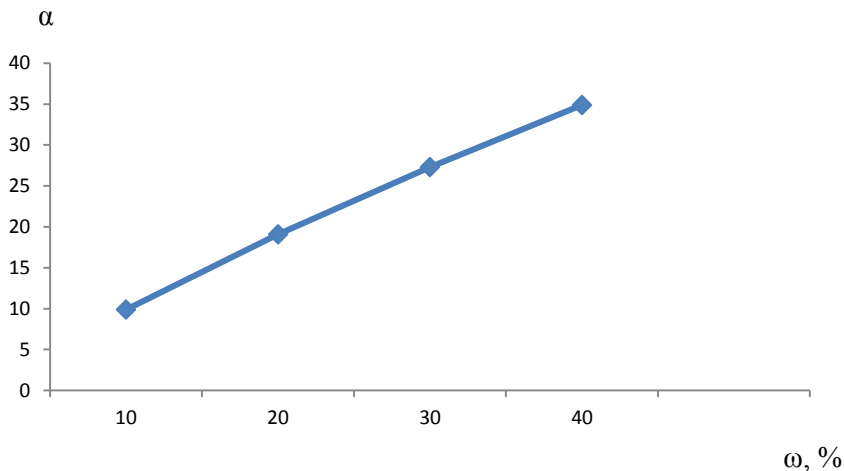
Ответ: $[\alpha_{\text{M}}]_{\text{D}}^{20} = 64776$.

Задача 4. При определении d-винной кислоты $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$ методом градуировочного графика получили следующие данные:

| | | | | |
|-----------------------------|-----|------|------|------|
| Массовая доля кислоты, % | 10 | 20 | 30 | 40 |
| показания поляриметра | 9,9 | 19,1 | 27,3 | 34,9 |

Показания поляриметра контрольного раствора кислоты 23,5.
Найти массу навески d-винной кислоты в 250 см³ воды.

Решение: строим градуировочный график. По шкале поляриметра контрольному раствору d-винной кислоты соответствует массовая доля 24,7%.



Массу навески кислоты в 250 см³ воды находят из пропорции:
 24,7 г кислоты содержится в (100-24,7) г воды,
 мг в 250 г воды

$$m = \frac{24,7 \cdot 250}{100 - 24,7} = 82,3 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6) = 82,3 \text{ г}$

Задачи для самостоятельного решения

1. Угол вращения плоскости поляризации водного раствора d-винной кислоты $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ $+1,48^\circ$ ($l = 15 \text{ см}$). Вычислить молярную концентрацию раствора кислоты.

2. Раствор глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ с концентрацией $0,0500 \text{ г/см}^3$ вращает плоскость поляризации при $\lambda = 589 \text{ нм}$, 20°C и длине поляриметрической трубки $l = 2,0 \text{ дм}$ на $+5,25^\circ$. Найти удельное и молярное вращение глюкозы.

3. Раствор *l*-морфина $C_{17}H_{18}O_3N$ в метаноле в поляриметрической трубке длиной $l = 2,5$ дм вращает плоскость поляризации на $-4,92^\circ$. Вычислить массовую концентрацию *l*-морфина.

4. Растворы, содержащие по 3,5 и 6,8 г аскорбиновой кислоты $C_6H_8O_6$ в 25 см^3 , вращают плоскость поляризации на 6,7 и 13,4 соответственно. Угол вращения плоскости поляризации контрольного раствора в аналогичных условиях равен $10,3^\circ$. Вычислить молярную концентрацию аскорбиновой кислоты в контрольном растворе.

5. Для построения градуировочного графика при определении хинина $C_{20}O_2N_2H_{23}$ получили следующие данные:

| | | | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|
| Массовая доля хинина, % | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| α° | 2,7 | 5,5 | 8,4 | 11,4 | 14,3 | 17,7 |

Углы вращения плоскости поляризации анализируемых растворов равны $9,8$ и $15,0^\circ$. Рассчитать содержание хинина в этих растворах.

Глава 8

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. АНАЛИЗ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Потенциометрия – электрохимический метод анализа, в котором концентрацию определяемого иона находят по величине электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента.

Гальванический элемент состоит из двух электродов, а ЭДС гальванического элемента представляет разность потенциалов этих электродов. Для потенциометрического анализа используют гальванические элементы, состоящие из индикаторного электрода и электродов сравнения. Потенциал первого зависит от концентрации определяемого иона в растворе, а потенциал второго не чувствителен к концентрации этого иона. Поэтому ЭДС гальваниче-

ского элемента зависит только от концентрации определяемого (потенциалоопределяющего) иона в растворе.

Электродным потенциалом называют разность потенциалов, которая создается полуреакциями обмена электронов на границе между металлической пластинкой и раствором.

Поскольку между металлом и раствором устанавливается равновесие, электродный потенциал является *равновесным* и к нему применимо уравнение Нерста:

$$E = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{[\text{ox}]}}{a_{[\text{red}]}} = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]},$$

где E_x – потенциал металлического электрода;

$E^0_{\text{ox/red}}$ – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары;

R – газовая постоянная (8,314 Дж);

T – абсолютная температура (298 К);

F – число Фарадея (96.500 Кл);

n – заряд ионов металла;

a – активность;

$[\text{ox}]$, $[\text{red}]$ – равновесные концентрации окисленной и восстановленной формы.

Эти уравнения лежат в основе потенциометрического анализа и справедливы только для обратимых (равновесных) окислительно-восстановительных систем.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Вычислить потенциал медного электрода, помещенного в 0,01 моль/дм³ раствор CuSO₄, относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода.

Решение: медный электрод, помещенный в раствор сульфата меди, является электродом первого рода, его потенциал (E_M) зави-

сит от природы потенциалоопределяющей редокс-пары и концентрации Cu^{2+} :

$$E_M = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,345 \text{ В (прил. табл. 3)}$$

Вводят численные значения величин

$$E_M = 0,345 + (0,059/2) \lg 10^{-2} = 0,345 - 0,059 = 0,287 \text{ В.}$$

Потенциал одного электрода относительно другого представляет собой разность потенциалов электродов, измеренных относительно стандартного водородного электрода. Потенциал насыщенного хлоридсеребряного электрода $E_{\text{ХС}} = 0,201 \text{ В}$ (прил. табл. 3)

Электродвижущая сила элемента, составленного из медного и насыщенного хлоридсеребряного электродов:

$$E = E_M - E_{\text{ХС}} = 0,287 - 0,201 = 0,086 \text{ В}$$

Ответ: $E = 0,086 \text{ В}$.

Задача 2. Потенциал хингидринного электрода относительно $1,0 \text{ моль/дм}^3$ стандартного каломельного электрода при 20°C равен $0,054 \text{ В}$. Вычислить рН раствора.

Решение: потенциал хингидронного электрода связан с концентрацией ионов H^+ в растворе или рН уравнением:

$$E_X = E^0_X + 0,059 \lg [\text{H}^+] \text{ или } E_X = E^0_X - 0,059 \text{ рН,}$$

$$E^0_X = 0,703 \text{ В (табл.) , тогда } E_X = 0,703 - 0,059 \text{ рН.}$$

Электродвижущая сила элемента, составленного из хингидринного $E_{\text{ХГ}}$ и каломельного $E_{\text{К}}$ электродов:

$$E = E_{\text{ХГ}} - E_{\text{К}} = 0,054 \text{ В.}$$

Потенциал $1,0 \text{ моль/дм}^3$ стандартного каломельного электрода $E_{\text{К}} = 0,284 \text{ В}$ (табл 3). Следовательно:

$$0,054 = 0,703 - 0,059 \text{ рН} - 0,284;$$

$$\text{рН} = \frac{0,703 - 0,284 - 0,054}{0,059} = 6,29$$

Ответ: $\text{рН} = 6,29$.

Задача 3. Потенциал серебряного электрода, помещенного в насыщенный раствор AgCl , относительно стандартного водородно-

го электрода равен 0,516 В. Вычислить произведение растворимости (K_s^0) хлорида серебра при 18°C.

Решение: потенциал серебряного электрода (E_C) связан с концентрацией ионов Ag^+ уравнением:

$$E_C = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg [Ag^+],$$

$$E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799 \text{ В (табл.3); } 0,517 = 0,799 + 0,059 \lg [Ag^+],$$

Откуда:

$$\lg [Ag^+] = \frac{0,516 - 0,799}{0,058} = -4,879,$$

$$[Ag^+] = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Учитывая, что $K_s^0 (AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$ и $[Ag^+] = [Cl^-]$, получают:

$$K_s^0 (AgCl) = (1,32 \cdot 10^{-5})^2 = 1,74 \cdot 10^{-10}.$$

Ответ: $K_s^0 (AgCl) = 1,74 \cdot 10^{-10}$.

