

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Международный государственный экологический
университет имени А. Д. Сахарова»



Факультет экологической медицины
Кафедра биохимии и биофизики

А. Н. Пырко

**СБОРНИК ЗАДАЧ
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Минск
2010

УДК 543(075.8)
ББК 24.4
П94

*Рекомендовано к изданию НМС МГЭУ им. А. Д. Сахарова
(протокол № 7 от 20 апреля 2010 г.)*

Автор:

доцент кафедры биохимии и биофизики МГЭУ им. А. Д. Сахарова,
к.х.н. *А. Н. Пырко*

Рецензенты:

заведующий отделом органической химии ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», член-корреспондент НАН Беларуси,
д.х.н., профессор *В. И. Поткин*,
заведующий кафедрой экологической медицины и радиобиологии
МГЭУ им. А. Д. Сахарова, к.б.н., доцент *В. Д. Свирид*

Пырко, А. Н.

П94 Сборник задач и контрольные задания по аналитической химии /
А. Н. Пырко. – Минск : МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2010. – 164 с.

ISBN 978-985-6931-44-7.

Сборник включает теоретические сведения основ аналитической химии, решения типовых задач, наборы задач для самостоятельного решения, приложения, список рекомендуемой литературы, тридцать вариантов контрольных работ в соответствии с учебной программой курса «Аналитическая химия». Предназначен для студентов заочного факультета специальности «Экологическая медицина».

УДК 543(075.8)
ББК 24.4

ISBN 978-985-6931-44-7

© Пырко А. Н., 2010
© Международный государственный
экологический университет имени
А. Д. Сахарова, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1. Классификация методов анализа	6
2. Метрологические характеристики методов анализа	7
3. Закон эквивалентов	11
4. Свойства растворов	15
4.1. Способы выражения концентрации растворов	15
4.2. Связь различных способов выражения концентрации растворов	16
4.3. Ионная сила и pH растворов	18
4.4. Расчет pH растворов разных электролитов.....	19
4.5. Решение типовых задач.....	21
4.6. Задачи для самостоятельного решения	23
5. Гравиметрический (весовой) метод анализа	24
5.1. Основные этапы гравиметрического анализа	25
5.2. Основные требования к осаждаемой и гравиметрической формам	26
5.3. Основные требования к осаждению кристаллических осадков.....	28
5.4. Общая характеристика метода.....	29
5.5. Решение типовых задач.....	29
5.6. Задачи для самостоятельного решения	31
6. Титриметрический (объемный) метод анализа.....	32
6.1. Общая характеристика метода.....	32
6.2. Растворы в титриметрическом анализе	34
6.3. Решение типовых задач.....	36
6.4. Задачи для самостоятельного решения	37
6.5. Реакции в титриметрическом анализе	37
6.6. Процесс и способы титрования	38
6.7. Общие сведения о кривых титрования.....	40
6.8. Расчет концентрации веществ на различных участках кривых титрования	42
7. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)	43
7.1. Общая характеристика метода.....	43
7.2. Индикаторы кислотно-основного титрования	43
7.3. Логарифмические кривые кислотно-основного титрования.....	45
7.4. Титрование слабой кислоты сильным основанием.....	48
7.5. Титрование смеси кислот (оснований).....	51
7.6. Расчет pH раствора в различные моменты титрования	52
7.7. Выбор индикатора титрования	53
7.8. Решение типовых задач.....	54
7.9. Задачи для самостоятельного решения	57

8. Методы окислительно-восстановительного титрования.....	59
8.1 Расчет фактора и числа эквивалентности веществ, участвующих в ОВР	60
8.2. Кривые окислительно-восстановительного титрования.....	61
8.3. Способы фиксирования конечной точки титрования (к. т. т.).....	64
8.4. Перманганатометрия.....	66
8.5. Аналитические возможности метода перманганатометрии	67
8.6. Иодометрия.....	68
8.7. Приготовление и стандартизация рабочих растворов I_2 и $Na_2S_2O_3$	69
8.8. Условия проведения и аналитические возможности метода.....	70
8.9. Решение типовых задач	72
8.10. Задачи для самостоятельного решения.....	74
9. Комплексонометрия	76
9.1. Общая характеристика метода	76
9.2. Реакции ионов металлов Me^{n+} с ЭДТА	76
9.3. Кривые комплексонометрии и способы установления конечной точки титрования (к. т. т.).....	78
9.4. Условия проведения комплексонометрического титрования.....	81
9.5. Решение типовых задач	81
9.6. Задачи для самостоятельного решения.....	83
10. Электрохимические методы анализа	84
10.1. Классификация электрохимических методов.....	85
10.2. Основные электрохимические методы	85
10.3. Решение типовых задач	87
10.4. Задачи для самостоятельного решения.....	89
11. Хроматографические методы	90
11.1. Механизмы хроматографического разделения	90
12. Спектроскопия	92
12.1. Поглощение в УФ- и видимой областях.....	94
12.2. Люминесценция	95
12.3. Инфракрасная (ИК) спектроскопия.....	96
12.4. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР).....	96
12.5. Масс-спектрометрия (МС).....	97
12.6. Решение типовых задач	99
12.7. Задачи для самостоятельного решения.....	101
Дополнение	102
Литература.....	104
Приложение.....	105
Варианты контрольных работ	110

ВВЕДЕНИЕ

Индустриализация, связанная с развитием химии (аналитическая химия всегда была частью химии, а порой даже основной ее частью), породила достаточно большое количество проблем, решение которых весьма проблематично без химического анализа. Научной основой химического анализа является аналитическая химия. Аналитическая химия – наука о методах и средствах определения химического состава вещества.

В последнее время значительно выросли возможности аналитической химии, расширилась область методов анализа, повысилась чувствительность, точность и экспрессность анализа, чаще стали применять компьютеры, возросло внимание к аналитическому контролю.

Причиной всеобщей озабоченности состоянием природной среды является факт обнаружения в экологических системах (в основном в биосфере) значительных антропогенных изменений (вызванных деятельностью человека). Для оценки степени негативных изменений вводится понятие экологического мониторинга – системы наблюдений и контроля за изменениями в составе и функциях различных экосистем. Поскольку химическое загрязнение является основным фактором неблагоприятного антропогенного воздействия на природу, наблюдение и контроль за состоянием окружающей среды предполагает исследования атмосферного воздуха, почвы, водоемов на наличие загрязняющих химических веществ, а также изучение радиационного загрязнения, вызывающих нарушение сложившегося экологического равновесия в природе. Следовательно, в основе экологического мониторинга лежит химический анализ. А целью аналитической химии становится определение концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

В зависимости от цели анализа различают качественный анализ и количественный анализ.

Цель качественного анализа – обнаружение и идентификация компонентов в анализируемом объекте. Качественный анализ обычно предшествует количественному.

Задача количественного анализа – определение количественного содержания всех или отдельных компонентов анализируемого объекта.

Разнообразие элементов и их соединений вызвало появление различных методов их количественного определения. Методы определения принято делить на химические, физико-химические, физические, гибридные.

В основе всех методов определения лежит аналитический сигнал – измеряемая физическая величина, на основании которой производится количественное определение содержания определяемого компонента. Для каждого метода определения существует своя зависимость аналитического сигнала от количества определяемого вещества: так, в гравиметрии аналитическим сигналом является масса гравиметрической формы, в титриметрических методах – объем стандартного раствора и т. д.

2. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Метрология – наука об измерениях и методах достижения их единства и требуемой точности. Метрологическими характеристиками методов анализа являются:

1. Чувствительность – минимальное количество вещества, определяемое данным методом. Одна из характеристик чувствительности – предел обнаружения (ПрО – предел обнаружения) – минимальное количество или минимальная концентрация вещества, которые могут быть достаточно надежно определены данным методом. Чем меньше содержание компонента в анализируемом объекте, тем выше должна быть чувствительность метода и ниже ПрО.

2. Селективность (избирательность) – возможность определить данный компонент без помех со стороны других компонентов анализируемого объекта. Если метод дает возможность определить только один компонент без помех со стороны других компонентов, то метод является специфичным. Специфичные реагенты немногочисленны, поэтому, как правило, используют маскирование, или предварительное разделение.

3. Точность определения обычно характеризуется относительной погрешностью, или ошибкой определения. Наиболее точными являются «классические» химические методы анализа (0,05–0,5 %).

4. Воспроизводимость характеризует степень близости друг другу единичных измерений.

5. Правильность характеризует степень отклонения полученного результата от истинного значения.

6. Экспрессность – время, необходимое для проведения анализа.

Ошибки анализа подразделяют на систематические и случайные. Систематические ошибки – это ошибки, обусловленные недостатками применяемого метода анализа. Например: чистотой применяемых реактивов, точностью измерений используемых приборов (инструментальные ошибки). Случайные ошибки обусловлены различного рода случайными причинами, например, резким повышением температуры, попаданием в раствор посторонних веществ.

Чтобы исключить влияние случайных ошибок на результат анализа, выполняют несколько параллельных определений. Если при этом получаются близкие результаты, то берут среднее арифметическое. С увеличением числа повторных определений точность среднего арифметического повышается и, таким образом, уменьшается величина отклонения от действительного содержания компонента в анализируемой смеси.

Среднее арифметическое рассчитывают как сумму результатов всех определений, деленную на количество определений (n):

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}.$$

Разность между отдельным результатом и средним значением называют случайным (единичным) или просто отклонением: $d_i = X_i - \bar{X}$.

Отклонение результатов отдельных определений от среднего арифметического характеризует воспроизводимость метода и выражается дисперсией

$v = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$, или стандартным (средним квадратичным) отклонением:

$$S = \sqrt{V}, \text{ а также относительным стандартным отклонением: } S_r = \frac{S}{\bar{X}}.$$

Однако хорошую воспроизводимость определений еще нельзя считать достаточным условием точности метода. Последняя указывает только на отсутствие случайных ошибок и не учитывает систематических.

Ошибки (погрешности) определений выражают различными способами и подразделяют на абсолютные и относительные.

Абсолютная погрешность представляет собой разность между найденным результатом анализа и истинным содержанием определяемого компонента в смеси: $\Delta X = \bar{X} - X_{ист.}$.

Относительная погрешность – это отношение абсолютной погрешности к истинному значению измеряемой величины:

$$\Delta = \frac{|\Delta X|}{X_{ист.}}$$

Суммарная квадратичная погрешность определяется как корень квадратный из суммы квадратов абсолютной систематической и случайной погрешности:

$$\Delta X = \sqrt{\Delta X_{случ.}^2 + \Delta X_{сист.}^2}.$$

Измеряемая величина (x) не всегда совпадает с определяемой (y), а связана с последней функциональной зависимостью, т. е. $y = f(x)$.

Очевидно, что погрешность определения Δy зависит от вида $f(x)$.

В общем виде $\Delta y = \Delta x \cdot \frac{dy}{dx}$. Например, для функции $y = k \cdot \lg x$ абсолютная погрешность определяемой величины $\Delta y = 0,434 \cdot k \cdot \frac{\Delta x}{x}$ и относительная погрешность $\frac{\Delta y}{y} = 0,434 \frac{\Delta x}{x \cdot \lg x}$.

Значащие цифры и правила округления

Экспериментальные данные и результаты расчетов в химическом анализе принято выражать только *значащими цифрами*. Значащими называются все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных, т. е. все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры. Значащие цифры в приближенных вычислениях – это все цифры числа, начиная с 1-й слева, отличной от нуля, до последней, за правильность которой можно ручаться. Например, если измерение произведено с точностью до 0,0001 и дало результат 0,0320, то значащими цифрами будут 3, 2 и 0.

Для оценки недостоверности результатов химического анализа необходимо учитывать реальные возможности используемого метода или методики. В качестве статистических критериев может служить стандартное отклонение, или доверительный интервал. В случае отсутствия таких сведений недостоверность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре.

При подсчете значащих цифр не считаются нули с левой стороны числа. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Ноль считается значащей цифрой, если он расположен между значащими цифрами или стоит правее всех значащих. Так 0,005 – содержит лишь одну значащую цифру. Если в числе 500 одна значащая цифра, то его пишут $5 \cdot 10^2$, две – $5,0 \cdot 10^2$, три – $5,00 \cdot 10^2$. Записи 125 000 и $125 \cdot 10^3$ определяют разные приближенные значения: в первой абсолютная погрешность равна 0,5, во второй – в 1000 раз больше.

Результат арифметических действий над приближенными числами представляет собой также приближенное число. Значимость суммы или разности, а также произведения или частного определяется значимостью числа с наименьшим числом десятичных знаков. Например, значимость суммы из трех чисел $5,8 + 7,95 + 8,321 = 22,071$ определяется первым слагаемым, у которого одна значащая цифра после запятой. Сумму следует округлить до 22,1. Произведение $3,5 \times 3,93 = 13,755$ следует округлить до 13,8.

При возведении в степень относительная недостоверность результата возрастает в числа раз равное степени. Так например, некоторая величина a измерена с точностью $\pm 0,01$, тогда относительная недостоверность (погрешность) определения числа a^n будет $\pm 0,0n$. При извлечении корня недостоверность результата, очевидно, уменьшится в число раз, равное степени корня, т. е. если $n = 1/k$, где k – целые числа (степень корня), то относительная недостоверность определения числа a^n (величина a измерена с точностью $\pm 0,01$) будет равна $\pm 0,0n$ или $\pm 0,01/k$. При логарифмировании недостоверность результата остается такой же, как и подлогарифмической величины. Так, например, если молярная концентрация – концентрация протонов в растворе – равна $0,1 \cdot 10^{-2}$, тогда $\text{pH} = 3,0$, а если $C_{\text{M}}(\text{H}^+) = 0,10$, то $\text{pH} = 3,00$.

Правила записи приближенных чисел

Для каждого приближенного числа обязательно указывается его погрешность. Запись вида $a = a^* \pm \Delta(a^*)$ означает, что a^* является приближенным значением числа a с абсолютной погрешностью $\Delta(a^*)$. Если же a^* является приближенным значением числа a с относительной погрешностью $\delta(a^*)$, то пишут так:

$$a = a^* (1 \pm \delta(a^*)).$$

3. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Все расчеты в химии вообще и в аналитической в частности основаны на законе эквивалентов: **вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.**

Эквивалент – это реальная или условная частица вещества, которая эквивалентна:

- а) одному иону H^+ или OH^- в данной кислотно-основной реакции;
- б) одному электрону в данной ОВР (окислительно-восстановительной реакции);
- в) одной единице заряда в данной реакции обмена;
- г) количеству моновалентных лигандов, участвующих в реакции образования комплекса.