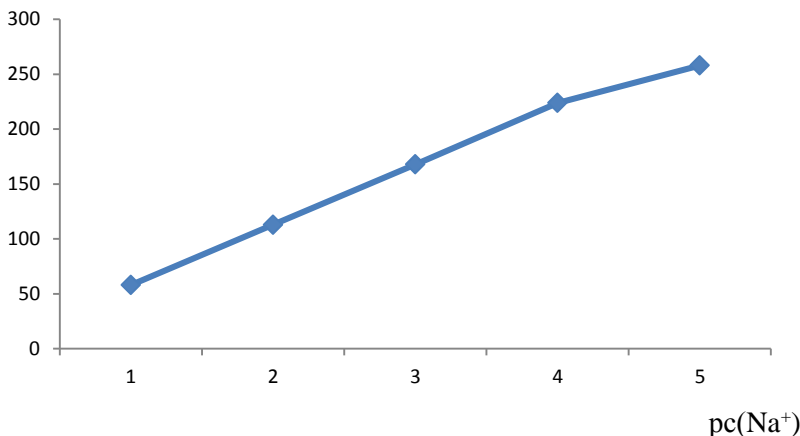
Задача 4. Из навески хлеба ($m = 30,00$ г) получили водную вытяжку ($V = 100$ см³) и измерили электродный потенциал Na^+ - селективного электрода, который составил 74,0 мВ. В стандартных растворах NaCl с концентрацией $c(Na^+)$ измерили электродные потенциалы Na^+ - селективного электрода относительно хлоридсеребряного электрода сравнения:

| | | | | | |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $c(Na^+)$, моль/дм ³ | $1,0 \cdot 10^{-1}$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $1,0 \cdot 10^{-5}$ |
| E, мВ | 58 | 113 | 168 | 224 | 258 |

Рассчитать массовую долю NaCl в анализируемом хлебе.

Решение: по результатам измерения электродного потенциала Na^+ - селективного электрода относительно хлоридсеребряного электрода сравнения в стандартных растворах NaCl строят градуировочный график в координатах $E - pC(Na^+)$:

E, мВ



Электродному потенциалу 74,0 мВ соответствует $pC(Na^+) = 1,25$, откуда

$$c = 10^{-pC}$$

$$c(NaCl) = c(Na^+) = 10^{-1,25} = 0,0562 \text{ моль/дм}^3$$

Массу NaCl в водной вытяжке рассчитывают по уравнению:
 $m(NaCl) = c(NaCl) \cdot v \cdot M(NaCl) / 1000 = 0,0562 \cdot 100,0 \cdot 58,5 / 1000 = 0,329 \text{ г}$

Массовая доля NaCl в хлебе:

$$\omega(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{m(\text{хлеба})} 100 = \frac{0,329}{30,00} 100 = 1,10\%_{\text{мас.}}$$

Ответ: $\omega(NaCl) = 1,10\% \text{ мас.}$

Задача 5. Вычислить потенциал платинового электрода, помещенного в раствор $FeSO_4$, на 99,9% оттитрованного раствором $KMnO_4$.

Решение: потенциал платинового электрода определяется природой сопряженной редокс-пары Fe^{3+}/Fe^{2+} и концентрацией ее окисленной и восстановленной форм:

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E^0\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,771 \text{ В (табл.3)}$$

Исходный раствор FeSO_4 оттитрован на 99,9% поэтому

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{99,9}{0,1} = 10^3$$

Следовательно, $E = 0,771 + 0,059 \lg 10^3 = 0,945 \text{ В}$.

Ответ: $E = 0,945 \text{ В}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить потенциал серебряного электрода при 20°C , помещенного в раствор, 500 см^3 которого содержат $0,2$ моль AgNO_3 , относительно $0,1$ моль/дм³ хлоридсеребряного электрода сравнения.

2. Рассчитать рН хингидронного электрода относительно стандартного хлоридсеребряного электрода по следующим данным: хингидронный электрод $|\text{HCOONa}||1\text{MKCl}, \text{AgCl}|\text{Ag}$. ЭДС = $0,006 \text{ В}$, при температуре 20°C .

3. Вычислить потенциал никелевого электрода при 20°C , помещенного в насыщенный раствор гидроксида никеля, относительно насыщенного каломельного электрода сравнения.

4. Из $15,8 \text{ г}$ KMnO_4 и $2,23 \text{ г}$ $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ приготовили $0,5 \text{ дм}^3$ раствора с $\text{pH} = 1$. Вычислить потенциал платинового электрода относительно стандартного водородного электрода при погружении их в раствор.

5. Для определения Cl^- в сыре навеску предварительно расплавленного сыра ($m = 5,00 \text{ г}$) количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Добавили до метки дистиллированную воду и профильтровали. В фильтрате потенциал Cl^- селективного электрода относительно хлоридсеребряного электрода сравнения равен 95 мВ . Вычислить массу хлоридов в 100 г сыра по данным, использованным при построении градуировочного графика для Cl^- селективного электрода:

| | | | | | |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $c(\text{Cl}^-)$, моль/дм ³ | $1,0 \cdot 10^{-1}$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $1,0 \cdot 10^{-5}$ |
| E , мВ | 60 | 108 | 162 | 218 | 270 |

Глава 9

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ХРОМАТОГРАФИЯ НА ПЛОСКОСТИ)

Сорбционные свойства веществ при хроматографировании на плоскости характеризуются коэффициентами смещения (коэффициенты Фукса):

$$R_f = \frac{l}{L}$$

где l – расстояние от стартовой линии до центра пятна (хроматографической зоны), соответствующего определяемого соединения;

L – расстояние, пройденное за это же время фронтом растворителя).

Коэффициенты подвижности в строго фиксированных условиях зависят практически только от природы определяемого соединения. Если невозможно подобрать селективный реагент для определенного вещества (идентификация по специфической окраске, то сравнивая R_f смеси и табличное значение R_f предполагаемого компонента, делают вывод о качественном составе.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. При идентификации аминокислот в концентрате из белкового гидролизата фронт растворителя (смесь н.бутанола, уксусной кислоты и воды) переместился от центра хроматографической бумаги на 55 мм. После опрыскивания хроматограммы растворов нингидрина получили три синих концентрических кольца с центрами, удаленными от стартовой линии на 20; 25 и 45 мм. В идентичных условиях хроматографировали растворы аминокислот и получили следующие коэффициенты подвижности:

| Аминокислоты | R_f | Аминокислоты | R_f |
|-----------------------|-------|--------------|-------|
| Аспарагиновая кислота | 0,24 | Валин | 0,64 |
| Глутаминовая кислота | 0,36 | Аланин | 0,82 |
| Лизин | 0,46 | Тирозин | 0,90 |

Какие аминокислоты содержатся в концентрате из белкового гидролизата?

Решение: рассчитывают коэффициенты смещения пятен, полученные при хроматографировании белкового гидролизата:

$$R_{f1} = \frac{20}{55} = 0,36; \quad R_{f2} = \frac{25}{55} = 0,46; \quad R_{f3} = \frac{45}{55} = 0,81$$

Сравнивают рассчитанные R_{f} величинами, полученными для аминокислот. Наиболее близкие значения соответствуют глутаминовой кислоте (0,36), лизину (0,46) и аланину (0,82).

Ответ: в белковом гидролизате присутствуют глутаминовая кислота, лизин, аланин.

Задача 2. В катализаторе, применяемом при получении твердых жиров из растительного масла, могут содержаться никель, кобальт, железо, медь. Катализатор растворили в хлористоводородной кислоте, каплю полученного раствора поместили на стартовую линию и хроматографировали в потоке смеси ацетона и хлористоводородной кислоты. Полученную хроматограмму высушили, после опрыскивания насыщенным раствором диметилглиоксима и выдерживании в парах аммиака получили пятно ярко-розового цвета. При обработке хроматограммы раствором гексацианоферрата(II) калия на хроматограмме появилось пятно сине-зеленого цвета. После проявления раствором рубеноводородной кислоты пятна с характерной окраской не обнаружили. Какие из предполагаемых металлов находятся в катализаторе?

Решение: качественный анализ методом хроматографии на плоскости можно проводить по окраске пятен, получаемых при обработке хроматограмм специфическими реагентами. Диметилглиоксим при взаимодействии с Ni^{2+} образует соединения ярко-розовой окраски; рубеноводородная кислота, взаимодействуя с Co^{2+} , окрашивает пятно в желто-серый цвет; гексацианоферрата(II) калия с Cu^{2+} образует коричневые пятна, с Fe^{3+} - пятна сине-зеленого цвета. При растворении анализируемого катализатора в

хлористоводородной кислоте могут образоваться ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} . При обработке специфическими реагентами получены пятна, характерные для никеля и железа.

Ответ: Fe^{3+} и Ni^{2+} .

Задача 3. Синтезированное лекарственное средство содержит пропазин и дипразин. Состав средства идентифицировали методом хроматографии в тонком слое с применением эталонов. На стартовую линию поместили по капле водных растворов анализируемого препарата и эталонов – пропазина и дипразина. При хроматографировании фронт растворителя переместился на 100 мм. Вдоль перемещения фронта растворителя через анализируемый препарат образовались два пятна, центры которых находились на расстоянии 38 (компонент X) и 79 (компонент Y) мм от стартовой линии. Расстояния до середины пятен пропазина и дипразина (эталонные) равны 40 и 78 мм соответственно. Идентифицировать компоненты X и Y, вычислить коэффициенты разделения пропазина и дипразина.

Решение: для надежной идентификации разделяемых компонентов применяют эталоны: одновременно с анализируемой смесью хроматографируют эталонные вещества, присутствие которых предполагают в пробе. Компоненты смеси идентифицируют, сравнивая их коэффициенты смещения с R_f пятен эталонов.

Рассчитывают коэффициенты смещения пятен, полученные при хроматографировании синтезированного лекарственного средства и эталонов:

$$R_{fX} = \frac{38}{100} = 0,38; \quad R_{fY} = \frac{79}{100} = 0,79;$$

$$R_{f\text{пропазин}} = \frac{40}{100} = 0,40; \quad R_{f\text{дипразин}} = \frac{78}{100} = 0,78;$$

Поскольку $R_{fX} \approx R_{f\text{пропазин}}$; $R_{fY} \approx R_{f\text{дипразин}}$, то X – пропазин, Y – дипразин.

Для оценки селективности разделения веществ A и B применяют коэффициент разделения α :

$$\alpha = \frac{X_A}{X_B},$$

где X_A и X_B – расстояния от стартовой линии до центра пятна компонентов А и В соответственно.

Если $\alpha \rightarrow 1$, то компоненты А и В не разделяются. Коэффициент разделения пропазина и дипразина:

$$\alpha = 79/38 = 2,08,$$

при хроматографировании в данных условиях компоненты полностью разделяются.

Ответ: X – пропазин, Y – дипразин; компоненты полностью разделяются; $\alpha = 2,08$.

Задача 4. При разделении смеси бензойной C_6H_5COOH и *para*-аминобензойной кислот $NH_2C_6H_4COOH$ методом хроматографии в тонком слое в потоке смеси гексана и ацетона установлены коэффициенты смещения R_f , равные 0,54 и 0,30 соответственно. Вычислить относительные коэффициенты смещения R_f обеих кислот, если для стандарта (*ortho*-хлорбензойная кислота) $R_f = 0,48$.

Решение: коэффициент смещения R_f зависит от природы растворителя и его чистоты, природы сорбента или бумаги, техники эксперимента и других факторов. Для учета влияний условий хроматографирования на плоскости вводят относительный коэффициент смещения R_f :

$$R_f = \frac{x}{x_{cm}} = \frac{R_f}{R_{fcm}},$$

где X и R_f – смещение центра пятна и коэффициент смещения определяемого вещества; $X_{ст}$ и $R_{f ст}$ – смещение центра пятна и коэффициент смещения стандарта.

Относительные коэффициенты смещения:

$$\text{– бензойной кислоты } R_{f\text{р}} = \frac{0,54}{0,48} = 1,13;$$

$$\text{– } para\text{-аминобензойной кислоты } R_{f\text{р}} = \frac{0,30}{0,48} = 0,63$$

Ответ: $R_{f\text{р}}(C_6H_5COOH) = 1,13$; $R_{f\text{р}}(NH_2C_6H_4COOH) = 0,63$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Смесь галогенидов X^- и Y^- в присутствии стандарта (SCN^-) хроматографировали на бумаге, подвижная фаза – смесь пиридина и воды. После проявления хроматограммы рассчитали относительные коэффициенты смещения: $R_f(SCN^-) = 0,47$; $R_f(X^-) = 0,21$; $R_f(Y^-) = 0,70$. В тех же условиях установили относительные коэффициенты смещения эталонов $R_f(Cl^-) = 0,49$; $R_f(I^-) = 1,51$. Вычислить относительные коэффициенты смещения галогенидов X^- и Y^- и идентифицировать их.

2. При хроматографировании на бумаге раствора смеси хлоридов (подвижная фаза – ацетон, насыщенный HCl) получили коэффициенты смещения 0,74; 0,32 и 0,97 для хлоридных комплексов Cu^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} соответственно. Для хлоридного комплекса Co^{2+} в тех же условиях $R_f = 0,54$. Рассчитать относительные коэффициенты смещения катионов.

3. Лизин и тирозин разделили методом нисходящей хроматографии на бумаге в потоке смеси n – бутанола, уксусной кислоты и воды. Фронт растворителя переместился на 100 мм, после проявления хроматограммы раствором нингидрина центры пятен лизина и тирозина сместились на 72 и 7 мм соответственно. Найти коэффициенты смещения аминокислот и коэффициент разделения.

4. Раствор, содержащий смесь хлоридов щелочноземельных металлов X , Y , Z , хроматографировали в потоке раствора коллидина в воде. Стандарт – раствор соли Sr^{2+} . После элюирования и проявления хроматограммы измерили расстояния, пройденные фронтом растворителя - 100 мм; до центров пятен компонентов смеси $X = 52$ мм, $Y = 26$ мм, $Z = 65$ мм и стандарта $Sr^{2+} = 40$ мм. В тех же условиях относительные коэффициенты смещения Ca^{2+} , Ba^{2+} и Mg^{2+} составили 0,65; 1,31 и 1,62 соответственно. Идентифицировать компоненты X , Y , Z .

5. При хроматографировании на бумаге в потоке смеси n .пропанола, этанола и воды раствора, содержащего моно- и дисахара, получили пятна, прошедшие от стартовой линии 11,9; 11,4 и 8,7 см (проявитель – смесь бензидина, ледяной уксусной кислоты и

абсолютного этанола). Расстояние, пройденное эталоном (глюкоза) - 11,4 см.

При хроматографировании стандартных растворов сахаров в тех же условиях относительные коэффициенты R_f сахаров составили: фруктоза – 1,048; глюкоза – 1,000; сахароза – 0,899; мальтоза – 0,766. Какие сахара присутствуют в анализируемом растворе?

Глава 10 МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. При определении содержания свинца в сплаве были получены следующие результаты (%): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,49. Оценить наличие грубых ошибок, рассчитать среднее арифметическое значение и его доверительный интервал.

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

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

Предполагаем, что значения 14,25 и 14,58 являются результатами грубой ошибки. Рассчитываем критерий Q для этих величин по формуле

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

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

$$Q_1 = \frac{(14,40 - 14,25)}{(14,58 - 14,25)} = 0,45; \quad Q_2 = \frac{(14,58 - 14,54)}{(14,58 - 14,25)} = 0,12$$

Для $\alpha = 0,95$ и $n = 10$ табличное значение 0,42 (табл. 13 Прил.).

$Q_1 > 0,42$, поэтому значение $x_1 = 14,25$ считаем недостоверным и исключаем из числа статистически обрабатываемых величин.

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

Вычисляем среднее арифметическое значение из 9 определений по формуле

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

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

$$\bar{X} = \frac{(14,40 + 14,43 + 14,44 + 14,45 + 14,49 + 14,50 + 14,52 + 14,54 + 14,58)}{9} = 14,48$$

Находим стандартное отклонение: $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$,

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

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

Стандартное отклонение среднего результата равно:

$$S\bar{x} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}} = \frac{5,82 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{9}} = 1,94 \cdot 10^{-2}.$$

Вычисляем доверительный интервал, принимая по табл. 12 приложения $t_{\alpha, f} = 2,31$ ($\alpha = 0,95$); $f = 9 - 1 = 8$;

$$\varepsilon_{\alpha} = t_{\alpha, f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} = t_{\alpha, f} \cdot S\bar{x}; \quad \varepsilon_{\alpha} = 2,31 \cdot 1,94 \cdot 10^{-2} = 4,48 \cdot 10^{-2}.$$

Оцениваем еще раз наличие грубых ошибок по критерию $3S$:

$$3S = 3 \cdot 5,82 \cdot 10^{-2} = 0,17.$$

Сравнивая величины $(x_i - \bar{X})$ и $3S = 0,17$, видим, что ни одно из отклонений от среднего не выходит за пределы $3S$. Следовательно, величины x_i не содержат грубых ошибок.

Среднее значение результата анализа свинца при $\alpha = 0,95$ определяется доверительным интервалом $\bar{x} \pm t_{\alpha, f} \cdot S\bar{x} = \bar{x} \pm \varepsilon_{\alpha}$.

т.е. $14,48 \pm 0,04\%$ Pb. Результат определения должен быть числом с двумя значащими цифрами после запятой, так, как это соответствует полученной точности анализа.

Задача 2. Вычислить стандартное отклонение единичного определения никеля в четырех пробах стали с различным содержанием Ni, если получены следующие результаты анализа, %

- 1) 1,22; 1,18; 1,22; 1,21; 2) 2,01; 1,98; 2,02; 1,99;
3) 3,25; 2,23; 3,22; 3,26; 4) 4,49; 4,47; 4,50; 4,46.

Рассчитать коэффициенты вариации для каждого образца.