Молярной массой эквивалента ($M_{\text{экв.}}$) вещества называется выраженная в граммах масса одного моля эквивалента этого вещества, т. е. это масса количества вещества эквивалентов, равного числу Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$).

Химическое количество эквивалентов вещества – количество молярных масс эквивалентов вещества ($n_{\text{экв.}}$) равно массе вещества (m), деленной на молярную массу эквивалентов этого вещества ($M_{\text{экв.}}$): $n_{\text{экв.}} = m / M_{\text{экв.}}$.

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}}$ – это число, которое обозначает, какая доля реальной частицы эквивалентна одному иону H^+ в данной кислотно-основной реакции, одному электрону в данной ОВР или одной единице заряда в данной реакции обмена. Фактор эквивалентности – это число, на которое необходимо умножить молярную массу вещества, чтобы получить молярную массу эквивалента этого вещества: $M_{\text{экв.}} = M \cdot f_{\text{экв.}}$.

Число эквивалентности – величина, обратная фактору эквивалентности: $z = 1 / f_{\text{экв.}}$. На практике число эквивалентности – это число на которое необходимо разделить молярную массу вещества, чтобы получить

его молярную массу эквивалента: $M_{\text{экв.}} = \frac{M}{z}$.

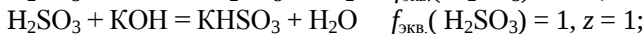
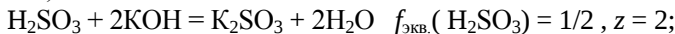
Очевидно, что если $f_{\text{экв.}} = z = 1$, то эквивалент совпадает с реально существующей молекулой или формульной единицей вещества немолекулярного строения. Например, в ионообменных реакциях для веществ HF , HCl , HBr , HI , $LiOH$, $NaOH$, KOH , LiF , $NaCl$, KBr химический эквивалент вещества непостоянен и зависит от типа химической реакции и конкретной реакции, поэтому всегда надо указывать, к какой именно реакции относится эквивалент.

Так, в ионообменных реакциях число эквивалентности кислот равно числу протонов в молекуле, замещаемых на другие катионы, а оснований – числу гидроксильных групп, замещаемых на другие анионы. В частности,

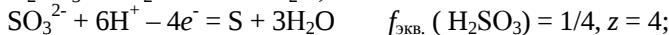
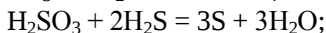
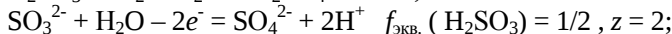
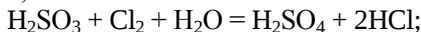
для следующих кислот и оснований число эквивалентности может принимать значения: H_3PO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 1, 2, 3; H_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 1, 2; HCN , RbOH – 1.

Например, факторы (числа) эквивалентности H_2SO_3 (1), H_2S (2) в различных реакциях:

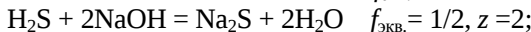
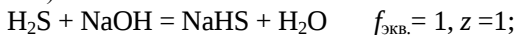
1. а) в кислотно-основной:



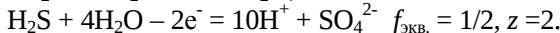
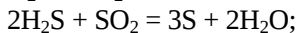
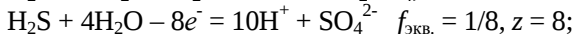
б) в окислительно-восстановительной:



2. а) в кислотно-основной:



б) в окислительно-восстановительной:



С учетом вышесказанного закон эквивалентов для реакции $k_1\text{A}_1 + k_2\text{A}_2 + \dots k_i\text{A}_i = p_1\text{B}_1 + p_2\text{B}_2 + \dots p_i\text{B}_i$ принимает вид:

$$n_{\text{экв.}}(\text{A}_1) = n_{\text{экв.}}(\text{A}_2) = \dots n_{\text{экв.}}(\text{A}_i), \quad (1)$$

или

$$m(\text{A}_1) / M_{\text{экв.}}(\text{A}_1) = m(\text{A}_2) / M_{\text{экв.}}(\text{A}_2) = \dots m(\text{A}_i) / M_{\text{экв.}}(\text{A}_i).$$

Если некоторые из реагирующих веществ (например A_2) находятся в растворе, то ряд тождеств принимает вид:

$$m(\text{A}_1) / M_{\text{экв.}}(\text{A}_1) = C_{\text{экв.}}(\text{A}_2) \cdot V(\text{A}_2) = \dots m(\text{A}_i) / M_{\text{экв.}}(\text{A}_i).$$

Закон эквивалентов для растворов реагирующих веществ: объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их молярным концентрациям эквивалентов:

$$V(\text{A}_1) : V(\text{A}_2) : \dots V(\text{A}_i) = \frac{1}{C_{\text{экв.}}(\text{A}_1)} : \frac{1}{C_{\text{экв.}}(\text{A}_2)} : \dots \frac{1}{C_{\text{экв.}}(\text{A}_i)},$$

где $C_{\text{экв.}}(\text{A}_i)$ – молярная концентрация эквивалентов прореагировавшего вещества (нормальная концентрация), $V(\text{A}_i)$ – объем раствора того же вещества.

Для двух реагирующих веществ уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{V(A_1)}{V(A_2)} = \frac{C_{\text{экв.}}(A_2)}{C_{\text{экв.}}(A_1)}.$$

Так как химическое количество молярных масс эквивалентов равно произведению нормальной концентрации на объем раствора: $n_{\text{экв.}} = C_{\text{экв.}} \cdot V$, ряд тождеств (1) принимает вид:

$$C_{\text{экв.}}(A_1) \cdot V(A_1) = C_{\text{экв.}}(A_2) \cdot V(A_2) = \dots C_{\text{экв.}}(A_i) \cdot V(A_i).$$

Число (фактор) эквивалентности кислот и оснований в ионообменных реакциях, как уже было сказано, соответствует числу замещаемых протонов или гидроксильных анионов в молекуле. Можно вывести уравнение, связывающее числа эквивалентности и стехиометрические коэффициенты (k_i) всех веществ в химическом уравнении, и, таким образом, создать способ определения числа (фактора) эквивалентности для других соединений данной реакции: $k_1A_1 + k_2A_2 + \dots k_iA_i = p_1B_1 + p_2B_2 + \dots p_iB_i$.

Из закона эквивалентов следует, что вещества реагируют в эквивалентных количествах:

$$n_{\text{экв.}}(A_1) = n_{\text{экв.}}(A_2) = \dots n_{\text{экв.}}(A_i). \quad (1)$$

В то же время:

$$n_{\text{экв.}}(A) = z(A) \cdot n(A),$$

где $n_{\text{экв.}}(A)$ – количество молярных масс эквивалентов вещества A , вступивших в реакцию, $z(A)$ – число эквивалентности вещества A в данной реакции, $n(A)$ – число молей вещества A , вступивших в реакцию.

Из уравнения реакции следует, что:

$$\begin{aligned} n(A_1) / k_1 &= n(A_2) / k_2 = \dots n_i(A_i) / k_i \text{ или } n_{\text{экв.}}(A_1) / (z_1 \cdot k_1) = \\ &= n_{\text{экв.}}(A_2) / (z_2 \cdot k_2) = \dots n_{\text{экв.}}(A_i) / (z_i \cdot k_i). \end{aligned} \quad (2)$$

Так как $n_{\text{экв.}}(A_1) = n_{\text{экв.}}(A_2) = \dots n_{\text{экв.}}(A_i)$, то, разделив уравнение (1) на уравнение (2), получаем:

$$z_1 \cdot k_1 = z_2 \cdot k_2 = \dots z_i \cdot k_i.$$

Данное уравнение позволяет определить число эквивалентности для всех участвующих в реакции веществ, если известно число эквивалентности одного из них.

Например, необходимо определить число эквивалентности серной кислоты z_1 и сульфата гидросомеди z_2 в реакции $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение.

Очевидно, что число эквивалентности кислот, участвующих в реакциях обмена, равно числу ионов водорода, замещающихся другими катионами в данной реакции.

Так как в результате химической реакции ионного обмена образовался гидросульфат меди $\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2$, то очевидно, что в молекуле серной кислоты прошла замена только одного протона на катион меди, и, значит, число эквивалентности равно единице: $z_1=1$. Используя уравнения, полученные в предыдущей задаче, определим число эквивалентности сульфата гидроксомеди $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ в данной реакции: $z_1 \cdot k_1 = z_2 \cdot k_2$, или $1 \cdot 3 = z_2 \cdot 1$, тогда $z_2 = 3$.

4. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

4.1. Способы выражения концентрации растворов

Все расчеты в аналитической химии осуществляются с использованием различных выражений концентраций веществ. Определение количества вещества в растворе – это определение его концентрации в данном растворе. Различают следующие способы выражения концентрации растворов.

1. Молярная концентрация – это химическое количество вещества, содержащееся в одном литре раствора: $C_M = \frac{n}{V_{\text{раствора}}}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$. Молярная кон-

центрация показывает, сколько моль вещества содержится в 1 л раствора. Например, $C_M(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ моль/л}$, или $0,02 \text{ М KMnO}_4$.

2. Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) — это химическое количество вещества эквивалентов, содержащееся в одном литре раствора $C_{\text{экв.}} = \frac{n_{\text{экв.}}}{V_{\text{раствора}}}, \frac{\text{МОЛЬ.ЭКВ.}}{\text{Л}}$. Нормальная концентрация пока-

зывает, сколько моль эквивалентов вещества содержится в 1 л раствора. Например, $C_{\text{экв.}}(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,10 \text{ моль экв./л}$, или $0,1 \text{ н.}$, $C_{\text{экв.}}(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль экв./л}$, или $0,05 \text{ н.}$

3. Массовая доля – это отношение массы вещества к массе раствора:

$$w(X) = m(X) / m(\text{раствора}).$$

Это величина безразмерная или иногда выражается в процентах. При выражении в процентах необходимо массовую долю умножить на 100 %.

4. Моляльная концентрация – это химическое количество вещества, растворенное в одном килограмме растворителя: $C_m = \frac{n}{m_{\text{растворителя}}}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$.

5. Титр раствора – это количество вещества в граммах, содержащееся в одном миллилитре раствора: $T = \frac{m_{\text{вещества}}}{V_{\text{раствора}}}, \frac{\text{Г}}{\text{МЛ}}$.

6. Молярная доля вещества – доля химического количества вещества в суммарном химическом количестве всех (m) веществ смеси (раствора). Численно она равна отношению химического количества вещества в смеси (растворе) к суммарному числу молей всех компонентов смеси (раствора)

$$\sum_{i=1}^m n(A_i):$$

$$\chi(A_i) = \frac{n(A_i)}{\sum_{i=1}^m n(A_i)}, \text{ или в процентах: } \chi(A_i) = \frac{n(A_i)}{\sum_{i=1}^m n(A_i)} \cdot 100 \, \%.$$

Очевидно, что сумма молярных долей всех компонентов смеси (раствора) равна единице:

$$\sum_{i=1}^m \chi(A_i) = 1, \text{ или в процентах: } \sum_{i=1}^m \chi(A_i) = 100 \, \%.$$

4.2. Связь различных способов выражения концентрации растворов

Очевидно, что значение концентрации растворенного вещества в данном растворе зависит от способа ее выражения, причем существует определенная зависимость величин концентраций. Например, если концентрация вещества выражена в моль/л (молярная концентрация), то ей соответствует вполне определенное значение концентрации, выраженное в массовой доле.

Вывод уравнений, связывающих различные выражения концентрации одного и того же раствора

1) Молярность – массовая доля ($C_M - \omega$).

Молярная концентрация – это химическое количество вещества, содержащееся в одном литре раствора: $C_M = \frac{n}{V_{\text{раствора}}}$. Пусть $V_{\text{раствора}} = 1$ л, тогда

$C_M = n = \frac{m}{M}$, а масса вещества, выраженная через массовую долю, равна:

$m = \omega \cdot m_{\text{раствора}} = \omega \cdot \rho \cdot 1000$, так как $\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}}$, а масса одного литра

раствора равна: $m_{\text{раствора}} = \rho \cdot 1000$, где ρ – плотность раствора в г/мл. Подставляем полученное выражение для массы вещества и получаем:

$$C_M = \omega \cdot \rho \cdot 1000 / M = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 1000}{M}.$$

Если массовая доля выражена в процентах, то зависимость молярности от процентной концентрации, очевидно будет:

$$C_M = \frac{\omega \% \cdot \rho \cdot 10}{M}.$$

2) Моляльность – массовая доля ($C_m - \omega$).

Молярная концентрация – это химическое количество вещества, растворенное в одном килограмме растворителя: $C_m = \frac{n}{m_{\text{растворителя}}} = \frac{m_{\text{вещества}}}{M \cdot m_{\text{растворителя}}}$. Разделим числитель и знаменатель на массу раствора, то-

$$\text{гда } C_m = \frac{n}{m_{\text{растворителя}}} = \frac{m_{\text{вещества}}}{M \cdot m_{\text{растворителя}}} = \frac{\frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}}}{M \cdot \frac{m_{\text{растворителя}}}{m_{\text{раствора}}}}.$$

Очевидно, что $m_{\text{вещества}} / m_{\text{раствора}} = \omega$, $m_{\text{растворителя}} / m_{\text{раствора}} = 1 - \omega$, так как $m_{\text{растворителя}} = m_{\text{раствора}} - m_{\text{вещества}}$. Тогда с учетом того, что молярная масса M определяется в граммах, а молярная концентрация – на килограмм растворителя, получаем, умножив выражение на 1000:

$$C_m = \omega \cdot 1000 / M(1 - \omega) = \frac{\omega \cdot 1000}{M \cdot (1 - \omega)}.$$

В случае процентного выражения массовой доли $C_m = \omega \% \cdot 1000 / M(100 - \omega \%) = \frac{\omega \% \cdot 1000}{M \cdot (100 - \omega \%)}$.

3) Молярность – нормальность ($C_M - C_{\text{экр.}}$).

$$\text{Так как } C_{\text{экр.}} = \frac{n_{\text{экр.}}}{V_{\text{раствора}}}, C_M = \frac{n}{V_{\text{раствора}}}, n_{\text{экр.}} = z \cdot n \text{ или } n = n_{\text{экр.}} \cdot f_{\text{экр.}},$$

где $f_{\text{экр.}}$ – фактор эквивалентности, z – число эквивалентности растворенного вещества ($f_{\text{экр.}} = 1 / z$), $n_{\text{экр.}} = z \cdot n = z \cdot C_M \cdot V_{\text{раствора}}$. Подставляя в первое уравнение полученное из второго уравнения выражение для количества молей-эквивалентов и, сокращая в числителе и знаменателе $V_{\text{раствора}}$, получаем $C_{\text{экр.}} = Z \cdot C_M$.