Решение: Находим среднее значение содержания Ni в каждой пробе по формуле:

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

$$1) \bar{X} = \frac{(1,22+1,18+1,22+1,21)}{4} = 1,21$$

$$2) \bar{X} = \frac{(2,01+1,98+2,02+1,99)}{4} = 2,00$$

$$3) \bar{X} = \frac{(3,25+3,23+3,22+3,26)}{4} = 3,24$$

$$4) \bar{X} = \frac{(4,49+4,47+4,50+4,46)}{4} = 4,48$$

Рассчитываем для каждой пробы $\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2$

$$1) 0,01^2 + 0,03^2 + 0,01^2 + 0,00^2 = 11 \cdot 10^{-4};$$

$$2) 0,01^2 + 0,02^2 + 0,02^2 + 0,01^2 = 10 \cdot 10^{-4};$$

$$3) 0,01^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,02^2 = 10 \cdot 10^{-4};$$

$$4) 0,01^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,02^2 = 10 \cdot 10^{-4}.$$

Рассчитываем стандартное отклонение единичного определе-

ния по формуле
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{j=m} \sum_{i=1}^{i=n} (x_{i,j} - \bar{x}_j)^2}{n-m}},$$

S – общее стандартное отклонение.

$$S = \sqrt{\frac{11 \cdot 10^{-4} + 10 \cdot 10^{-4} + 10 \cdot 10^{-4} + 10 \cdot 10^{-4}}{(4 \cdot 4 - 4)}} = 1,85 \cdot 10^{-2}$$

$$S = 0,019.$$

Вычисляем коэффициент вариации по формуле: $V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$

$$1) V = \frac{0,019 \cdot 100}{1,21} = 1,57\%; \quad 2) V = \frac{0,019 \cdot 100}{2,00} = 0,95\%;$$

$$3) V = \frac{0,019 \cdot 100}{3,24} = 0,59\%; \quad 4) V = \frac{0,019 \cdot 100}{4,48} = 0,42\%$$

Задача 3. При анализе стандартного образца, содержащего 1,47% Ag, были определены следующие результаты (%): 1,31; 1,45; 1,42; 1,32; 1,30. Определить S , $\epsilon_{0,95}$ и сделать выводы о возможности систематической ошибки в использованном методе определения серебра.

Решение: находим среднее арифметическое значение:

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

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

Вычисляем стандартное отклонение: $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$

$$S = \sqrt{\frac{0,05^2 + 0,09^2 + 0,06^2 + 0,04^2 + 0,06^2}{(5-1)}} = 6,69 \cdot 10^{-2}$$

Рассчитываем доверительный интервал значения \bar{X} :

$$\bar{x} \pm t_{\alpha, f} \cdot S_{\bar{x}} = \bar{x} \pm \epsilon_{\alpha}$$

$$\bar{X} \pm t_{\alpha, f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} = 1,36 \pm 2,78 \cdot 6,69 \cdot 10^{-2} / \sqrt{5} = 1,36 \pm 0,09.$$

$t_{\alpha, f} = 2,78$ принимаем по табл. 12 приложения для $\alpha = 0,95$ и $f = 5-1+4$.

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

Задача 4. Массовую долю (%) CuO в минерале определили методом иодометрии и методом комплексонометрии. По первому методу получили результаты (%): 38,20; 38,00; 37,66. По второму методу (%): 37,70; 37,65; 37,55. Значимо ли различаются результаты данных методов?

Решение: Вычисляем среднее для каждого метода:

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

$$\bar{X}_1 = \frac{(38,20+38,00+37,66)}{3} = 37,95 \quad \bar{X}_2 = \frac{(37,70+37,65+37,55)}{3} = 37,63$$

Рассчитываем дисперсии: $S^2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$

$$S_1^2 = \frac{[(38,20-37,95)^2 + (38,00-37,95)^2 + (37,66-37,95)^2]}{(3-1)} = 0,07458$$

$$S_2^2 = \frac{[(37,70-37,63)^2 + (37,65-37,63)^2 + (37,55-37,63)^2]}{(3-1)} = 0,00583$$

Проводим сравнение точности обоих методов, используя F-распределение.

$$\text{Вычисляем значение } F_{\text{экрп}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,07458}{0,00583} = 12,78.$$

Полученные значения $F_{\text{экрп}}$ сопоставляем с табличным значением F-распределения (табл. 14 приложения) при $\alpha = 0,95$ и числах степеней свободы $f_1 = 2$ и $f_2 = 2$.

$F_{0,95;2;2} = 19,00$. Так как $F_{0,95;2;2} > F_{\text{экрп}}$, то расхождение между дисперсиями незначимо и, следовательно, методы обладают одинаковой точностью.

С помощью t-критерия оцениваем расхождение между x_1 и x_2 . Среднее взвешенное двух дисперсий рассчитываем по формуле

$$S_2 = [(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2] / (n_1+n_2-2) = (2 \cdot 0,07458 + 2 \cdot 0,00583) / (3+3-2) = 0,04018$$

$$\text{Величина } t_{\text{экрп}} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{S^2}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{36,95 - 36,63}{\sqrt{0,04018}} \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{3+3}} = 1,96.$$

Сопоставляем полученное значение $t_{\text{экрп}}$ с табличным $t_{0,95;4} = 2,776$ (при $\alpha = 0,95$ и $f = 3+3-2 = 4$). Так как $t_{\text{экрп}} < t_{0,95;4}$, то различие между \bar{X}_1 и \bar{X}_2 незначимо. Следовательно, все результаты обоих методов отражают истинное содержание CuO в минерале. Поэтому данные анализа могут быть представлены в виде: $\bar{X} \pm t_{\alpha, f} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$

Следовательно,

$$\bar{X} = \frac{(38,20 + 38,00 + 37,66 + 37,70 + 37,65 = 37,55)}{6} = 37,79$$

$$t_{\alpha, f} = 2,571; S = 0,25.$$

Результат анализа: $(37,79 \pm 0,26)\%$.

Задачи для самостоятельного решения

1. В серебряной монете при анализе параллельных проб получили следующее содержание серебра (%): 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).

2. При определении содержания марганца в почве получили следующие результаты (%): $5,3 \cdot 10^{-2}$; $5,9 \cdot 10^{-2}$; $7,3 \cdot 10^{-2}$; $12,0 \cdot 10^{-2}$; $6,9 \cdot 10^{-2}$;

$4,3 \cdot 10^{-2}$; $3,8 \cdot 10^{-2}$; $6,3 \cdot 10^{-2}$; $10,0 \cdot 10^{-2}$; $4,8 \cdot 10^{-2}$. Вычислить стандартное отклонение и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).

3. При определении молярной концентрации эквивалента перманганата калия тремя студентами получены следующие результаты (моль/л): 1) 0,1013; 0,1012; 0,1012; 0,1014; 2) 0,1015; 0,1012; 0,1012; 0,1013;

3) 0,1013; 0,1015; 0,1015; 0,1013.

Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $\alpha = 0,95$).

4. При анализе топаза получили следующие данные о содержании в нем Al_2O_3 , %: 53,96; 54,15; 54,05; 54,03; 54,32. Установить, является ли последний результат грубой ошибкой.

5. При титровании 0,1285 н стандартного раствора серной кислоты раствором гидроксида натрия получили следующие значения молярной концентрации эквивалента (моль – экв/л): 0,1274; 0,1278; 0,1280; 0,1275. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении молярной концентрации эквивалента серной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барсукова З.А. Аналитическая химия / З.А. Барсукова. – М.: Изд-во Высшая школа, 1990. – 320 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова; под. Ред. В.П. Васильева. – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Дрофа, 2003. – 320 с.
3. Задачник по аналитической химии / Н.Ф. Клещев, Е.А. Алферов, Н.В. Базалей.; под ред. Н.Ф. Клещева. – М.: Изд-во «Химия», 1993. – 224 с.
4. Коренман Я.И. Задачник по аналитической химии. Титриметрические методы анализа / Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, С.П. Калинин. – Воронеж: Изд-во Воронеж.гос. технол. акад., 2001. – 336 с.
5. Коренман Я.И. Задачник по аналитической химии. Физико-химические методы анализа / Я.И. Коренман, П.Т. Суханов. – Воронеж: Изд-во Воронеж.гос. технол. акад., 2004. – 360 с.
6. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др.; под. Ред. Ю.А. Золотова. – М.: Изд-во Высш. шк., 2004. – 412 с.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (Аналитика). В 2 кн.: Учебное пособие для вузов. / Ю.Я. Харитонов. - М.: Изд-во Высш. шк., 2001. – 615 с., 559 с.
8. Толстоусов В.Н. Задачник по количественному анализу / В.И. Толстоусов, С.М. Эфрос. – Л.: Изд-во «Химия», 1986. – 161 с.
9. Цитович И.К. Курс аналитической химии / И.К. Цитович. – СПб.: Изд-во «Лань», 2009. – 494 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Произведения растворимости (ПР) солей и гидроксидов

| Соединение | ПР | рПР |
|---|----------------------|-------|
| Al(OH) ₃ | $1,1 \cdot 10^{-15}$ | 14,96 |
| Ag ₃ AsO ₄ | $1,0 \cdot 10^{-22}$ | 22,00 |
| AgBr | $5,3 \cdot 10^{-13}$ | 12,28 |
| Ag ₂ CO ₃ | $8,2 \cdot 10^{-12}$ | 11,09 |
| AgCl | $1,8 \cdot 10^{-10}$ | 9,75 |
| Ag ₂ CrO ₄ | $1,1 \cdot 10^{-12}$ | 11,95 |
| AgI | $8,3 \cdot 10^{-17}$ | 16,08 |
| AgIO ₃ | $3,1 \cdot 10^{-8}$ | 7,52 |
| AgOH | $2,0 \cdot 10^{-8}$ | 7,7 |
| Ag ₃ PO ₄ | $1,3 \cdot 10^{-20}$ | 19,89 |
| Ag ₂ S | $6,3 \cdot 10^{-50}$ | 49,20 |
| Ba(OH) ₂ | $2,2 \cdot 10^{-1}$ | 0,66 |
| BaCO ₃ | $5,1 \cdot 10^{-9}$ | 8,29 |
| BaC ₂ O ₄ | $1,7 \cdot 10^{-7}$ | 6,77 |
| BaCrO ₄ | $1,2 \cdot 10^{-10}$ | 9,93 |
| Ba ₃ (PO ₄) ₂ | $6,0 \cdot 10^{-39}$ | 38,22 |
| BaSO ₄ | $1,1 \cdot 10^{-10}$ | 9,97 |
| CaCO ₃ | $4,8 \cdot 10^{-9}$ | 8,32 |
| CaC ₂ O ₄ | $3,8 \cdot 10^{-9}$ | 8,42 |
| CaCrO ₄ | $2,3 \cdot 10^{-2}$ | 1,64 |
| CaF ₂ | $4,0 \cdot 10^{-11}$ | 10,40 |
| Ca(OH) ₂ | $2,2 \cdot 10^{-2}$ | 1,66 |
| CaSO ₄ | $2,4 \cdot 10^{-5}$ | 4,62 |
| Cd(OH) ₂ | $5,9 \cdot 10^{-15}$ | 14,23 |
| CdS | $7,9 \cdot 10^{-27}$ | 26,10 |
| Cu(OH) ₂ | $2,2 \cdot 10^{-20}$ | 19,66 |
| Fe(OH) ₂ | $1,0 \cdot 10^{-15}$ | 15,00 |
| Fe(OH) ₃ | $3,2 \cdot 10^{-38}$ | 37,50 |
| FeS | $3,8 \cdot 10^{-20}$ | 19,42 |
| Fe ₂ S ₃ | $1,0 \cdot 10^{-88}$ | 88 |
| HgS | $1,6 \cdot 10^{-52}$ | 51,80 |
| Mg(OH) ₂ | $5,5 \cdot 10^{-12}$ | 11,26 |
| MgCO ₃ | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | 4,3 |
| MgNH ₄ PO ₄ | $2,5 \cdot 10^{-13}$ | 12,6 |
| PbBr ₂ | $9,1 \cdot 10^{-6}$ | 5,04 |

| Соединение | ПР | рПР |
|---|----------------------|-------|
| PbCl ₂ | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | 4,77 |
| PbCO ₃ | $1,0 \cdot 10^{-13}$ | 13,0 |
| PbI ₂ | $8,7 \cdot 10^{-9}$ | 8,06 |
| Pb ₃ (PO ₄) ₂ | $7,9 \cdot 10^{-43}$ | 42,10 |
| PbSO ₄ | $1,6 \cdot 10^{-8}$ | 7,80 |
| SrSO ₄ | $3,2 \cdot 10^{-7}$ | 6,49 |
| ZnCO ₃ | $1,5 \cdot 10^{-11}$ | 10,84 |
| ZnC ₂ O ₄ | $2,0 \cdot 10^{-8}$ | 7,70 |
| ZnS | $1,6 \cdot 10^{-24}$ | 23,80 |

Таблица 2

Константы диссоциации (K_д) слабых электролитов

| Название | Формула | K _д | рK _д |
|-------------------------------|---|----------------------|-----------------|
| Азотистая | HNO ₂ | $6,9 \cdot 10^{-4}$ | 3,16 |
| Борная (орто): | | | |
| K ₁ | H ₃ BO ₃ | $7,1 \cdot 10^{-10}$ | 9,15 |
| K ₂ | | $1,8 \cdot 10^{-13}$ | 12,74 |
| K ₃ | | $1,6 \cdot 10^{-14}$ | 13,80 |
| Борная (тетра): | | | |
| K ₁ | H ₂ B ₄ O ₇ | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | 3,74 |
| K ₂ | | $2,0 \cdot 10^{-8}$ | 7,70 |
| Бромноватая | HBrO ₃ | $2,0 \cdot 10^{-1}$ | 0,70 |
| Бромноватистая | HbrO | $2,2 \cdot 10^{-9}$ | 8,66 |
| Гидросернистая (дитионистая) | H ₂ S ₂ O ₄ | $5,0 \cdot 10^{-1}$ | 0,30 |
| K ₁ | | | |
| K ₂ | | $3,2 \cdot 10^{-3}$ | 2,50 |
| Дихромовая K ₂ | H ₂ Cr ₂ O ₇ | $2,3 \cdot 10^{-2}$ | 1,64 |
| Иодноватая | HIО ₃ | $1,7 \cdot 10^{-1}$ | 0,77 |
| Иодноватистая | HIО | $2,3 \cdot 10^{-11}$ | 10,64 |
| Марганцовистая K ₁ | H ₂ MnO ₄ | 10^{-1} | 1 |
| K ₂ | | $7,1 \cdot 10^{-1}$ | 10,15 |
| Муравьиная | HCOOH | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | 3,75 |
| Мышьяковистая | H ₃ AsO ₃ | $5,9 \cdot 10^{-10}$ | 9,23 |
| Название | Формула | K _д | рK _д |
| Пероксид водорода | H ₂ O ₂ | $2,0 \cdot 10^{-12}$ | 11,70 |
| Роданистоводородная | HSCN | 10 | -1 |
| Название | Формула | K _д | рK _д |

| Название | Формула | K_d | pK_d |
|-----------------------------|-----------------|-----------------------|--------|
| Серная K_2 | H_2SO_4 | $1,15 \cdot 10^{-2}$ | 1,94 |
| Сернистая K_2 | H_2SO_3 | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | 1,85 |
| K_2 | | $6,2 \cdot 10^{-8}$ | 7,20 |
| Сероводородная K_1 | H_2S | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | 6,99 |
| K_2 | | $2,5 \cdot 10^{-13}$ | 12,60 |
| Синильная | HCN | $5,0 \cdot 10^{-10}$ | 9,30 |
| Тиосерная K_1 | $H_2S_2O_3$ | $2,5 \cdot 10^{-1}$ | 0,60 |
| K_2 | | $1,9 \cdot 10^{-2}$ | 1,72 |
| Трихлоруксусная | CCl_3COOH | $2,1 \cdot 10^{-1}$ | 0,70 |
| Угольная K_1 | $CO_2(aq)+H_2O$ | $4,5 \cdot 10^{-7}$ | 6,35 |
| K_2 | | $4,8 \cdot 10^{-11}$ | 10,32 |
| Уксусная | CH_3COOH | $1,74 \cdot 10^{-5}$ | 4,76 |
| Фосфористая K_1 | H_3PO_3 | $3,1 \cdot 10^{-2}$ | 1,51 |
| K_2 | | $1,6 \cdot 10^{-7}$ | 6,79 |
| Фосфорная (орто) K_1 | H_3PO_4 | $7,1 \cdot 10^{-3}$ | 2,15 |
| K_2 | | $6,2 \cdot 10^{-8}$ | 7,21 |
| K_3 | | $5,0 \cdot 10^{-13}$ | 12,0 |
| Фосфористоводородная | HF | $6,2 \cdot 10^{-4}$ | 3,21 |
| Хлористая | $HClO_2$ | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | 1,97 |
| Хлорноватистая | $HClO$ | $2,95 \cdot 10^{-8}$ | 7,53 |
| Хлорноуксусная | $CH_2ClCOOH$ | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 2,86 |
| Хромовая K_1 | H_2CrO_4 | $1,6 \cdot 10^{-1}$ | 0,80 |
| K_2 | | $3,2 \cdot 10^{-7}$ | 6,50 |
| Циановая | $HOCN$ | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | 3,57 |
| Щавелевая K_1 | $H_2C_2O_4$ | $5,6 \cdot 10^{-2}$ | 1,25 |
| Основания | | | |
| Аммиака раствор | $NH_3 + H_2O$ | $1,76 \cdot 10^{-5}$ | 4,755 |
| Бария гидроксид K_2 | $Ba(OH)_2$ | $2,3 \cdot 10^{-1}$ | 0,64 |
| Кальция гидроксид K_2 | $Ca(OH)_2$ | $4,0 \cdot 10^{-2}$ | 1,40 |
| Свинца гидроксид (II) K_1 | $Pb(OH)_2$ | $9,55 \cdot 10^{-4}$ | 3,02 |
| K_2 | | $3,0 \cdot 10^{-8}$ | 7,52 |
| Марганца гидроксид (II) | $Mn(OH)_2$ | $5,0 \cdot 10^{-4}$ | 3,30 |
| Никеля гидроксид | $Ni(OH)_2$ | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | 4,60 |
| Цинка гидроксид | $Zn(OH)_2$ | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | 4,40 |
| Железа гидроксид (III) | $Fe(OH)_3$ | $1,82 \cdot 10^{-10}$ | 10,74 |
| Меди гидроксид | $Cu(OH)_2$ | $3,4 \cdot 10^{-7}$ | 6,47 |