В итоге связь различных способов выражения концентраций выглядит следующим образом:

$$C_M = \omega \cdot \rho \cdot 1000 / M = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 1000}{M}; C_m = \omega \cdot 1000 / M(1 - \omega) = \frac{\omega \cdot 1000}{M \cdot (1 - \omega)};$$

$$C_M = f_{\text{экр.}} \cdot C_{\text{экр.}}; Z \cdot C_M = C_{\text{экр.}},$$

где $C_M = \frac{n}{V_{\text{раствора}}}$ – молярная концентрация, моль/л, $C_m = \frac{n}{m_{\text{растворителя}}}$ – мо-

ляльная концентрация, моль/кг, $C_{\text{экв.}} = \frac{n_{\text{экв.}}}{V_{\text{раствора}}}$ – молярная концентрация

эквивалентов, моль-экв./л (нормальность раствора).

4.3. Ионная сила и рН растворов

Большинство аналитических определений осуществляется в растворах, поэтому необходимо знать их основные свойства. Важным свойством раствора является его ионная сила, которая определяется как полусумма произведений молярных концентраций ионов присутствующих в растворе на

квадрат их заряда: $\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2$, где μ – ионная сила раствора, C_i – молярная концентрация данного иона, Z_i – его заряд, n – общее количество ионов, присутствующих в растворе.

Величина ионной силы раствора определяет отличие эффективной (определяемой) (a_i) концентрации иона, называемой активностью, от истинной (c_i). Связь истинной концентрации и активности осуществляется через коэффициент активности (f_i): $a_i = f_i \cdot c_i$. Если концентрация электролитов в растворе незначительна ($c < 10^{-4}$ моль/л), то ионная сила раствора невелика ($\mu \approx 0$) и электростатическое взаимодействие между противоионами незначительно, определяемая концентрация не отличается от истинной и коэффициент активности равен единице ($f \approx 1$). Чем выше концентрация присутствующих в растворе электролитов, тем больше ионная сила раствора μ и тем значительнее отличие коэффициента активности от единицы ($f < 1$). Для определения коэффициента активности пользуются справочными таблицами зависимости его величины от ионной силы раствора. В общем случае коэффициент активности меньше или (при бесконечном разбавлении раствора) равен единице: $f \leq 1$.

Можно рассчитать коэффициент активности по формулам Дебая–Хюккеля:

$$-\lg f_i = 0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}, \text{ если } \mu < 0,01;$$

$$-\lg f_i = \frac{0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \text{ если } \mu < 0,1.$$

Следует иметь в виду, что при расчете концентраций (активностей) определяемых ионов с использованием констант равновесия, характери-

зующих различные обратимые процессы, протекающие в растворах, необходимо использовать эффективные концентрации (активности) ионов. Такими константами являются константы диссоциации слабых электролитов, гидролиза солей, произведения растворимости электролитов, выпадающих в осадок, нестойкости комплексных соединений. В уравнении Нернста расчет потенциала окислительно-восстановительных систем необходимо проводить с использованием активностей.

Удобным является в этой связи проведение анализа разбавленных растворов. При этом ионная сила раствора невелика, а значит активность ионов незначительно отличается от концентрации, и этим различием можно пренебречь.

Важной характеристикой протонных растворов, к которым, в частности, относятся и водные, является водородный показатель, или рН среды. Водородный показатель – это отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода, выраженной в моль/л: $pH = -\lg[H^+]$. Гидроксильный показатель – это отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации гидроксильных ионов, выраженной в моль/л: $pOH = -\lg[OH^-]$. С учетом эффективных концентраций (активностей) ионов водорода и гидроксила получим: $p_aH = -\lg([H^+] \cdot f_H^+) = -\lg[H^+] - \lg f_H^+ = pH - \lg f_H^+$, $p_aOH = -\lg([OH^-] \cdot f_{HO^-}) = -\lg[OH^-] - \lg f_{OH^-} = pOH - \lg f_{OH^-}$.

В водных растворах произведение активностей ионов водорода и гидроксильных ионов величина постоянная при данной температуре: $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$. При 25 °С она равна 10^{-14} . Следовательно, $pK_w = 14$. В случае, если ионная сила раствора невелика и концентрации ионов допустимо принять равными активностям, можно записать: $pH + pOH = 14$.

4.4. Расчет рН растворов разных электролитов

При определении концентрации кислот и оснований важное значение имеет расчет рН растворов. Можно выделить несколько видов кислотно-основных растворов: сильной кислоты или основания, слабой кислоты или слабого основания, соли, образованной сильной кислотой и сильным основанием, соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием или сильной кислотой и слабым основанием, кислого буферного раствора, включающего смесь слабой кислоты и ее соли, основного буферного раствора, включающего смесь слабого основания и его соли.

Расчет рН различных растворов:

1) сильной кислоты: $pH = -\lg[H^+] = -\lg C_H$, где C_H или $C_{экр.}$, C_N – нормальная концентрация кислоты;

2) сильного основания: $pH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg C_O$, где C_O или $C_{экр.}$, C_N – нормальная концентрация основания.

3) слабой кислоты: рН определяется диссоциацией слабой кислоты:

$$pH = 0,5 \cdot pK_k - 0,5 \cdot \lg C_k = -\lg \sqrt{K_k \cdot C_k} = 0,5 \cdot pK_k + 0,5 \cdot pC_k = \frac{1}{2} pK_k + \frac{1}{2} pC_k,$$

где C_k – молярная концентрация слабой кислоты, $pC_k = -\lg C_k$. Если кислота многоосновная (H_2CO_3 , H_3PO_4), то учитывается только диссоциация по первой стадии, так как диссоциация по остальным стадиям меньше и поставяет незначительное количество протонов.

4) слабого основания: $pH = 14 - pOH = 14 - (-\lg \sqrt{K_o \cdot C_o})$, т. к.

$$pOH = -\lg \sqrt{K_o \cdot C_o}$$

5) в растворе находится соль слабой кислоты и сильного основания. рН определяется гидролизом соли слабой кислоты: $pH = 7 + 0,5 \cdot pK_k + 0,5 \cdot \lg C_{соли} = 14 - pOH = 14 + \lg \sqrt{K_{гидр} \cdot C_{соли}}$. Если кислота двухосновная, при расчете считают, что гидролиз идет только по первой стадии.

6) соли сильной кислоты и слабого основания: $pH = 7 - 0,5 pK_{осн} - 0,5 \cdot \lg C_{соли} = -\lg \sqrt{K_{гидр} \cdot C_{соли}}$.

7) соли сильной кислоты и сильного основания: $pH = 7$, так как гидролиз соли не протекает ни по аниону, ни по катиону, и среда остается нейтральной.

8) кислой буферной смеси, состоящей из слабой кислоты и ее соли:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \frac{K_k C_k}{C_{соли}} = -\lg K_k - \lg(C_k / C_{соли}) = pK_k - \lg(C_k / C_{соли}) = pK_k - \lg C_k + \lg C_{соли}.$$

9) основной буферной смеси, состоящей из слабого основания и его соли:

$$pH = 14 + \lg \frac{K_o C_o}{C_{соли}} = 14 - pK_o + \lg C_o / C_{соли} = 14 - pK_o + \lg C_o - \lg C_{соли}.$$

Очевидно, что в вариантах 3–6 удобно пользоваться однотипной формулой $pH = -\lg \sqrt{K \cdot C}$ (варианты 3, 6), или $pOH = -\lg \sqrt{K \cdot C}$ (варианты 4, 5), используя при этом константы равновесия соответствующих процессов, а именно: диссоциации (варианты 3, 4) или гидролиза (варианты 5, 6).

В вариантах 8–9 удобно пользоваться однотипной формулой $pH = pK_k - \lg C_k / C_{соли}$ (кислый буфер, вариант 8), или $pOH = pK_o - \lg C_o / C_{соли}$ (основной буфер, вариант 9).

4.5. Решение типовых задач

1. Определить число эквивалентности гидроксида кальция z_1 и дигидрофосфата алюминия z_2 в реакции: $9 \text{ Ca(OH)}_2 + 2\text{Al(H}_2\text{PO}_4)_3 = 2\text{Al(OH)}_3 + 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Решение.

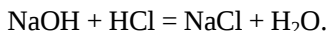
Очевидно, что число эквивалентности оснований, участвующих в реакциях обмена, равно числу ионов гидроксила, замещающихся другими анионами в данной реакции.

Так как в результате химической реакции ионного обмена образовался фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, то очевидно, что в молекуле гидроксида кальция прошла замена двух гидроксильных групп на фосфат-анион и, значит, число эквивалентности Ca(OH)_2 равно двум $z_1 = 2$. Используя уравнения, полученные ранее, определим число эквивалентности дигидрофосфата алюминия в данной реакции: $z_1 \cdot k_1 = z_2 \cdot k_2$ или $2 \cdot 9 = z_2 \cdot 2$, тогда $z_2 = 9$.

2. К 300 мл 0,2 нормального раствора гидроксида натрия добавили 200 мл 2%-ного раствора соляной кислоты. Рассчитать pH получившегося раствора, принимая плотность всех растворов равной единице.

Решение.

При смешивании растворов щелочи и кислоты будет протекать реакция нейтрализации:



Для применения закона эквивалентов выразим массовую долю раствора соляной кислоты через нормальную концентрацию, которая, очевидно, в данном случае совпадает с молярной: ($z = f = 1$).

$$C_{\text{экв.}} = C_M = \omega \cdot \rho \cdot 1000 / M = 0,02 \cdot 1 \cdot 1000 / 36,5 = 0,55.$$

Определим количество молярных масс эквивалентов щелочи и кислоты для того, чтобы узнать какое из взаимодействующих веществ находится в избытке:

$$n_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) = V(\text{NaOH}) \cdot C_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) = 0,3 \cdot 0,2 = 0,06 \text{ моль экв.}$$

$$n_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = V(\text{HCl}) \cdot C_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = 0,2 \cdot 0,55 = 0,11 \text{ моль экв.}$$

В избытке находится соляная кислота, и значит, в соответствии с законом эквивалентов, количества прореагировавших кислоты и щелочи будет составлять 0,06 моль экв. pH раствора будет определяться избытком этой кислоты: $\Delta n_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = 0,11 - 0,06 = 0,05 \text{ моль экв.}$

Объем образовавшегося раствора равен сумме объемов смешанных растворов, так как изменением плотностей растворов мы пренебрегаем: $V_2(\text{HCl}) = 0,2 + 0,3 = 0,5 \text{ л.}$

$$C_{\text{экв.2}}(\text{HCl}) = \Delta n_{\text{экв.}}(\text{HCl}) / V_2(\text{HCl}) = 0,05 / 0,5 = 0,1 \text{ моль экв. л.}$$

Концентрация протонов раствора сильной кислоты равна нормальной концентрации этой кислоты, тогда $\text{pH}(\text{HCl}) = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg C_{\text{экв.2}}(\text{HCl}) = 1$.

3. Вывести формулу для определения pH кислой буферной смеси, представляющей собой раствор слабой кислоты и ее соли.

Концентрация ионов водорода H^+ определяется величиной константы диссоциации кислоты: $K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$, соответствующей процессу диссо-

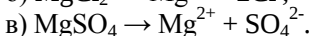
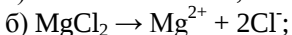
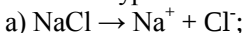
циации $\text{HX} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{X}^-$. Концентрация аниона кислотного остатка X^- определяется суммой анионов, образующихся при диссоциации кислоты и диссоциации соли: $\text{MeX} \rightarrow \text{X}^- + \text{Me}^+$. Диссоциация соли протекает полностью, поэтому концентрация аниона X^- , возникающего при диссоциации соли равна концентрации соли, а дополнительное количество аниона возникает при диссоциации кислоты и, в соответствии с уравнением диссоциации кислоты, равно количеству протонов H^+ . В результате $\text{X}^- = C_{\text{соли}} + [\text{H}^+]$. Концентрация кислоты будет равна общей концентрации кислоты за вычетом количества продиссоциировавшей кислоты, которое, что следует из уравнения диссоциации кислоты, равно концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$, т. е. $[\text{HX}] = C_k - [\text{H}^+]$. Таким образом, $K_d = \frac{[\text{H}^+](C_{\text{соли}} + [\text{H}^+])}{C_k - [\text{H}^+]}$. Так как ки-

слота слабая, количество продиссоциировавших молекул кислоты, а значит и ионов водорода, незначительно по сравнению с общим количеством кислоты и соли, поэтому в сумме $(C_{\text{соли}} + [\text{H}^+])$ и в разности $(C_k - [\text{H}^+])$ концентрацией ионов водорода можно пренебречь. В результате преобразования получаем: $K_d = \frac{[\text{H}^+]C_{\text{соли}}}{C_k}$, $[\text{H}^+] = \frac{K_d C_k}{C_{\text{соли}}}$, $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg K - \lg(C_k / C_{\text{соли}}) = \text{p}K - \lg(C_k / C_{\text{соли}}) = \text{p}K - \lg C_k + \lg C_{\text{соли}}$.

4. Ионная сила какого из трех растворов солей NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 будет наибольшей, если молярная концентрация всех солей одинакова?

Решение.

Запишем уравнения диссоциации солей в растворах:



Пусть концентрация всех солей равна C_m . Тогда молярные концентрации ионов натрия и хлора в растворе NaCl тоже будут равны C_m , в растворе MgCl_2 концентрация ионов магния равна C_m , ионов хлора – $2C_m$, в растворе MgSO_4 концентрации сульфат-ионов и ионов магния равны C_m .

Рассчитаем ионную силу каждого раствора по уравнению:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2.$$

а) $\mu_1 = 1/2(C_M \cdot 1^2 + C_M \cdot 1^2) = C_M,$

б) $\mu_2 = 1/2(C_M \cdot 2^2 + 2C_M \cdot 1^2) = 3C_M,$

в) $\mu_3 = 1/2(C_M \cdot 2^2 + C_M \cdot 2^2) = 4C_M.$

Таким образом, $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3.$

4.6. Задачи для самостоятельного решения

1. К 100 мл 0,1 М раствора серной кислоты прибавили 100 мл 0,4 н. раствора гидроксида натрия. Определить pH полученного раствора.