Таблица 3

Полуреакции и стандартные окислительные потенциалы восстановления окислителей в водных растворах по отношению к водородному электроду (при $t = 25^\circ\text{C}$)

| Элемент | Уравнение полуреакции | $\varphi_{\text{ОКИСЛ.}}^0, \text{ В}$ | Примечания |
|---------|---|--|------------|
| Ag | $\text{Ag}_2\text{O}_{\text{TB}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{\text{TB}} + \text{H}_2\text{O}$ | +1,173 | 35° |
| | $\text{Ag}_2\text{O}_{\text{TB}} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{\text{TB}} + 2\text{OH}^-$ | +0,342 | |
| | $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4,\text{TB}} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{\text{TB}} + \text{CrO}_4^{2-}$ | +0,447 | |
| | $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TB}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{\text{TB}} + \text{H}_2\text{S}_{\text{r}}$ | -0,036 | |
| | $\text{AgCl}_{\text{TB}} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{TB}} + \text{Cl}^-$ | +0,222 | |
| | $\text{AgBr}_{\text{TB}} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{TB}} + \text{Br}^-$ | +0,071 | |
| | $\text{AgI}_{\text{TB}} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{TB}} + \text{I}^-$ | -0,152 | |
| Al | $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}_{\text{TB}}$ | -1,66 | |
| | $\text{Al}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}^+$ | -2,76 | |
| | $\text{Al}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Al}_{\text{TB}}$ | -0,55 | |
| | $\text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}_{\text{TB}} + 3\text{OH}^-$ | -1,262 | |
| As | $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,559 | |
| | $\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{As}_{\text{TB}} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,248 | |
| | $\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{As}_{\text{TB}} + 4\text{OH}^-$ | -0,68 | |
| | $\text{As}_{\text{TB}} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{e} \rightleftharpoons \text{AsH}_3, \text{ r}$ | -0,608 | |
| Au | $\text{Au}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}^+$ | +1,41 | |
| | $\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}_{\text{TB}}$ | +1,50 | |
| | $\text{Au}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au}_{\text{TB}}$ | +1,68 | |
| | $\text{AuCl}_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}_{\text{TB}} + 4\text{Cl}^-$ | +1,002 | |
| B | $\text{H}_2\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{B}_{\text{TB}} + 3\text{H}_2\text{O}$ | -0,869 | |
| | $\text{BO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{B}_{\text{TB}} + 3\text{H}_2\text{O}$ | -0,165 | |
| Ba | $\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ba}_{\text{TB}}$ | -2,905 | |
| Be | $\text{Be}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Be}_{\text{TB}}$ | -1,85 | |

| Элемент | Уравнение полуреакции | $\varphi_{\text{окисл.}}^0, \text{ В}$ | Примечания |
|---------|---|--|------------|
| | $\text{BeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Be}_{\text{TB}} + 6\text{OH}^-$ | -2,62 | |
| Bi | $\text{Bi}^{2+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi}_{\text{TB}}$ | +0,215 | |
| Br | $\text{Br}_{2,\text{ж}} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ | +1,09 | |
| | $\text{HBrO}_3 + 5\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | + 1,42 | |
| | $\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$ | + 0,61 | |
| | $2\text{BrO}^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}_{2,\text{ж}} + 2\text{H}_2\text{O}$ | + 2,09 | |
| | $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$ | +0,76 | |
| C | $\text{CO}_{2,\text{r}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{r}} + \text{H}_2\text{O}$ | - 0,12 | |
| | $2\text{CO}_{2,\text{r}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | - 0,49 | |
| Ca | $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ca}_{\text{TB}}$ | - 2,87 | |
| Cl | $\text{Cl}_{2,\text{r}} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ | +1,35 | |
| | $\text{Cl}_{2,\text{водн.}} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ | +1,39 | |
| | $2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2,\text{r}} + 8\text{H}_2\text{O}$ | +1,39 | |
| | $\text{ClO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | +1,21 | |
| | $2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2,\text{r}} + 3\text{H}_2\text{O}$ | +1,47 | |
| | $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | +1,63 | |
| Cr | $\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ | - 0,41 | |
| | $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}_{\text{TB}}$ | - 0,74 | |
| | $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}_{\text{TB}}$ | - 0,91 | |
| | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | + 1,33 | |
| | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_{3,\text{TB}} + 5\text{OH}^-$ | - 0,13 | |
| Cu | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ | + 0,16 | |
| | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{TB}}$ | + 0,34 | |
| | $\text{Cu}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{TB}}$ | + 0,52 | |
| F | $\text{F}_{2,\text{r}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{HF}$ | + 2,81 | |
| | $\text{F}_{2,\text{r}} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{F}^-$ | + 2,87 | |

| Элемент | Уравнение полуреакции | $\varphi_{\text{окисл.}}^0, \text{ В}$ | Примечания |
|---------|---|--|------------|
| | $\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$ | + 2,15 | |
| Fe | $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ | +0,77 | |
| | $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{ТВ}}$ | - 0,04 | |
| | $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{ТВ}}$ | - 0,44 | |
| Ga | $\text{H}_2\text{GaO}_3^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ga}_{\text{ТВ}} + 4\text{OH}^-$ | - 1,22 | |
| H | $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_{2,\text{г}}$ | $\pm 0,0000$ | |
| | $\text{H}_{2,\text{г}} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}^-$ | - 2,25 | |
| | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1,77 | |
| Hg | $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ | + 0,91 | |
| | $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{\text{ж}}$ | + 0,79 | |
| | $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2,\text{ТВ}} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{\text{ж}} + 2\text{Cl}^-$ | + 0,27 | |
| J | $\text{J}_3^- + 2\text{e} \rightleftharpoons 3\text{J}^-$ | - 0,536 | |
| | $\text{J}_{2,\text{водн}} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{J}^-$ | + 0,621 | |
| | $\text{HJO}_5^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{OJ}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1,898 | |
| K | $\text{K}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}_{\text{ТВ}}$ | - 2,925 | |
| Mg | $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}_{\text{ТВ}}$ | - 2,37 | |
| Mn | $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}_{\text{ТВ}}$ | - 1,18 | |
| | $\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ | + 0,576 | |
| | $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_{2,\text{ТВ}} + 4\text{OH}^-$ | + 0,588 | |
| | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1,507 | |
| | $\text{MnO}_{2,\alpha,\text{ТВ}} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1,23 | |
| Mo | $\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Mo}$ | - 0,200 | |
| | $\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Mo}_{\text{ТВ}} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +0,154 | |
| N | $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ | +0,835 | |
| | $\text{NO}_{2,\text{г}} + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{NO}_{\text{г}} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,049 | |
| | $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{NH}_{3,\text{г}} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,789 | |

| Элемент | Уравнение полуреакции | $\varphi_{\text{окисл.}}^0$, В | Примечания |
|---------|--|---------------------------------|------------|
| | $\text{N}_{2,\text{r}} + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3,\text{r}}$ | + 0,057 | |
| Na | $\text{Na}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}_{\text{TB}}$ | - 2,713 | |
| Ni | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ | - 0,250 | |
| O | $\text{O}_{2,\text{r}} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1,229 | |
| | $\text{O}_{2,\text{r}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ | + 0,69 | |
| | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1,776 | |
| P | $\text{P}_{\text{красн.}} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{PH}_{3,\text{r}}$ | - 0,111 | |
| | $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | + 0,121 | |
| | $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | - 0,276 | |
| | $\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{P}_{\text{красн.}} + 4\text{H}_2\text{O}$ | - 0,128 | |
| | $\text{PO}_4^{3-} + 11\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{PH}_{3,\text{r}} + 4\text{H}_2\text{O}$ | - 0,123 | |
| Pb | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}_{\text{TB}}$ | - 0,126 | |
| | $\text{Pb}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$ | + 1,694 | |
| | $\text{PbO}_{2,\text{TB}} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1,455 | |
| | $\text{PbO}_{2,\text{TB}} + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_{4,\text{TB}} + 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1,685 | |
| | $\text{PbSO}_{4,\text{TB}} + 2\text{Pb}_{\text{TB}} + \text{SO}_4^{2-}$ | - 0,335 | |
| Pt | $\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$ | + 1,188 | |
| S | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | + 0,17 | |
| | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ | - 0,93 | |
| | $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{S}_{\text{TB.}} + 4\text{H}_2\text{O}$ | + 0,357 | |
| | $\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{S}_{\text{TB.}} + \text{H}_2\text{O}$ | + 0,451 | |
| | $\text{S}_{\text{TB}} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$ | - 0,476 | |
| | $\text{S}_{\text{TB}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{\text{r.}}$ | + 0,142 | |
| Sb | $\text{Sb}^{\text{V}} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sb}^{\text{III}}$ | + 0,818 | 6M HCl |

| Элемент | Уравнение полуреакции | $\varphi_{\text{ОКИСЛ.}}^0, \text{ В}$ | Примечания |
|---------|---|--|------------|
| | $\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Sb}_{\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{O}$ | + 0,212 | |
| | $\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ | + 0,383 | |
| Sc | $\text{Sc}^{+3} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Sc}_{\text{ТВ}}$ | - 2,08 | |
| Se | $\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | + 0,880 | |
| Sn | $\text{Sn}^{\text{IV}} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{\text{II}}$ | + 0,154 | |
| | $\text{Sn}^{\text{IV}} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{ТВ}}$ | + 0,01 | |
| | $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{ТВ}}$ | - 0,136 | |
| | $\text{SnO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ | + 0,844 | |
| | $\text{HSnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}_2\text{O}$ | + 0,333 | |
| W | $\text{W}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{W}$ | - 0,05 | |
| Zn | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}_{\text{ТВ}}$ | - 0,763 | |
| | $\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}_2\text{O}$ | + 0,441 | |
| | $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}_{\text{ТВ}} + 4\text{OH}^-$ | - 1,216 | |

Таблица 4

Константы устойчивости некоторых комплексов

| Комплекс | K_{y1} | K_{y2} | K_{y3} | K_{y4} |
|--------------------------------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ | $2,09 \cdot 10^3$ | $1,62 \cdot 10^7$ | | |
| $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ | | $7,08 \cdot 10^{19}$ | $3,55 \cdot 10^{20}$ | $2,63 \cdot 10^{19}$ |
| $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ | $1,1 \cdot 10^9$ | $5,01 \cdot 10^{18}$ | $1,0 \cdot 10^{27}$ | $1,00 \cdot 10^{33}$ |
| $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ | 10^3 | $2,00 \cdot 10^5$ | $3,98 \cdot 10^7$ | |
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ | 97,7 | $3,16 \cdot 10^3$ | $2,69 \cdot 10^4$ | $1,18 \cdot 10^5$ |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ | $8,51 \cdot 10^5$ | $5,5 \cdot 10^8$ | | |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | $9,77 \cdot 10^3$ | $2,14 \cdot 10^7$ | $1,15 \cdot 10^{10}$ | $1,07 \cdot 10^{12}$ |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{3-}$ | | $1,0 \cdot 10^{24}$ | $3,98 \cdot 10^{28}$ | $2,0 \cdot 10^{30}$ |
| FeHPO_4^+ | $2,24 \cdot 10^9$ | | | |

| Комплекс | K_{y1} | K_{y2} | K_{y3} | K_{y4} |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| HgI_4^{2-} | $7,41 \cdot 10^{12}$ | $6,61 \cdot 10^{23}$ | $3,98 \cdot 10^{27}$ | $1,51 \cdot 10^{30}$ |
| $HgBr_4^{2-}$ | $1,12 \cdot 10^9$ | $2,14 \cdot 10^{17}$ | $5,5 \cdot 10^{19}$ | $4,37 \cdot 10^{21}$ |
| $HgCl_4^{2-}$ | $5,5 \cdot 10^6$ | $1,66 \cdot 10^{13}$ | $1,18 \cdot 10^{14}$ | $1,66 \cdot 10^{16}$ |
| $Pb(OH)_3^-$ | $7,94 \cdot 10^6$ | $6,31 \cdot 10^{10}$ | $2,0 \cdot 10^{11}$ | |
| $PbBr_4^{2-}$ | $1,7 \cdot 10^2$ | $1,0 \cdot 10^3$ | $6,76 \cdot 10^2$ | $8,51 \cdot 10^2$ |
| PbI_4^{2-} | 18,2 | $1,41 \cdot 10^3$ | $8,32 \cdot 10^3$ | $2,95 \cdot 10^4$ |
| $Zn(OH)_4^{2-}$ | $2,51 \cdot 10^6$ | $2,0 \cdot 10^{11}$ | $1,38 \cdot 10^{13}$ | $4,57 \cdot 10^{14}$ |

Таблица 5
Коэффициенты активности ионов в водных растворах при 25°C
(по Киланду)

| Ионы | при μ | | | | |
|--|-----------|-------|-------|------|------|
| | 0,001 | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1 |
| H_3O^+ | 0,967 | 0,933 | 0,914 | 0,86 | 0,83 |
| $Li^+, C_6H_5COO^-$ | 0,965 | 0,929 | 0,907 | 0,84 | 0,80 |
| $Na^+, IO_3^-, HSO_3^-,$ | 0,964 | 0,928 | 0,902 | 0,82 | 0,78 |
| $HCO_3^-, H_2PO_4^-,$ $H_2AsO_4^-, CH_3COO^-, OH^-, F^-,$ SCN^- | 0,964 | 0,926 | 0,902 | 0,81 | 0,76 |
| $HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-$ $, MnO_4^-,$ K^+, Cl^-, Br^- | 0,964 | 0,925 | 0,899 | 0,80 | 0,76 |
| $I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-,$ $HCOO^-, Rb^+, Cs^+, Tl^+$ | 0,964 | 0,924 | 0,898 | 0,80 | 0,75 |
| $Ag^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Be^{2+}$ | 0,872 | 0,755 | 0,690 | 0,52 | 0,45 |
| $Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ | 0,870 | 0,745 | 0,675 | 0,48 | 0,40 |
| $Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+},$ $Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+},$ | 0,868 | 0,744 | 0,670 | 0,46 | 0,38 |
| $Hg^{2+}, S^{2-}, Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-},$ | 0,868 | 0,742 | 0,665 | 0,46 | 0,37 |
| $C_2O_4^{2-}, Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}$ | 0,867 | 0,740 | 0,660 | 0,44 | 0,36 |
| $CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, Al^{3+}, Fe^{3+},$ | 0,738 | 0,543 | 0,445 | 0,24 | 0,18 |

| Ионы | при μ | | | | |
|---|-----------|-------|-------|------|------|
| | 0,001 | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1 |
| Cr^{3+} | | | | | |
| $\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{PO}_4^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ | 0,725 | 0,505 | 0,395 | 0,16 | 0,10 |
| $\text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}$ | 0,588 | 0,352 | 0,255 | 0,10 | 0,07 |
| $\text{Sn}^{4+}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | 0,571 | 0,310 | 0,201 | 0,05 | 0,02 |
| $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4^-$ | 0,96 | 0,93 | 0,90 | 0,83 | 0,79 |

Таблица 6

Аналитические множители гравиметрического анализа

| Определяемый компонент | Гравиметрическая форма | Аналитический множитель | Определяемый компонент | Гравиметрическая форма | Аналитический множитель |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| Ag | AgCl | 0,7526 | CaCl_2 | CaO | 1,9793 |
| AgNO_3 | AgCl | 1,1852 | CaO | CaCO_3 | 0,5603 |
| Ag_2O | AgCl | 0,8084 | CaSO_4 | CaO | 2,4276 |
| Al | Al_2O_3 | 0,5292 | Cl | AgCl | 0,2474 |
| Ba | BaSO_4 | 0,5885 | Fe | Fe_2O_3 | 0,6994 |
| BaCO_3 | BaSO_4 | 0,8455 | FeO | Fe_2O_3 | 0,7998 |
| BaCl_2 | BaSO_4 | 0,8923 | HCl | AgCl | 0,2544 |
| CO_2 | CaCO_3 | 0,4397 | H_2SO_4 | BaSO_4 | 0,4202 |
| CO_2 | CaO | 0,7848 | Mg | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,2185 |
| Ca | CaCO_3 | 0,4005 | MgCO_3 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,7576 |
| Ca | CaO | 0,7147 | MgO | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,3623 |
| CaCO_3 | CaO | 0,7847 | SO_3 | BaSO_4 | 0,3430 |
| CaCO_3 | CaSO_4 | 0,7351 | Si | SiO_2 | 0,4672 |

Таблица 7

Плотности водных растворов в $\text{г}/\text{см}^3$ при 20°C

| Массовая доля, % | H_2SO_4 | HNO_3 | HCl | KOH | NaOH | NH_3 |
|------------------|-------------------------|----------------|--------|--------|--------|---------------|
| 2 | 1,0116 | 1,0091 | 1,0081 | 1,0155 | 1,0207 | 0,9855 |
| 4 | 1,0250 | 1,0202 | 1,0179 | 1,0330 | 1,0428 | 0,9811 |
| 6 | 1,0385 | 1,0314 | 1,0278 | 1,0509 | 1,0648 | 0,9730 |
| 8 | 1,0522 | 1,0427 | 1,0377 | 1,0690 | 1,0869 | 0,9651 |
| 10 | 1,0661 | 1,0543 | 1,0476 | 1,0873 | 1,1089 | 0,9575 |
| 12 | 1,0802 | 1,0660 | 1,0576 | 1,1059 | 1,1309 | 0,9502 |
| 14 | 1,0947 | 1,0780 | 1,0676 | 1,1246 | 1,1530 | 0,9431 |
| 16 | 1,1094 | 1,0901 | 1,0777 | 1,1435 | 1,1751 | 0,9361 |