Ответ: pH = 13.

2. К 100 мл 0,2 н. раствора гидроксида калия прибавили 100 мл 0,4 М раствора уксусной кислоты. Определить pH полученного раствора. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}.$

Ответ: pH = 5.

3. Определить число эквивалентности (z) фосфорной кислоты и фосфата алюминия в реакции $2\text{AlPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3.$

Ответ: $z(\text{AlPO}_4) = 1, z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2.$

4. К 100 мл 0,2 М раствора гидроксида натрия прибавили 100 мл 1,2 %-ного раствора уксусной кислоты. Определить pH полученного раствора. Плотность всех растворов равна единице. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}.$

Ответ: pH = 9.

5. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ (ВЕСОВОЙ) МЕТОД АНАЛИЗА

Гравиметрический метод количественного анализа основан на точном измерении массы определяемого компонента, выделенного в свободном состоянии или в виде соединения определенного состава. Это метод, в котором взвешивание является как начальной, так и конечной стадией определения. Гравиметрические методы подразделяют на:

- методы выделения;
- методы отгонки;
- методы осаждения.

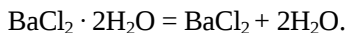
В методах выделения определяемый компонент выделяют из пробы в свободном состоянии и определяют его точную массу. Одним из вариантов метода выделения является электрогравиметрический анализ, основанный на определении увеличения массы рабочего электрода после выделения на нем определяемого компонента при электролизе. Широко используется при анализе сплавов, металлов, растворов электролитических ванн.

Например, эффективным является определение содержания меди в ее сплавах этим методом, в частности, в латуни – сплаве меди с цинком. Взвешенную пробу латуни растворяют в кислоте (H_2SO_4 конц.), затем проводят электролиз раствора, пропуская через него постоянный электрический ток, причем величина напряжения на катоде должна быть достаточной для протекания реакции восстановления иона меди ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}^0$) и недостаточной для восстановления ионов цинка. Расчет необходимого потенциала проводят, используя уравнение Нернста. Взвесив катод до электролиза и после, находят массу выделившейся меди.

Методы отгонки применяют в том случае, если определяемый компонент отгоняется в виде летучего соединения. При этом существует несколько модификаций:

- а) определяемый компонент отгоняют из пробы и взвешивают его в виде летучего соединения;
- б) определяемый компонент отгоняют, поглощают подходящим реагентом, который взвешивают до и после поглощения;
- в) определяемый компонент отгоняют из точной навески пробы, после окончания отгонки пробу снова взвешивают.

Методы отгонки применяются при анализе веществ, образующих летучие продукты реакции (карбонаты, нитраты), либо для определения влажности материалов, например, нагреванием кристаллогидратов при определении содержания кристаллизационной воды:



В методах осаждения определяемый компонент выделяют в осадок в виде малорастворимого соединения, которое после соответствующей обработки взвешивают. Поскольку именно методы осаждения получили наибольшее распространение, рассмотрим их более подробно.

Метод осаждения является одним из самых старых и точных методов количественного анализа.

Расчеты гравиметрического метода основаны на выражении для произведения растворимости электролита (ПР). Так, для процесса растворения осадка соли $\text{Me}_x\text{A}_y \leftrightarrow x\text{Me} + y\text{A}$ $\text{ПР}^0 = a_{\text{Me}}^x \cdot a_{\text{A}}^y$. Или, используя выражение активностей ионов через их молярные концентрации, коэффициенты активностей (γ) ионов, $\text{ПР}^0 = [\text{Me}]^x \cdot \gamma_{\text{Me}}^x \cdot [\text{A}]^y \cdot \gamma_{\text{A}}^y = \text{ПР} \cdot \gamma_{\text{Me}}^x \cdot \gamma_{\text{A}}^y$, где ПР^0 – термодинамическое произведение растворимости (произведение активностей), ПР – концентрационное произведение растворимости, равное произведению молярных концентраций ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам (x , y): $\text{ПР} = [\text{Me}]^x \cdot [\text{A}]^y$, $[\text{Me}]$ и $[\text{A}]$ – молярные концентрации катиона и аниона соли, выпадающей в осадок. Термодинамическое произведение растворимости (ПР^0) – величина постоянная для данного электролита в данном растворителе, при данной температуре. Значение концентрационного произведения растворимости (ПР) зависит от величины коэффициентов активностей ионов, которая определяется значением ионной силы раствора. Если концентрация электролитов в растворе незначительна ($c < 10^{-4}$ моль/л), то ионная сила раствора невелика ($\mu \approx 0$) и коэффициент активности близок к единице ($f \approx 1$), а $\text{ПР}^0 \approx \text{ПР}$. Осадок выпадает в том случае, если произведение концентраций ионов (ПКИ) в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении диссоциации электролита, превышает произведение растворимости. Так, для выпадения осадка соли Me_xA_y должно наблюдаться неравенство $[\text{Me}]^x \cdot [\text{A}]^y > \text{ПР}(\text{Me}_x\text{A}_y)$. Ион считают практически полностью осажденным, если его остаточная концентрация в растворе не превышает 10^{-6} моль/л.

5.1. Основные этапы гравиметрического анализа

В гравиметрическом анализе выделяют следующие основные этапы:

- 1) расчет массы навески пробы и количества осадителя;
- 2) пробоподготовка и пробоотбор;
- 3) взятие навески пробы;
- 4) растворение навески;
- 5) осаждение определяемого компонента в виде малорастворимого соединения;
- 6) фильтрование с целью отделения осадка от раствора;

- 7) промывание осадка для удаления адсорбированных примесных ионов;
- 8) высушивание или прокаливание осадка;
- 9) взвешивание;
- 10) расчет результатов анализа, статистическая обработка данных.

Различают осаждаемую и гравиметрическую формы.

Осаждаемая форма – соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают из раствора.

Гравиметрическая форма – соединение, в виде которого определяемый компонент взвешивают.

Осаждаемая и гравиметрическая формы могут совпадать или не совпадать по химической формуле.

К осадкам в гравиметрии предъявляется ряд жестких требований.

5.2. Основные требования к осаждаемой и гравиметрической формам

Осадок должен:

1) быть малорастворимым. Необходимо, чтобы определяемый компонент выделялся в осадок количественно, т. е. его концентрация в растворе не превышала 10^{-6} М;

2) быть химически чистым;

3) выделяться в форме, удобной для фильтрования и промывания. Важно, чтобы полученные осадки были однородными по дисперсности. Если осаждаемое соединение имеет кристаллическую структуру, то желательно получить крупнокристаллический осадок. В том случае, если образуется аморфный осадок, то он должен быть хорошо скоагулированным.

Гравиметрическая форма должна:

1) быть стехиометрическим соединением точно известного состава;

2) быть химически устойчива;

3) иметь как можно большую молярную массу (это позволяет уменьшить погрешность анализа).

Осадитель – реагент, образующий с определяемым компонентом малорастворимое соединение.

Требования к осадителю

Осадитель должен:

1) образовывать с определяемым компонентом как можно менее растворимое соединение;

2) осаждать только определяемый компонент;

3) иметь как можно большую молярную массу.

При выборе осадителя предпочтение отдают летучим осадителям.

Осадители бывают:

- а) органические (диметилглиоксим, оксихинолин и др.);
- б) неорганические (BaCl_2 , H_2SO_4 , NH_4OH и др.).

Преимущества органических осадителей по сравнению с неорганическими:

- 1) малая растворимость их соединений с определяемым компонентом;
- 2) высокая чистота;
- 3) высокая селективность;
- 4) большая молярная масса (уменьшается значение гравиметрического фактора F).

Расчет количества осадителя проводят по уравнению реакции, исходя из максимально возможного содержания определяемого компонента в пробе и навески анализируемого объекта. Полученное стехиометрическое значение увеличивают в 1,5 раза. Если используют летучий осадитель, то его количество увеличивают в 2–3 раза. Большой избыток осадителя нежелателен, так как:

- а) загрязняется осадок;
- б) повышается растворимость осадка (влияние ионной силы раствора).

Основное требование к осадителю – должно быть обеспечено практически полное осаждение определяемого компонента. Осаждение считается практически полным, если концентрация определяемого компонента в растворе после осаждения составляет $<10^{-6}$ моль/л.

Стадия осаждения является важнейшим этапом гравиметрического определения, точность анализа определяется тем, насколько чистой получена осаждаемая форма.

Загрязнение осадков примесными ионами может происходить в результате:

- 1) совместного осаждения (одновременно превышает значение ПР осадков, содержащих осаждаемый и примесный ионы);
- 2) последующего осаждения (примесное соединение осаждается на определяемом спустя некоторое время);
- 3) соосаждения (загрязнение осадка веществами, которые в данных условиях должны оставаться в растворе).

Если получен сильно загрязненный осадок, то прибегают к переосаждению (осадок растворяют и повторно осаждают).

Виды соосаждения:

- 1) адсорбция (загрязнение поверхности осадка примесными ионами);
- 2) окклюзия (захват примесных ионов внутрь кристаллической решетки);
- 3) изоморфизм (загрязнение примесными ионами с образованием изоморфного соединения). Изоморфное соосаждение наблюдается, если осаждаемые и примесные ионы имеют одинаковый заряд, близкие радиусы

сы ($R_1 - R_2 = 10 - 15\%$), кристаллизуются в одинаковом типе кристаллической решетки.

Наиболее часто осадки загрязнены адсорбированными примесными ионами.

Правила преимущественной адсорбции (Панета–Фаянса–Гана)

1. Из двух одинаково заряженных ионов равной концентрации преимущественно адсорбируется тот, который сильнее притягивается решеткой кристалла. Сила ионного притяжения тем больше, чем меньше растворимость соединения этого иона с ионом решетки. Сильнее всего притягиваются собственные ионы осадка.

2. При прочих равных условиях преимущественно адсорбируются ионы, концентрация которых больше.

3. Многозарядные ионы адсорбируются сильнее однозарядных.

4. Преимущественно адсорбируются ионы с размером, близким к размеру ионов решетки.

С учетом механизма образования осадков различной природы определены оптимальные условия осаждения кристаллических и аморфных осадков.

5.3. Основные требования к осаждению кристаллических осадков

При осаждении кристаллических осадков происходит образование кристаллов, различающихся своей формой и размерами. Наиболее удобны крупнокристаллические осадки, поскольку они меньше адсорбируют посторонние ионы из раствора, легче фильтруются и промываются.

Для получения крупнокристаллических осадков необходимо:

- 1) проводить осаждение из разбавленных растворов;
- 2) осадитель добавлять медленно, по каплям (особенно в начале осаждения), при интенсивном перемешивании;
- 3) проводить осаждение из горячих растворов;
- 4) фильтровать осадок после охлаждения;
- 5) оставлять на «старение» (созревание). При этом мелкие кристаллы растворяются, а крупные растут за счет мелких.

При очень малых значениях ПР (произведение растворимости) обычно образуются аморфные осадки, склонные к образованию коллоидных растворов.

Условия осаждения аморфных осадков

Аморфные осадки следует:

1) осаждать из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя;

2) осажждать из горячих растворов;

3) осажждать в присутствии электролита-коагулянта (лучше использовать летучие соли аммония);

4) осадитель добавлять быстро;

5) не оставлять на «старение» (во избежание загрязнения посторонними ионами за счет высокой удельной поверхности).

Для уменьшения количества адсорбированных примесей осадки промывают, используя промывные жидкости. В зависимости от природы образующегося осадка в состав промывных жидкостей должны входить:

а) электролиты-коагулянты (для аморфных осадков);

б) электролиты, содержащие одноименные с осадком ионы (для кристаллических осадков).

Соосаждение является одной из основных причин загрязнения осадков, что вызывает погрешности анализа. Но соосаждение может играть и положительную роль, являясь эффективным способом извлечения микроколичеств веществ из сильно разбавленных растворов (осаждение с кол-лектором).

5.4. Общая характеристика метода

Гравиметрический метод широко используется для анализа различных объектов с высоким содержанием определяемого компонента.

Достоинства метода:

а) высокая точность (относительная погрешность определения меньше 0,1 %)

б) высокая чувствительность (при малых значениях гравиметрического фактора);

в) простота аппаратного оформления.

Недостатки:

а) длительность анализа;

б) неприменимость для определения малых концентраций;

в) невысокая селективность.

Таким образом, гравиметрический анализ применяется в тех случаях, когда требуется высокая точность и надежность определений.

5.5. Решение типовых задач

1. При какой концентрации цианид-ионов кадмий (II) количественно осадится в виде $\text{Cd}(\text{CN})_2$?

Решение.

Равновесие $\text{Cd}(\text{CN})_2 = \text{Cd}^{2+} + 2\text{CN}^-$ характеризуется величиной произведения растворимости, равному произведению квадрата активности цианид-аниона на активность ионов кадмия: $\text{ПР}^0 = a_{(\text{CN})^-}^2 \cdot a_{(\text{Cd}^{2+})} = 10^{-8}$. Поскольку в насыщенном растворе малорастворимого электролита ионная сила раствора близка к нулю, то активности можно заменить на концентрации (молярные). Количественно ион считают осажденным, если его остаточная концентрация равна или меньше 10^{-6} моль/л. Значит $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-6}$. Подставляем это в уравнение для ПР^0 . Находим минимальную концентрацию цианид-иона: $[\text{CN}^-]^2 = \text{ПР}^0 / [\text{Cd}^{2+}] = 10^{-8} / 10^{-6} = 10^{-2} = 0,01$ моль/л; $[\text{CN}^-] = 10^{-1} = 0,1$ моль/л.

Ответ: минимальная концентрация цианид-иона должна составить 0,1 моль/л.

2. Рассчитать содержание NH_4^+ в пробе, если после проведения гравиметрического определения по схеме: $\text{NH}_4^+ \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt}$ масса гравиметрической формы (Pt) составила 0,0243 г, а гравиметрический фактор (F) для данного случая анализа составил 0,1849.

Решение.

$$m(\text{NH}_4^+) = m(\text{Pt}) \cdot F = 0,0243 \cdot 0,1849 = 0,0045 \text{ г.}$$

3. Во сколько раз различается растворимость карбоната серебра в воде и в 0,01 М растворе карбоната натрия?

Решение.

Растворимость карбоната серебра определяется, очевидно, произведением растворимости этой соли. Уравнение диссоциации этой соли: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 = 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, из него следует, что концентрация соли (растворимость) в воде равна концентрации карбонат-аниона или половине концентрации (молярной) ионов серебра.

В таблице произведений растворимостей электролитов находим: $\text{ПР}^0(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 4 \cdot 10^{-12}$.

В то же время $\text{ПР}^0(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$. Так как в воде $[\text{Ag}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}]$, можно записать: $\text{ПР}^0(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 4 [\text{CO}_3^{2-}]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4 [\text{CO}_3^{2-}]^3 = 4 \cdot 10^{-12}$, откуда: $[\text{CO}_3^{2-}] = C_M(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 10^{-4}$ моль/л.

В растворе карбоната натрия концентрация карбонат-аниона будет значительно выше концентрации ионов серебра за счет диссоциации карбоната натрия: $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$.

Общая концентрация карбонат-анионов будет суммой концентраций анионов, поступивших от диссоциации обеих солей (карбонатов серебра и натрия).

Обозначим как x концентрацию карбонат-анионов, поступивших от диссоциации карбоната серебра. Тогда концентрация ионов серебра будет $2x$, а общая концентрация карбонат-аниона будет равна $0,1 + x$. Подставля-

ем эти данные в выражение произведения растворимости карбоната серебра: $PP^0(Ag_2CO_3) = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}] = (2x)^2 \cdot (0,1 + x)$. Так как величина $x \ll 0,1$, то в сумме можно ею пренебречь, т. е. $0,01 + x \sim 0,01$, тогда $PP^0(Ag_2CO_3) = 4x^2 \cdot 0,01$; $x = 10^{-6}$ моль/л. $C_M(Ag_2CO_3) = 10^{-6}$. Отношение концентраций карбоната серебра в первом и втором случае равно: $C_{M1}(Ag_2CO_3)/C_{M2}(Ag_2CO_3) = 10^{-4}/10^{-6} = 10^2 = 100$.

Ответ: концентрация карбоната серебра в воде в сто раз выше, чем в 0,01 М растворе карбоната натрия.

5.6. Задачи для самостоятельного решения

1. Выпадет ли осадок $SrSO_4$, если к 0,01 М раствору $SrCl_2$ прибавить равный объем насыщенного раствора сульфата кальция?

$$PP(CaSO_4) = 4,9 \cdot 10^{-5}, PP(SrSO_4) = 3,4 \cdot 10^{-7}.$$

Ответ: ПКИ = $1,75 \cdot 10^{-5}$ (да).

2. Выпадет ли осадок $Mg(OH)_2$, если к 20 мл 0,2 М раствора $MgCl_2$ прибавить 10 мл 2 М раствора NH_4OH и 10 мл 1 М раствора NH_4Cl ? $K_d(NH_4OH) = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $pK = 4,76$; $PP(Mg(OH)_2) = 6 \cdot 10^{-12}$.

Ответ: ПКИ = $1,3 \cdot 10^{-10}$ (да).

3. Рассчитать молярную растворимость $BaSO_4$ в воде и сравнить ее с растворимостью в растворе, 1 л которого содержит 13,2 г сульфата аммония. $PP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Ответ: $S_1 = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $S_2 = 1,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л; $S_1/S_2 \sim 10^4$.

4. Рассчитать молярную растворимость оксалата кальция при $pH = 2$. $PP(CaC_2O_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$, $K_1(H_2C_2O_4) = 6 \cdot 10^{-2}$, $K_2(H_2C_2O_4) = 6 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: $S = 6,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

5. Рассчитать молярную растворимость $AgCl$ в 1М растворе аммиака. $PP(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $b([Ag(NH_3)_2]^+) = 1,7 \cdot 10^7$. Ответ: $S = 4,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

6. Выпадет ли осадок CdS из 1 л раствора, содержащего 0,1 моль $CdSO_4$ и 0,5 моль KCN , если к нему добавить сульфидный ион до концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л? $PP(CdS) = 1,6 \cdot 10^{-28}$, $\beta([Cd(CN)_4]^{2-}) = 10^{17}$.

Ответ: ПКИ = $5 \cdot 10^{-17}$ (да).

7. При каком значении pH начнется образование осадка $Cu(OH)_2$ из 0,001 М раствора $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, если избыточная концентрация аммиака равна 0,1 моль/л? $PP(Cu(OH)_2) = 8,3 \cdot 10^{-20}$, $\beta([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 1,07 \cdot 10^{12}$.

Ответ: $pH = 9,7$.

8. При каком значении pH начнется образование осадка CoS (α), если 0,001 М раствор $CoCl_2$ насыщать сероводородом? В 100 г воды в стандартных условиях растворяется 3 г сероводорода. Плотность раствора равна единице (1г/мл). Значение общей константы диссоциации H_2S $K_d = K_1 \cdot K_2 = 8,9 \cdot 10^{-22}$, $PP(CoS) = 1,8 \cdot 10^{-20}$. Ответ: $pH = 1,7$.

6. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ (ОБЪЕМНЫЙ) МЕТОД АНАЛИЗА

6.1. Общая характеристика метода

Сущность метода заключается в измерении объема раствора реагента R (титранта), израсходованного на реакцию с определяемым веществом X :
 $X + R = P$.

Аналитическим сигналом выступает объем титранта $V(R)$.

Особенности метода заключаются в следующем:

1. Концентрация титранта должна быть точно известна (с точностью до 4 значащих цифр). Такой раствор называется стандартным, титрованным. Например, $C(HCl) = 0,1070$ моль/л, $C(1/2H_2SO_4) = 0,08732$ моль/л.

2. Раствор реагента прибавляют до тех пор, пока не будет достигнуто эквивалентное соотношение между X и R . Этот момент называется точкой эквивалентности (т. эк.) или стехиометричности.

Таким образом, в отличие от гравиметрического метода анализа, в титриметрическом методе используют эквивалентное количество реагента (без избытка).

Основной операцией метода является титрование. При этом раствор реагента (титрант, рабочий раствор, титрующий раствор) помещают в бюретку и постепенно приливают к раствору определяемого вещества. Момент окончания реакции между X и R фиксируют визуально по заметному аналитическому эффекту (изменение, появление или исчезновение окраски, выпадение или растворение осадка).

Следует различать истинную т. эк. – момент титрования, когда количества вещества эквивалента X и R равны, и конечную точку титрования (к. т. т.), которую фиксируют на практике. В идеале они должны совпадать, однако на практике это бывает редко.

Преимущества метода:

а) быстрота и простота выполнения анализа (требуется несколько минут; всего одна операция в отличие от гравиметрии);

б) простота оборудования;

в) высокая точность (0,5 %);

г) возможность использования реакций разного типа (кислотно-основных, окислительно-восстановительных, осаждения и комплексообразования),

д) низкая стоимость.

Недостаток метода. Точность ниже, чем точность гравиметрического метода анализа, т. к. точность измерения объема всегда ниже точности взвешивания на аналитических весах.

Области применения. Титриметрический метод анализа используется чаще, чем гравиметрический, т. к. в нем применяются реакции всех типов. Это один из наиболее важных методов количественного анализа, поскольку он пригоден для анализа органических и неорганических веществ, водных и неводных растворов.

Чувствительность метода. При объеме пробы 100 мл можно определить в ней 10^{-3} г вещества (10^{-4} моль/л).

Точность метода составляет 0,5 % и зависит от точности определения концентрации рабочего раствора (должно быть 4 значащие цифры) и точности измерения объема (необходимо пользоваться точной мерной посудой).

Общая схема титриметрического анализа:

- 1) взятие и растворение навески;
- 2) приготовление растворов и установление их концентрации (стандартизация растворов);
- 3) создание условий протекания реакции (температура, pH, концентрация веществ, ионная сила, катализатор);
- 4) титрование;
- 5) расчет результатов анализа.

Основные приемы титриметрического анализа:

- 1) прямое титрование;
- 2) обратное титрование (титрование по остатку);
- 3) титрование по замещению.

В методах прямого титрования определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Типичным примером прямого титрования является титрование щелочи кислотой. Расчет результата прямого титрования основан на законе эквивалентов:

$$C_B \cdot V_B = C_T \cdot V_T,$$

где C_B и V_B – нормальная концентрация и объем раствора определяемого вещества, C_T и V_T – нормальная концентрация и объем раствора титранта израсходованный на титрование. Концентрация определяемого вещества будет равна:

$$C_B = C_T \cdot V_T / V_B.$$

Если скорость реакции мала, или не удастся подобрать индикатор, или наблюдаются побочные эффекты, например потери определяемого вещества вследствие летучести, используют прием обратного титрования: добавляют к определяемому веществу заведомый избыток титранта $T(1)$, доводят реакцию до конца, а затем находят количество непрореагировавшего титранта титрованием его другим реагентом $T(2)$ с концентрацией C_{T2} . Оче-

видно, что на определяемое вещество затрачивается количество титранта $T(1)$, равное разности $n_{\text{экв.}}(B) = C_{T1} \cdot V_{T1} - C_{T2} \cdot V_{T2}$.

Концентрация определяемого вещества рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{экв.}}(B) = (C_{T1} \cdot V_{T1} - C_{T2} \cdot V_{T2}) / C_B.$$

Титрование заместителя можно применять в тех случаях, когда реакция прямого титрования не удовлетворяет вышеуказанным требованиям. Для этого проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества с вспомогательным реагентом, а получающийся в эквивалентном количестве продукт оттитровывают подходящим титрантом. Расчет концентрации определяемого вещества осуществляется аналогично прямому титрованию:

$$C_B = C_T \cdot V_T / V_B.$$

6.2. Растворы в титриметрическом анализе

Все растворы, которые применяются в титриметрическом анализе, делятся на стандартные, или титрованные, и вспомогательные.

Стандартные растворы готовят с использованием аналитических весов и точной мерной посуды (бюретки, пипетки, мерные колбы). Концентрацию их записывают с точностью до 4 значащих цифр.

Вспомогательные растворы готовят с использованием технических весов и неточной мерной посуды (мерные цилиндры, мерные пробирки, мензурки). Концентрацию их записывают с точностью менее 4 значащих цифр.

Типы стандартных растворов и способы их приготовления:

На схеме представлена классификация стандартных растворов и указаны все возможные способы их приготовления:

Стандартные растворы	
Первичные (приготовленные)	Вторичные (установленные)
Из кристаллического исходного вещества	Из кристаллического вещества
Из фиксала	Из более концентрированного раствора

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества чистого вещества известного состава в определенном объеме растворителя. Ориентировочную массу навески вещества для приготовления раствора рассчитывают по формуле:

$$m(X) = C_{\text{экв.}}(X) \cdot V(X) \cdot M_{\text{экв.}}(X),$$

где $m(X)$ – масса навески, $C_{\text{экв.}}$ – молярная концентрация эквивалентов (или нормальная концентрация) вещества X , $V(X)$ – объем приготавливаемого раствора, $M_{\text{экв.}}(X)$ – молярная масса эквивалентов вещества титранта X .

Например, необходимо приготовить 100 мл (0,1л) 0,05 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ для титрования в кислой среде ($f_{экв.} = 1/6$). Следовательно, надо взять навеску вещества

$$m(K_2Cr_2O_7) = C(1/6 \cdot K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/6 \cdot K_2Cr_2O_7) = 0,05 \cdot 0,1 \cdot (294,185 / 6) = 0,2452 \text{ г.}$$

После взвешивания навески и растворения ее в мерной колбе точную концентрацию приготовленного раствора рассчитывают по формуле:

$$C_{экв.}(X) = m(X) / M_{экв.}(X) \cdot V(X).$$

Вторичный стандартный раствор

Сначала готовят раствор с примерно известной концентрацией, затем определяют его точную концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандарту. Концентрационные характеристики вторичных стандартов всегда содержат большую погрешность, чем характеристики первичных стандартов.

Кристаллическое вещество для приготовления первичного стандартного раствора называется исходным (установочным) веществом, или первичным стандартом. К нему предъявляются следующие требования:

- а) состав должен строго соответствовать формуле;
- б) оно должно быть устойчиво на воздухе (не должно окисляться, поглощать CO_2 , H_2O) при хранении в твердом состоянии и в растворе;
- в) должно быть хорошо растворимым, нелетучим, желательно безводным;
- г) должно быть чистым (квалификации не ниже «х. ч.» или «ч. д. а»);
- д) должно легко очищаться от примесей перекристаллизацией;
- е) должно иметь большую молярную массу эквивалента (тогда ошибка при взятии навески будет меньше);
- ж) должно быть доступным и недорогим.

Если взять вещество, удовлетворяющее этим требованиям, взвесить его на аналитических весах и растворить в мерной колбе, то получится первичный стандартный раствор.

Фиксаналы (стандарт-титры) – это точно отвешенные массы твердых веществ «х. ч.» или точно отмеренные объемы их растворов, помещенные в запаянные стеклянные ампулы. Содержимое ампулы переносят в мерную колбу, разбавляют до метки и получают раствор с точно известной концентрацией. Применение фиксаналов значительно сокращает время на приготовление стандартных растворов.

Требования к стандартным растворам:

- а) они должны быть устойчивы;
- б) их концентрация не должна меняться во времени, поэтому при хранении иногда принимают специальные меры. Так, если раствор поглощает

CO₂, то его закрывают пробкой с поглотительной трубкой, в которую помещают натронную известь (NaOH и CaO). Если раствор разлагается на свету, то его хранят в темной бутылке.

6.3. Решение типовых задач

Задача (приготовление растворов).

1. Сколько грамм КОН необходимо взять, чтобы приготовить 250 мл 0,1 н. раствора?

Решение.

Фактор эквивалентности гидроксида калия в ионообменных реакциях равен единице, поэтому молярная масса равна молярной массе эквивалентов, а нормальность раствора равна молярности. Так как молярная и нормальная концентрации выражаются в моль/л, то объем раствора выразим в литрах $V = 0,25$ л. Концентрация раствора равна $C_M = C_{\text{экр.}} = n / V$; число молей экв.: $n = m / M$, тогда: $C = m / (V \cdot M)$, а $m = C \cdot V \cdot M = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,25 \text{ л} \cdot 56 \text{ г/моль} = 1,4 \text{ г}$.

2. Сколько грамм 100%-ной фосфорной кислоты надо взять, чтобы приготовить 100 мл 0,3 н. раствора этой кислоты? Чему равна молярная концентрация этого раствора?

Решение.