| Массовая доля, % | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | HCl | KOH | NaOH | NH ₃ |
|---------------------|--------------------------------|------------------|--------|--------|--------|-----------------|
| 18 | 1,1245 | 1,1025 | 1,0878 | 1,1626 | 1,1971 | 0,9294 |
| 20 | 1,1398 | 1,1150 | 1,0980 | 1,1818 | 1,2192 | 0,9228 |
| 22 | 1,1554 | 1,1277 | 1,1083 | 1,2014 | 1,2412 | 0,9164 |
| 24 | 1,1714 | 1,1406 | 1,1185 | 1,2210 | 1,2631 | 0,9102 |
| 26 | 1,1872 | 1,1536 | 1,1288 | 1,2408 | 1,2848 | 0,9040 |
| 28 | 1,2031 | 1,1668 | 1,1391 | 1,2609 | 1,3064 | 0,8980 |
| 30 | 1,2191 | 1,1801 | 1,1492 | 1,2813 | 1,3277 | 0,8920 |
| 32 | 1,2353 | 1,1934 | 1,1594 | 1,302 | 1,3488 | 0,8863 |
| 34 | 1,2518 | 1,2068 | 1,1693 | 1,324 | 1,3697 | 0,8809 |
| 36 | 1,2685 | 1,2222 | 1,1791 | 1,46 | 1,3901 | - |
| 38 | 1,2855 | 1,2335 | 1,1886 | 1,367 | 1,4102 | - |
| 40 | 1,3028 | 1,2466 | 1,1977 | 1,3881 | 1,4299 | - |
| 42 | 1,3205 | 1,259 | - | 1,410 | 1,449 | - |
| 44 | 1,3386 | 1,272 | - | 1,433 | 1,468 | - |
| 46 | 1,3570 | 1,285 | - | 1,456 | 1,487 | - |
| 48 | 1,3759 | 1,297 | - | 1,479 | 1,506 | - |
| 50 | 1,3952 | 1,310 | - | 1,5024 | 1,525 | - |
| 52 | 1,4149 | 1,322 | - | - | - | - |
| 54 | 1,4351 | 1,333 | - | - | - | - |
| 56 | 1,4558 | 1,345 | - | - | - | - |
| 58 | 1,4770 | 1,356 | - | - | - | - |
| 60 | 1,4987 | 1,367 | - | - | - | - |
| 62 | 1,520 | 1,377 | - | - | - | - |
| 64 | 1,542 | 1,386 | - | - | - | - |
| 66 | 1,565 | 1,396 | - | - | - | - |
| 68 | 1,587 | 1,405 | - | - | - | - |
| 70 | 1,6105 | 1,413 | - | - | - | - |
| 72 | 1,634 | 1,422 | - | - | - | - |
| 74 | 1,657 | 1,430 | - | - | - | - |
| 76 | 1,681 | 1,437 | - | - | - | - |
| 78 | 1,704 | 1,445 | - | - | - | - |
| 80 | 1,7272 | 1,452 | - | - | - | - |
| 82 | 1,749 | 1,459 | - | - | - | - |
| 84 | 1,769 | 1,465 | - | - | - | - |
| 88 | 1,802 | 1,477 | - | - | - | - |
| 90 | 1,8144 | 1,482 | - | - | - | - |
| 92 | 1,8240 | 1,487 | - | - | - | - |
| 94 | 1,8312 | 1,409 | - | - | - | - |
| 96 | 1,8355 | 1,497 | - | - | - | - |

| Массовая доля, % | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | HCl | KOH | NaOH | NH ₃ |
|------------------|--------------------------------|------------------|-----|-----|------|-----------------|
| 98 | 1,8361 | 1,505 | - | - | - | - |
| 100 | 1,8305 | 1,513 | - | - | - | - |

Таблица 8

Показатели преломления водных растворов

| n _D ²⁰ | Мас. доля растворов, % | | |
|------------------------------|------------------------|--|-------|
| | глюкозы | CaCl ₂ · 6 H ₂ O | NaCl |
| 1,3340 | 0,70 | 0,85 | 0,60 |
| 1,3350 | 1,40 | 1,71 | 1,20 |
| 1,3360 | 2,10 | 2,56 | 1,76 |
| 1,3370 | 2,80 | 3,42 | 2,32 |
| 1,3380 | 3,50 | 4,28 | 2,91 |
| 1,3390 | 4,20 | 5,15 | 3,52 |
| 1,3400 | 4,90 | 6,00 | 4,15 |
| 1,3410 | 5,60 | 6,90 | 4,77 |
| 1,3420 | 6,30 | 7,79 | 5,37 |
| 1,3430 | 7,00 | 8,65 | 6,00 |
| 1,3440 | 7,70 | 9,50 | 6,63 |
| 1,3450 | 8,40 | 10,40 | 7,20 |
| 1,3460 | 9,10 | 11,20 | 7,82 |
| 1,3470 | 9,80 | 12,10 | 8,45 |
| 1,3480 | 10,50 | 13,00 | 10,00 |
| 1,3490 | 11,20 | 13,90 | 9,67 |
| 1,3510 | 12,60 | 15,67 | 11,00 |
| 1,3510 | 12,60 | 15,67 | 11,00 |
| 1,3520 | 13,30 | 16,57 | 11,65 |
| 1,3530 | 14,00 | 17,45 | 12,30 |
| 1,3540 | 14,70 | 18,36 | 13,00 |

Таблица 9

Показатели преломления водных растворов сахарозы

| мас. доля сахарозы, % | n _D ²⁰ | мас. доля сахарозы, % | n _D ²⁰ | мас. доля сахарозы, % | n _D ²⁰ |
|-----------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| 0 | 1,3330 | 28 | 1,3775 | 56 | 1,4329 |
| 2 | 1,3359 | 30 | 1,3811 | 58 | 1,4373 |
| 4 | 1,3388 | 32 | 1,3847 | 60 | 1,4418 |
| 6 | 1,3417 | 34 | 1,3883 | 62 | 1,4464 |
| 8 | 1,3448 | 36 | 1,3920 | 64 | 1,4509 |

| мас. доля сахарозы, % | n_D^{20} | мас. доля сахарозы, % | n_D^{20} | мас. доля сахарозы, % | n_D^{20} |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| 10 | 1,3478 | 38 | 1,3958 | 66 | 1,4555 |
| 12 | 1,3509 | 40 | 1,3997 | 68 | 1,4608 |
| 14 | 1,3541 | 42 | 1,4036 | 70 | 1,4651 |
| 16 | 1,3573 | 44 | 1,4076 | 72 | 1,4700 |
| 18 | 1,3605 | 46 | 1,4117 | 74 | 1,4749 |
| 20 | 1,3638 | 48 | 1,4151 | 76 | 1,4799 |
| 22 | 1,3672 | 50 | 1,4200 | 78 | 1,4850 |
| 24 | 1,3706 | 52 | 1,4242 | 80 | 1,4901 |
| 26 | 1,3740 | 54 | 1,4285 | 82 | 1,4954 |

Таблица 10

$\alpha\gamma^{4-}$ в растворе ЭДТА при различных pH

| pH | $\alpha\gamma^{4-}$ | pH | $\alpha\gamma^{4-}$ |
|-----|----------------------|------|---------------------|
| 1,0 | $2,1 \cdot 10^{-18}$ | 7,0 | $4,8 \cdot 10^{-4}$ |
| 2,0 | $3,7 \cdot 10^{-14}$ | 8,0 | $5,4 \cdot 10^{-3}$ |
| 3,0 | $2,5 \cdot 10^{-11}$ | 9,0 | $5,2 \cdot 10^{-2}$ |
| 4,0 | $3,6 \cdot 10^{-9}$ | 10,0 | $3,5 \cdot 10^{-1}$ |
| 5,0 | $3,5 \cdot 10^{-7}$ | 11,0 | $8,5 \cdot 10^{-1}$ |
| 6,0 | $2,2 \cdot 10^{-5}$ | 12,0 | $9,8 \cdot 10^{-1}$ |

Таблица 11

Удельное вращение некоторых органических веществ
(водные растворы, 20° С)

| Оптически активное вещество | $[\alpha]_D^{20}$ | Оптически активное вещество | $[\alpha]_D^{20}$ |
|-----------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|
| Рафиноза | +104,0 | Сахароза | +66,8 |
| d-глюкоза | +112,2 → +52,5 | d-фруктоза | -133,5 → -91,5 |
| d-винная кислота | +12,0 | <i>l</i> -морфин (в метаноле) | -134,8 |
| <i>l</i> -винная кислота | -12,0 | хинин | -172,0 |
| Аскорбиновая кислота | +21,0 | α -аспарагиновая кислота | -25,5 |
| α -молочная кислота | +1,7 | никотин | +162,0 |
| β -лактоза | +85,0 → +55,4 | <i>l</i> -ментол | -50,6 |

Учебное издание

*Димиденок Жанна Анатольевна,
Тарасова Татьяна Алексеевна,
Полякова Светлана Николаевна*

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

В редакции составителей

Лицензия ЛР 020427 от 25.04.1997 г.
Подписано к печати 18.11.2015 г. Формат 60×90/16.
Уч.-изд.л. – 5,0. Усл.-п.л. – 7,0.
Тираж 100 экз. Заказ 141.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии издательства Дальневосточного ГАУ
675005, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 86