Фосфорная кислота H₃PO₄ – трехосновная кислота, она содержит три атома водорода, которые в реакциях ионного обмена могут быть замещены другими катионами, значит фактор эквивалентности $f_{\text{экр.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$, а молярная масса эквивалента $M_{\text{экр.}} = M \cdot f_{\text{экр.}}$, тогда $C_{\text{экр.}} = n_{\text{экр.}} / V = m(\text{H}_3\text{PO}_4) / V \cdot M_{\text{экр.}} = m(\text{H}_3\text{PO}_4) / (V \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot f_{\text{экр.}}) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot F_{\text{экр.}}}$, откуда $m(\text{H}_3\text{PO}_4) = C_{\text{экр.}} \cdot V \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot f_{\text{экр.}} = 0,3 \text{ моль экв/л} \cdot 0,1 \text{ л} \cdot \times \times 98 \text{ г/моль} \cdot 1/3 \text{ экв.}^{-1} = 0,98 \text{ г}$.

Молярная и нормальная концентрации связаны соотношением $C_M = C_{\text{экр.}} \cdot f_{\text{экр.}} = 0,3 \cdot 1/3 = 0,1 \text{ моль/л}$. Ответ: масса фосфорной кислоты 0,98 г; молярная концентрация 0,1 моль/л.

3. Какой объем раствора HCl с массовой долей растворенного вещества 16,5 % и плотностью $\rho = 1,08 \text{ г/мл}$ необходимо взять для получения 500 мл 0,1 М HCl?

Решение.

Находим массу HCl, содержащуюся в 500 мл 0,1 М раствора HCl, причем объем раствора выражаем в литрах, т. к. молярная концентрация выражается в г/л: $m(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,5 \text{ л} \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 1,82 \text{ г} (\text{HCl})$. Далее находим объем исходного раствора, зная, что $m(\text{HCl}) = w(\text{HCl}) \cdot m(\text{исх.р-ра})$, причем $w(\text{HCl})$ выражаем в долях единицы

(16,5 % = 0,165): $V(\text{исх.}) = m(\text{исх.р-ра})/\rho = m(\text{HCl}) / (w(\text{HCl}) \cdot \rho) = 1,82 \text{ г} / (0,165 \cdot 1,08 \text{ г/мл}) = 10,21 \text{ мл}$. Ответ: 10,21 мл 16,5%-ного раствора.

4. Сколько грамм 100%-ной серной кислоты необходимо взять, чтобы получить 500 мл раствора, pH которого будет равен 2?

Решение.

Запишем уравнение диссоциации серной кислоты:

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, откуда следует, что $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$;
 $M_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot 1/2 = 49 \text{ г/моль экв.}$

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$; $[\text{H}^+] = C_{\text{экв.}}(\text{H}^+) = C_M(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} = 0,01 \text{ моль/л}$. По закону эквивалентов $C_{\text{экв.}}(\text{H}^+) = C_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, тогда $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \times V \cdot M_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ моль экв/л} \cdot 0,5 \text{ л} \cdot 49 \text{ г/моль} = 0,245 \text{ г}$.

6.4. Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько грамм NaOH необходимо взять, чтобы приготовить 250 мл 0,1 н. раствора? Ответ: 2,0 г.

2. Сколько грамм 90%-ной серной кислоты надо взять, чтобы приготовить 920 мл 0,1 н. раствора этой кислоты? Чему равна молярная концентрация этого раствора? Ответ: необходимо 5 г серной кислоты. Молярная концентрация этого раствора (C_M) равна 0,05 М.

3. Сколько грамм 10%-ной соляной кислоты необходимо взять, чтобы получить 500 мл раствора, pH которого будет равен 1? Ответ: 18 г.

6.5. Реакции в титриметрическом анализе

Реакции, лежащие в основе титриметрических методов, должны удовлетворять ряду требований. Главными из них являются следующие:

1) реакция должна протекать с большой скоростью, иначе нельзя зафиксировать к. т. т.;

2) реакция титрования должна протекать количественно, т. е. быть практически необратимой;

3) реакция должна протекать стехиометрично;

4) должен существовать способ, позволяющий определять окончание титрования, т. е. возможность зафиксировать к. т. т.;

5) не должно идти побочных реакций с титрантом и другими компонентами раствора;

6) раствор титранта должен быть стандартизирован.

Классификация титриметрических методов анализа по реакции, лежащей в основе определения

- 1) кислотно-основное титрование (основано на реакции нейтрализации $H^+ + OH^- = H_2O$);
- 2) осадительное титрование (основано на реакциях осаждения);
- 3) комплексометрическое титрование (основано на реакциях комплексообразования);
- 4) окислительно-восстановительное титрование основано на ОВР (окислительно-восстановительных реакциях).

6.6. Процесс и способы титрования

В процессе титрования в растворе протекает химическая реакция между определяемым веществом и титрантом. Состав раствора в ходе титрования непрерывно меняется. При этом различают 4 этапа титрования, на каждом из них состав раствора различен.

1. До начала титрования – в растворе есть только определяемое вещество в начальной концентрации.

2. До т. эк. – количество прибавленного в раствор титранта меньше, чем исходное количество определяемого вещества. Следовательно, часть вещества прореагирует с титрантом, а часть останется неоттитрованной. В растворе присутствуют остаток определяемого вещества и продукты реакции. В пределах этого этапа по мере титрования меняется и количественный состав раствора.

3. Т. эк. – при сливании эквивалентных количеств определяемого вещества и титранта после протекания реакции в растворе остаются только продукты реакции.

4. После т. эк. – при дальнейшем добавлении титранта в растворе присутствуют продукты реакции и непрореагировавший избыток титранта. В пределах этого этапа по мере титрования также меняется количественный состав раствора.

Обычно проводят не одно титрование, а несколько параллельных. При этом можно использовать один из двух приемов:

1. Метод отдельных навесок: берут серию близких точных навесок вещества (3–5), переносят в колбы для титрования, разбавляют произвольным количеством воды и титруют. Результаты определения массовой доли вещества в пробе усредняют.

2. Метод пипетирования – берут одну точную навеску, растворяют в мерной колбе, отбирают пипеткой аликвотные части этого раствора и титруют. Усредняют объемы титранта, пошедшие на титрование, и проводят расчет результатов анализа.

Титрование можно проводить, используя различные способы.

1. Прямое титрование: определяемое вещество X титруют раствором титранта R .

Схема реакции титрования: $X + R = P$. Закон эквивалентов для растворов прореагировавших веществ: $C_{\text{экв.}}(X) \cdot V(X) = C_{\text{экв.}}(R) \cdot V(R)$.

Надо иметь: 1 рабочий раствор.

Способ применяется, если выполняются все требования к реакциям в титриметрии.

2. Обратное титрование (титрование по остатку) – к определяемому веществу X добавляют заведомо избыточный, но точно отмеренный объем первого рабочего раствора, дают реакции пройти до конца, а затем титруют остаток этого рабочего раствора вторым рабочим раствором.

Схема титрования: $X + R1$ (избыток) $= P1$;

$R1$ (остаток) $+ R2 = P2$.

Закон эквивалентов для растворов титранта и титруемого вещества: $C_{\text{экв.}}(R1) \cdot V(R1) = C_{\text{экв.}}(X) \cdot V(X) + C_{\text{экв.}}(R2) \cdot V(R2)$

Надо иметь: 2 рабочих раствора.

Способ применяется, если реакция протекает медленно, нет подходящего индикатора или наблюдаются побочные эффекты, например потери вещества за счет летучести.

3. Титрование заместителя (способ замещения): к определяемому веществу добавляют неточно отмеренный избыток вспомогательного раствора, дают реакции пройти, затем титруют продукт реакции (заместитель) рабочим раствором.

Схема титрования: $X + B$ (избыток) $= P1$;

$P1 + R = P2$.

Закон эквивалентов: $C_{\text{экв.}}(R) \cdot V(R) = C_{\text{экв.}}(X) \cdot V(X) = n_{\text{экв.}}(P1)$.

Надо иметь: 1 рабочий раствор и 1 вспомогательный раствор. Применяется в тех же случаях, что и обратное титрование.

Расчеты результатов анализа в титриметрии

Все расчеты результатов анализа основаны на законе эквивалентов: «Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах». Формы записи закона для реакции титрования $X + R = P$:

1) $n_{\text{экв.}}(X) = n_{\text{экв.}}(R)$ или $m(X) / M_{\text{экв.}}(X) = m(R) / M_{\text{экв.}}(R)$, где $n_{\text{экв.}}(X)$ и $n_{\text{экв.}}(R)$ – количество молей эквивалентов оттитрованного вещества и титранта, а $m(X)$ и $m(R)$, $M_{\text{экв.}}(X)$ и $M_{\text{экв.}}(R)$ – их массы и молярные массы эквивалентов;

2) $C_{\text{экв.}}(X) \cdot V(X) = C_{\text{экв.}}(R) \cdot V(R)$ или $C_{\text{экв.}}(X) / C_{\text{экв.}}(R) = V(R) / V(X)$, где $C_{\text{экв.}}(X)$ и $C_{\text{экв.}}(R)$ – молярные концентрации эквивалентов оттитрованного

вещества и титранта, а $V(R)$ и $V(X)$ – объемы растворов этих веществ, использованные при титровании.

В каждом конкретном случае надо выбрать самый короткий и простой способ расчета, поэтому используют закон либо в одной из трех приведенных форм записи, либо комбинируют правые и левые части разных формул. Например, при титровании вещества X массой $m(X)$ в произвольном объеме воды раствором титранта с концентрацией $C_{\text{экв.}}(R)$:

$$m(X) / M_{\text{экв.}}(X) = C_{\text{экв.}}(R) \cdot V(R).$$

Точность вычислений

Она не может быть выше, чем позволяют измерительные приборы, поэтому чаще всего представляют результаты расчетов в следующем виде:

- а) концентрация – с точностью до 4 значащих цифр;
- б) масса, г – с точностью 4–5 знаков после запятой (в зависимости от марки весов);
- в) массовая доля, % – с точностью 2 знака после запятой.

6.7. Общие сведения о кривых титрования

Кривая титрования – это графическая зависимость измеряемого параметра титруемого раствора, зависящего от концентрации титруемого вещества, от объема прибавленного титранта или степени оттитрованности раствора.

Степень оттитрованности раствора – это отношение объема раствора титранта $V_{\text{т}}$, добавленного к данному моменту к объему титранта $V_{\text{т.э.}}$, необходимого для завершения реакции титрования (эквивалентному объему): $F = V_{\text{т}} / V_{\text{т.э.}}$. Ее можно выразить в процентах: $F(\%) = V_{\text{т}} \cdot 100 \% / V_{\text{т.э.}}$.

Бывают линейные и логарифмические кривые титрования. Линейные кривые возникают в том случае, когда величина измеряемого параметра пропорциональна концентрации определяемого вещества, титранта или продукта реакции титрования в титруемом растворе (спектрофотометрическое, амперометрическое титрование).

Графическое изображение линейных кривых титрования представлено на рис. 1–3.

На оси ординат откладываются значения величины измеряемого параметра (плотность поглощения, сила тока), пропорционального концентрации определяемого вещества, т. е. $Y = k \cdot c$, где Y – измеряемый параметр, c – концентрация определяемого вещества или титранта k – константа, связывающая эти величины. На оси абсцисс откладываются значения объема раствора прибавленного титранта, от которого линейным образом зависит концентрация определяемого вещества и титранта.

На рис. 1 изображена кривая, соответствующая зависимости величины параметра от концентрации определяемого вещества, на рис. 2 – от концентрации титранта, на рис. 3 – от концентрации как определяемого вещества, так и титранта.

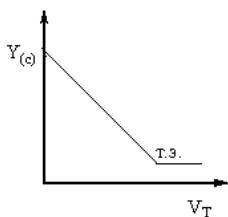


Рис. 1

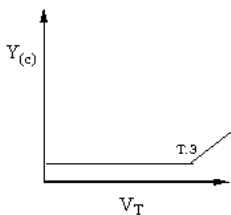


Рис. 2

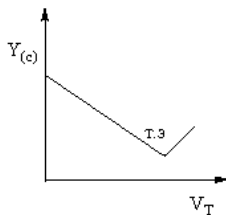


Рис. 3

Линейные кривые титрования зависимости величины параметра от концентрации определяемого вещества (рис. 1), от концентрации титранта (рис. 2), от концентрации как определяемого вещества, так и титранта (рис. 3)

Логарифмические кривые строят в том случае, когда величина измеряемого параметра пропорциональна логарифму концентрации определяемого вещества, титранта или продукта реакции титрования (кислотно-основное, окислительно-восстановительное и комплексометрическое титрование).

Построение кривых титрования позволяет: а) выбрать индикатор; б) оценить погрешность титрования; в) наглядно проследить за ходом титрования.

Характерной особенностью кривой титрования является скачкообразное изменение концентрации X при равномерном прибавлении титранта. Максимальное изменение концентрации X происходит вблизи точки эквивалентности.

Точка эквивалентности (т. э.) – это момент титрования, когда к определяемому веществу добавлено эквивалентное количество титранта.

Конечная точка титрования (к. т. т.) – это момент титрования, когда на практике от одной последней капли титранта изменяется цвет индикатора и титрование прекращают.

Скачок титрования – это область кривой титрования вблизи т. э., в которой происходит резкое изменение концентрации определяемого вещества при небольшом изменении объема титранта.

Точка начала скачка (т. н. с.) – это момент титрования, когда добавлено 99,9 % от количества титранта, необходимого для достижения т. э. (т. е. определяемое вещество недотитровано на 0,1 %).

Точка конца скачка (т. к. с.) – это момент титрования, когда добавлено 100,1 % от количества титранта, необходимого для достижения т. э. (т. е. определяемое вещество перетитровано на 0,1 %).

Факторы, влияющие на величину скачка титрования: а) концентрации титруемого вещества X и реагента R ; б) природа реагирующих веществ X и R ($K_{\text{дис.}}$, $K_{\text{уст.}}$, E° , ПР); в) температура.

6.8. Расчет концентрации веществ на различных участках кривых титрования

1. До начала титрования. В растворе находится определяемое вещество X с исходной концентрацией C_o .

2. До т. э. количество неоттитрованного вещества X рассчитывают следующим образом: $n_{\text{экв.}}(X)_{\text{ост.}} = C_o(X) \cdot V_o(X) - C_o(R) \cdot V(R)_{\text{доб.}}$.

Без учета разбавления раствора концентрация определяемого вещества составляет: $C_{\text{экв.}}(X)_{\text{ост.}} = n_{\text{экв.}}(X)_{\text{ост.}} / V_o(X)$.

С учетом разбавления раствора $C_{\text{экв.}}(X)_{\text{ост.}} = n_{\text{экв.}}(X)_{\text{ост.}} / (V_o(X) + V(R)_{\text{доб.}})$.

3. В т. э. согласно закону эквивалентов соблюдается условие

$$C_o(X) \cdot V_o(X) = C_o(R) \cdot V_{\text{экв.}}(R).$$

4. После т. э. количество непрореагировавшего титранта рассчитывают по формуле: $n_{\text{экв.}}(R)_{\text{ост.}} = C_o(R) \cdot V(R)_{\text{доб.}} - C_o(X) \cdot V_o(X)$.

Тогда концентрация титранта без учета разбавления составляет: $C(R)_{\text{ост.}} = n_{\text{экв.}}(R)_{\text{ост.}} / V_o(X)$

С учетом разбавления $C(R)_{\text{ост.}} = n_{\text{экв.}}(R)_{\text{ост.}} / (V_o(X) + V(R)_{\text{доб.}})$.

7. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

7.1. Общая характеристика метода

В основе метода лежит реакция передачи протона от титранта к определяемому веществу или наоборот:



Одним из частных случаев кислотно-основного титрования является титрование сильной кислоты сильным основанием. Раствор в т. э. становится нейтральным. Поэтому метод кислотно-основного титрования иногда называют методом нейтрализации.

Рабочие растворы метода – это растворы кислот (ацидиметрия) и щелочей (алкалиметрия). На практике обычно используют вторичные стандартные растворы HCl , H_2SO_4 и NaOH , точную концентрацию которых устанавливают по первичным стандартам ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.)

Фиксирование конечной точки титрования (к. т. т.) проводят с применением кислотно-основных индикаторов.

Достоинства метода. Метод кислотно-основного титрования характеризуется высокой точностью. Погрешность определения составляет 0,1–0,2 %. Рабочие растворы устойчивы. Метод позволяет проводить определение многих неорганических и органических веществ различных классов. Для фиксирования к. т. т. существуют различные кислотно-основные индикаторы.

7.2. Индикаторы кислотно-основного титрования

Определение к. т. т. в методах кислотно-основного титрования основано на резком изменении pH вблизи т. э.

Кислотно-основные индикаторы – это слабые органические кислоты или основания, окраска которых изменяется при изменении pH среды.

К ним предъявляются следующие требования: а) окраска индикатора при близких значениях pH должна явно различаться; б) изменение окраски должно происходить контрастно в небольшом интервале значений pH; в) окраска индикатора должна быть достаточно интенсивной; г) изменение окраски должно быть обратимым; д) количество кислоты или щелочи, необходимое для изменения окраски индикатора, должно быть достаточно мало, чтобы не исказить результаты титрования.

Теория индикаторов

С точки зрения протолитической теории различают индикаторы кислотного (HInd) и основного (IndOH) типов. В растворах индикаторы могут существовать в ионизированной или молекулярной формах, которые находятся в равновесии. Равновесие характеризуется константой кислотной или основной диссоциации. Так, для индикаторов кислотного типа $\text{HInd} = \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ $K_a = [\text{H}^+] [\text{Ind}^-] / [\text{HInd}]$, где $[\text{H}^+]$ и $[\text{Ind}^-]$ – молярные концентрации протонов и анионов, а $[\text{HInd}]$ – концентрация непродиссоциировавших молекул индикатора.

Для индикаторов основного типа $\text{Ind} + \text{H}^+ = \text{IndH}^+$

$$K_b = [\text{IndH}^+] / [\text{Ind}] [\text{H}^+].$$

Ионизированная и молекулярная формы индикаторов имеют различный цвет.

В соответствии с хромофорной теорией (О. Витт) цветность кислотно-основных индикаторов обусловлена наличием в них хромофоров и аукохромов.

Хромофоры – это ненасыщенные группы атомов, обуславливающие окраску молекул (азо-, нитро-, нитрозо- и другие группы).

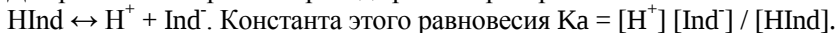
Реакции протонного переноса для таких соединений сопровождаются структурными изменениями с образованием, исчезновением или изменением структуры хромофорных групп.

При изменении pH среды кислотно-основные индикаторы участвуют в протолитических равновесиях, что сопровождается структурными изменениями и таутомерными превращениями индикаторов и приводит к изменению их окраски.

Основные характеристики индикаторов

Интервал перехода окраски – это область значений pH, где человеческий глаз фиксирует полное изменение окраски.

Для расчета интервала перехода рассмотрим равновесие



Выразим $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot [\text{HInd}] / [\text{Ind}^-].$$

После преобразования получим основное уравнение теории индикаторов:

$$\text{pH} = \text{pK}(\text{HInd}) - \lg([\text{HInd}] / [\text{Ind}^-]), \text{ где } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \text{ pK}(\text{HInd}) = -\lg K_a.$$

Человеческий глаз фиксирует резкое изменение окраски, когда отношение концентраций различным образом окрашенных форм составляет 1:10 или 10:1. С учетом этого получим выражение для интервала перехода индикатора: $\Delta \text{pH} = \text{pK}(\text{HInd}) \pm 1$.

Показатель титрования (pT) – это значение pH, при котором заканчивается титрование. Это оптимальное значение pH, при котором наблюда-

ется наиболее резкое изменение окраски индикатора. Для двухцветных индикаторов: $pT \sim pK(HInd)$.

Правило выбора кислотно-основного индикатора

В идеальном случае индикатор должен менять окраску точно в т. э., однако на практике обычно достаточно, если индикатор изменяет цвет при прибавлении одной последней капли титранта вблизи т. э., т. е. необходимо, чтобы индикатор изменял свой цвет тогда, когда происходит скачок титрования. Отсюда следует правило выбора индикатора.

Для каждого данного титрования можно применить только те индикаторы, показатель титрования которых лежит в пределах скачка рН на кривой титрования. Интервал перехода окраски индикатора должен полностью или частично укладываться на скачок рН кривой титрования. рТ индикатора должен по возможности совпадать со значением рН в т. э. или быть близким к этому значению.

7.3. Логарифмические кривые кислотно-основного титрования

Кривые кислотно-основного титрования – это графическая зависимость рН раствора от объема добавленного титранта или степени оттитрованности. Для упрощения расчетов обычно не учитывают разбавление раствора в процессе титрования, а также используют концентрации, а не активности.

Линия нейтральности – это прямая, параллельная оси абсцисс и пересекающая ось ординат при рН = 7.

Титрование сильной кислоты сильным основанием

Реакция: $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$.

Состав раствора в различные моменты титрования и формулы для расчета рН:

1. До начала титрования. В растворе находится HCl в исходной концентрации, рН определяется диссоциацией сильной кислоты:

$$pH = -\lg[H^+]_{исх.} = -\lg[HCl].$$

2. До т. э. В растворе находятся неоттитрованная HCl, образовавшаяся соль NaCl и вода). рН определяется диссоциацией сильной кислоты:

$$pH = \lg[H^+]_{ост.} = -\lg[V_0(HCl) \cdot C_0(HCl) - V(NaOH) \cdot C(NaOH)] / V_0(HCl),$$

где $V_0(HCl)$ и $C_0(HCl)$ – первоначальный объем и концентрация титруемого раствора соляной кислоты, $V(NaOH)$ и $C(NaOH)$ – объем и концентрация добавленного в данный момент раствора щелочи.

Если первоначальная концентрация кислоты равна концентрации раствора щелочи ($C_0(\text{HCl}) = C(\text{NaOH})$), то $\text{pH} = -\lg[C_0(\text{HCl}) \cdot (1 - V(\text{NaOH}) / V_0(\text{HCl}))]$.

Используя *степень оттитрованности* $f = V(\text{NaOH}) / V_0(\text{HCl})$, получаем: $\text{pH} = -\lg[C_0(\text{HCl}) \cdot (1 - f)]$.

3. В т. э. В растворе находятся NaCl и H_2O . pH определяется автопротолизом H_2O : $\text{pH} = 7$;

4. После т. э. В растворе находятся NaCl и избыток титранта NaOH . pH определяется диссоциацией сильного основания: $\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]_{\text{изб.}} = 14 + \lg[V(\text{NaOH}) \cdot C(\text{NaOH}) - V_0(\text{HCl}) \cdot C_0(\text{HCl})] / V_0(\text{HCl})$.

Если первоначальная концентрация кислоты равна концентрации раствора щелочи ($C_0(\text{HCl}) = C(\text{NaOH})$), то $\text{pH} = -\lg[C_0(\text{HCl}) \cdot (V(\text{NaOH}) / V_0(\text{HCl}) - 1)]$ или $\text{pH} = -\lg[C_0(\text{HCl}) \cdot (f - 1)]$.

Например, в табл. 1 приведены данные расчета зависимости изменения pH раствора при титровании 10 мл 0,1 М раствора соляной кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия от объема добавленного раствора щелочи (без учета изменения первоначального объема раствора в ходе титрования).

Таблица 1

Данные расчета зависимости изменения pH раствора при титровании 10 мл 0,1 М раствора соляной кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия от объема добавленного раствора щелочи

Добавлено 0,1 М NaOH, мл	$[\text{H}^+]$ моль/л	pH	Добавлено 0,1 М NaOH, мл	$[\text{H}^+]$ моль/л	pH
0,00	0,100	1,00	9,99	10^{-4}	4,00
1,00	0,090	1,05	10,00	10^{-7}	7,00
5,00	0,050	1,30	10,01	10^{-10}	10,00
9,00	0,010	2,00	10,10	10^{-11}	11,00
9,90	0,001	3,00			

На рис. 4 представлены кривые титрования HCl раствором NaOH .



Рис. 4. Кривые титрования

10 мл 0,1 н. раствора HCl раствором 0,1 н. NaOH (сплошная кривая)
и 10 мл 0,001 н. раствора HCl раствором 0,001 н. NaOH (пунктирная кривая)

Величина скачка на кривой титрования зависит от концентрации титруемого раствора. Чем больше концентрация, тем больше величина скачка. Так, при титровании 0,1 М раствора скачок включает отрезок кривой 4–10 единиц рН, 0,01 М раствора – 5–9, 0,001 М раствора – 6–8.

Выбор индикатора титрования

Раствор в т. э. является нейтральным, т. е. титрование желательно вести до $\text{pH} = 7$. Однако анализ кривой титрования (сплошная кривая) показывает, что скачок титрования охватывает область значений $\text{pH} = 4\text{--}10$. В таком случае пригодны для титрования все индикаторы, интервал перехода которых находится в указанной области рН. Например, можно использовать фенолфталеин ($\text{pH} = 8\text{--}10$), метиловый оранжевый ($\text{pH} = 3,5\text{--}4,5$) и другие кислотно-основные индикаторы.

Ошибки титрования.

Пригодность того или иного индикатора для данного титрования можно количественно характеризовать *индикаторной ошибкой титрования*, возникающей из-за несовпадения pT и pH в точке эквивалентности. При титровании сильной кислоты сильным основанием и наоборот ошибка может быть *водородной* или *гидроксидной*. Водородная, или H^+ -ошибка, воз-

никает, если $pT < 7$, гидроксильная – $pT > 7$. При титровании сильной кислоты сильным основанием водородная ошибка возникает из-за неоттитрованности кислоты, а при титровании сильного основания сильной кислотой из-за избыточного, по сравнению с эквивалентным, количества добавленной кислоты.

Если объем титруемого раствора увеличивается вдвое, то относительная водородная ошибка рассчитывается по формуле

$$\delta H^+ = 2 \frac{10^{-pT}}{c} \cdot 100 \%,$$

где c – концентрация титруемой кислоты или основания.

Относительная гидроксидная ошибка в процентах к исходному количеству кислоты или щелочи составляет:

$$\delta OH^- = 2 \frac{10^{-(14-pT)}}{c} \cdot 100 \%.$$

7.4. Титрование слабой кислоты сильным основанием

Реакция: $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$.

Состав раствора в различные моменты титрования и формулы для расчета pH:

1. До начала титрования. В растворе находится CH_3COOH в исходной концентрации. pH определяется диссоциацией слабой кислоты:

$$pH = -\lg \sqrt{K_a \cdot C_k} = 0,5 \text{ pKa} - 0,5 \lg C_k = 0,5 \text{ pKa} + 0,5 \text{ pCk} = \frac{1}{2} \text{ pKa} + \frac{1}{2} \text{ pCk},$$

где C_k – молярная концентрация уксусной кислоты, $\text{pCk} = -\lg C_k$.

2. До т. эк. В растворе находятся неоттитрованная CH_3COOH , соль CH_3COONa и вода. pH определяется присутствием буферной системы – слабой кислоты и ее соли:

$$pH = \text{pKk} - \lg(C_k / C_{\text{соли}}) = \text{pKk} - \lg[V_0 (CH_3COOH) \cdot C_0(CH_3COOH) - V(NaOH) \cdot C(NaOH)] / V(NaOH) \cdot C(NaOH) = \text{pKk} - \lg[(1 - f)/f],$$

где f – степень оттитрованности.

3. В т. эк. В растворе находится соль слабой кислоты. pH определяется гидролизом соли слабой кислоты: $pH = 7 + 0,5 \cdot \text{pKk} + 0,5 \cdot \lg C_{\text{соли}}$.

Без учета увеличения объема титруемого раствора:

$$pH = 7 + 0,5 \cdot \text{pKk} + 0,5 \cdot \lg C_0(CH_3COOH).$$

4. После т. экв. В растворе находятся CH_3COONa и избыток титранта NaOH . pH определяется диссоциацией сильного основания, т. е. расчет осуществляется аналогично, как и при титровании сильной кислоты:

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]_{\text{изб.}} = 14 + \lg[V(\text{NaOH}) \cdot C(\text{NaOH}) - V_0 (\text{CH}_3\text{COOH}) \times C_0(\text{CH}_3\text{COOH})] / V_0 (\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Например, в табл. 2. приведены данные расчета зависимости изменения pH раствора при титровании 100 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия от объема добавленного раствора щелочи (без учета изменения первоначального объема раствора в ходе титрования).

Таблица 2

Данные расчета зависимости изменения pH раствора при титровании 100 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия от объема добавленного раствора щелочи

Добавлено 0,1 М NaOH, мл	$[\text{H}^+]$ моль/л	pH	Добавлено 0,1 М NaOH, мл	$[\text{H}^+]$ моль/л	pH
0,0	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,88	99,9	$1,74 \cdot 10^{-8}$	7,76
10,0	$1,74 \cdot 10^{-4}$	3,76	100,0	$1,32 \cdot 10^{-9}$	8,88
50,0	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76	100,1	$1,00 \cdot 10^{-10}$	10,00
90,0	$1,74 \cdot 10^{-6}$	5,76	101,0	$1,00 \cdot 10^{-11}$	11,00
99,0	$1,74 \cdot 10^{-7}$	6,76			

На рис. 5 представлена кривая титрования (сплошная линия) 100 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором щелочи и кривая титрования (пунктирная кривая) более слабой кислоты, чем уксусная (угольная, например).

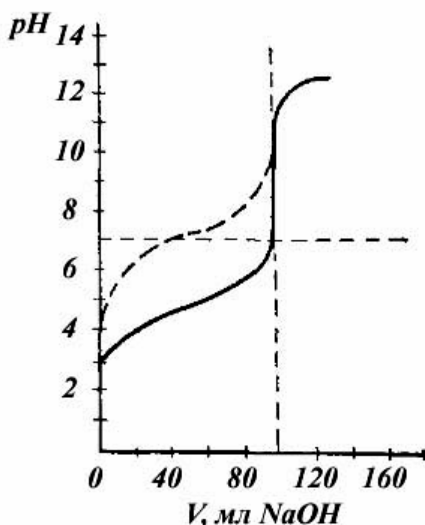


Рис. 5. Кривая титрования (сплошная линия) 100 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором щелочи и кривая титрования (пунктирная кривая) более слабой кислоты, чем уксусная (угольной, например)

Выбор индикатора.

Т. э. находится в области $\text{pH} > 7$. Скачок на кривой титрования соответствует изменению pH от 8 до 10 (рис. 2). Для этого титрования пригоден фенолфталеин. Кроме фенолфталеина, можно применять другие индикаторы с интервалами перехода окраски, лежащими в пределах скачка на кривой титрования. Индикаторы, не удовлетворяющие этому условию (метиловый оранжевый, метиловый красный), не пригодны для титрования.

Ошибка титрования

При титровании слабой кислоты могут возникнуть гидроксидная ($\text{pT} > \text{pH}$ т. э.) или кислотная, обусловленная наличием в растворе неоттитрованной кислоты ($\text{pT} < \text{pH}$ т. э.), ошибки.

Гидроксидная ошибка в процентах к исходному количеству кислоты или щелочи составляет:

$$\delta\text{OH}^- = 2 \frac{10^{-(14 - \text{pT})}}{c} \cdot 100 \, \%.$$

Кислотная ошибка в процентах к исходному количеству кислоты рассчитывается по формуле:

$$\delta \text{HA} = 10^{\text{pK} - \text{pT}} \cdot 100 \, \%.$$

7.5. Титрование смеси кислот (оснований)

Раздельное титрование смеси кислот (оснований) возможно, если значения их констант диссоциации различаются более чем в 10^4 раз. Поскольку скачок на кривой титрования наблюдается, если $K_{\text{дис. титруемых кислот (оснований)}} > 10^{-7}$, то для раздельного определения смеси кислот (оснований) необходимо, чтобы соблюдались следующие условия:

$$K_1/K_2 > 10^4; K_1, K_2 > 10^{-7}.$$

Кривая титрования имеет свои особенности:

а) скачок титрования сильной кислоты заметно уменьшен, т. к. в 1-й т. э. сильная кислота оттитрована полностью. pH определяется присутствием неоттитрованной слабой кислоты и рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 0,5\text{pK}_k - 0,5 \lg C_k = \frac{1}{2} \text{pK}_k + \frac{1}{2} \text{pC}_k = \frac{1}{2} (-\lg K_k - \lg C_k) = -\frac{1}{2} \lg K_a \cdot C_k = \\ &= -(\lg \sqrt{K \cdot C}). \end{aligned}$$

Чем меньше константа диссоциации и концентрация слабой кислоты, тем резче скачок титрования вблизи 1-й т. э.;

б) после 1-й т. э. наблюдается более плавное изменение pH, так как в растворе присутствует буферная система (слабая кислота и ее соль).

Значение pH во 2-й т. ч. определяется гидролизом соли слабой кислоты.

Выбор индикатора проводят исходя из значений pH в т. э.

Титрование многоосновных кислот

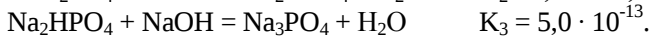
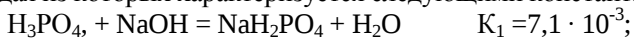
Диссоциация многоосновных кислот протекает ступенчато, причем каждая из ступеней характеризуется своей константой диссоциации. Например, при титровании кислоты H_2A с погрешностью не более 0,1 %, в зависимости от соотношения констант диссоциации кислоты по ступеням, возможны 2 варианта.

1. Если отношение констант диссоциации $K_1 / K_2 > 10^4$, то титрование идет последовательно (ступенчато). Сначала практически полностью оттитровывается кислота по 1-й ступени, а затем по 2-й. В этом случае на кривой титрования наблюдается два скачка, т. е. двухосновная кислота выступает как смесь двух одноосновных кислот (например, H_2SO_3).

2. Если отношение констант диссоциации $K_1 / K_2 < 10^4$, двухосновная кислота титруется одновременно по двум ступеням и на кривой титрования наблюдается один скачок, соответствующий суммарному титрованию кислоты по 1-й и 2-й ступеням диссоциации (например, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Рассмотрим расчет кривой титрования многоосновной кислоты сильным основанием на примере H_3PO_4 .

H_3PO_4 является трехосновной кислотой, диссоциирует по 3 ступеням, каждая из которых характеризуется следующими константами диссоциации:



Отношение $K_1/K_2 \sim 10^5$ и $K_2/K_3 \sim 10^5$ но $K_3 < 10^{-8}$, поэтому на кривой титрования наблюдается только два скачка, несмотря на то, что H_3PO_4 является трехосновной кислотой. Первый скачок соответствует оттитровыванию кислоты по 1-й ступени, а второй скачок – по 2-й ступени.

7.6. Расчет pH раствора в различные моменты титрования

Расчет pH раствора может производиться в различные моменты титрования.

1. До начала титрования. В растворе находится H_3PO_4 в исходной концентрации. pH определяется диссоциацией H_3PO_4 . Поскольку $K_1 > K_2 > K_3$, то можно пренебречь диссоциацией кислоты по 2-й и 3-й степеням и рассматривать H_3PO_4 как одноосновную кислоту. pH рассчитывается по формуле $\text{pH} = -\lg \sqrt{K_1 \cdot C_k} = 0,5 \text{p}K_1 - 0,5 \lg C_k = \frac{1}{2} \text{p}K_1 - \frac{1}{2} \lg C_k$.

2. До 1-й т. э. В растворе находятся неоттитрованная H_3PO_4 , ее соль NaH_2PO_4 и H_2O . pH определяется присутствием буферной системы – слабой кислоты и ее соли: $\text{pH} = \text{p}K_1 - \lg(C_k / C_{\text{соли}})$.

3. В 1-й т. э. В растворе находится соль слабой кислоты NaH_2PO_4 , являющаяся амфолитом. pH определяется по формуле

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{K_1 \cdot K_2} = 0,5 \text{p}K_1 + 0,5 \text{p}K_2 = \frac{1}{2} \text{p}K_1 + \frac{1}{2} \text{p}K_2.$$

4. До 2-й т. э. В растворе находятся 2 соли фосфорной кислоты различной степени замещенности (NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4), т. е. буферная система. Расчет pH ведут по формуле $\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg [\text{NaH}_2\text{PO}_4] / [\text{Na}_2\text{HPO}_4]$.

5. Во 2-й т.э. В растворе находится соль Na_2HPO_4 , являющаяся амфолитом. pH определяется по формуле $\text{pH} = -\lg \sqrt{K_3 \cdot K_2} = 0,5 \text{p}K_2 + 0,5 \text{p}K_3$;

6. До 3-й т. э. В растворе находятся 2 соли различной степени замещенности (Na_2HPO_4 и Na_3PO_4), т. е. буферная система. Расчет pH ведут по формуле $\text{pH} = \text{p}K_3 - \lg [\text{Na}_2\text{HPO}_4] / [\text{Na}_3\text{PO}_4]$.

7. В 3-й т. э. В растворе находится соль Na_3PO_4 . pH раствора определяется гидролизом этой соли и рассчитывается по формуле

$$\begin{aligned} \text{pH} = 14 - \text{pOH} &= 14 + \lg \sqrt{K_{\text{Гидр}} \cdot C_{\text{соли}}} = 14 + \lg \sqrt{\frac{K_{\text{воды}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_3}} = \\ &= 7 + 0,5 \text{p}K_3 + 0,5 \cdot \lg C_{\text{соли}}. \end{aligned}$$

8. После 3-й т. э. В растворе находятся соль Na_3PO_4 и избыток NaOH , который подавляет гидролиз соли. pH определяется избытком титранта и рассчитывается по формуле $\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]$.

7.7. Выбор индикатора титрования

1-я т. э. соответствует $\text{pH} = 4,5$. В этой области лежит интервал перехода метилового оранжевого ($\Delta\text{pH} = 3,5-4,5$).

2-я т. э. соответствует $\text{pH} = 9,21$. В этой области происходит изменение окраски фенолфталеина ($\Delta\text{pH} = 8-10$).

Таким образом, в присутствии метилового оранжевого H_3PO_4 титруется как одноосновная, а в присутствии фенолфталеина – как двухосновная кислота.

Выделяют следующие факторы, влияющие на величину скачка кривой кислотно-основного титрования:

а) концентрации определяемого вещества и титранта (чем больше концентрации реагентов, тем более резкий скачок);

б) сила электролита. Чем сильнее кислота или основание, тем больше скачок. Скачок на кривой титрования присутствует, если $K_{\text{дис.}} > 10^{-8}$; $C \cdot K_{\text{дис.}} > 10^{-10} - 10^{-11}$;

в) температура (чем больше температура, тем меньше скачок);

г) ионная сила раствора (влияние ионной силы незначительно при невысоких концентрациях электролитов, присутствующих в титруемых растворах).

Аналитические возможности метода

Метод кислотно-основного титрования позволяет проводить определение:

1) сильных и слабых кислот, в том числе многоосновных и органических кислот;

2) сильных и слабых оснований, в том числе многоосновных и органических оснований;

3) смесей кислот или оснований, различающихся своей силой;

4) солей, подвергающихся гидролизу;

5) оксидов металлов (CaO , MgO);

6) некоторых сложных эфиров;

7) некоторых металлов (Ca , Sr , Ba) и т. д.

7.8. Решение типовых задач

1. а) Определить молярную массу эквивалента Na_3PO_4 при титровании стандартным раствором HCl с индикатором метиловым оранжевым;

б) Определить молярную концентрацию эквивалента титруемого раствора Na_3PO_4 , если на титрование 100 мл этого раствора понадобилось 300 мл 0,1 М раствора HCl .

Решение.

а) При титровании соли Na_3PO_4 раствором HCl в присутствии метилового оранжевого протекает реакция $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{HCl} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{NaCl}$.

Как можно видеть, 1 моль Na_3PO_4 соответствует 2 ионам водорода в данной реакции, следовательно, $1/2 \text{ Na}_3\text{PO}_4$ – условная частица, химически эквивалентна одному иону H^+ , следовательно, $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1/2$, а молярная масса эквивалента Na_3PO_4 равна $M(1/2 \text{ Na}_3\text{PO}_4) = M_{\text{экв.}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = M(\text{Na}_3\text{PO}_4) \cdot f_{\text{экв.}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 163,941 \cdot 1/2 = 81,971 \text{ г/моль экв.}$

б) Молярная концентрация соляной кислоты равна нормальной, так как молекула HCl содержит один ион водорода, и фактор эквивалентности в реакциях ионного обмена для нее равен единице. $M_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = M(\text{HCl})$, $C_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = C_M(\text{HCl})$. По закону эквивалентов $n_{\text{экв.}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = n_{\text{экв.}}(\text{HCl})$, или для растворов реагирующих веществ: $C_{\text{экв.}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) \cdot V(\text{Na}_3\text{PO}_4) = C_{\text{экв.}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$, откуда: $C_{\text{экв.}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = C_{\text{экв.}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / V(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 300 \cdot 0,1 / 100 = 0,3 \text{ моль экв./л.}$ Ответ: 0,3 моль экв./л.

2. На реакцию смеси, состоящей из карбонатов натрия и калия, массой 0,4000 г израсходовали 22,00 мл 0,3000 М раствора HCl . Вычислить массовую долю (%) карбоната натрия и карбоната калия в смеси.

Решение.

Согласно уравнению $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ одному моль водорода соответствует условная частица $1/2 (\text{Na}_2\text{CO}_3)$, т. е. $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$.

В точке эквивалентности (т. экв.) $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) + n(\text{K}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})$, где $n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / 1000$ – число молей HCl , затраченное на титрование.

Если через x обозначить массовую долю (%) Na_2CO_3 в смеси, то число молей эквивалентов K_2CO_3 и Na_2CO_3 , содержащееся в навеске равно

$$n(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{смеси}) \cdot x / (M_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100);$$

$$n(1/2 \text{ K}_2\text{CO}_3) = m(\text{смеси}) \cdot (100 - x) / (M_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 100).$$

Сочетание этих соотношений дает:

$$m(\text{смеси}) \cdot x / (M_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100) + m(\text{смеси}) \cdot (100 - x) / (M_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 100) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / 1000.$$

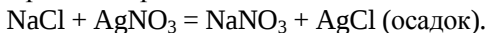
Подставляя числовые значения, получаем:

$$0,4000 \cdot x / (52,9942 \cdot 100) + 0,4000 \cdot (100 - x) / (69,103 \cdot 100) = 0,3000 \times 22,00 / 1000; x = 46,12 \% \text{ Na}_2\text{CO}_3; 100 - 46,12 = 53,88 \% \text{ K}_2\text{CO}_3.$$

3. Рассчитайте процентное содержание поваренной соли в пищевом продукте, если на титрование водной вытяжки, полученной при настаивании 100 мл воды с 2,72 г продукта, израсходовано 7,50 мл 0,051N раствора AgNO_3 .

Решение.

Уравнение реакции метода осадительного титрования:



Процентное содержание (массовая доля) равно $W = m(\text{NaCl}) \cdot 100 \% / m$ (продукта). $m(\text{NaCl})$ рассчитаем по результатам осадительного титрования, используя закон эквивалентов и учитывая, что фактор эквивалентности хлористого натрия и азотнокислого серебра равен единице, а это означает, что величины молярных концентраций растворов этих веществ равны нормальным концентрациям: $C(\text{NaCl}) = C(\text{AgNO}_3) = V(\text{AgNO}_3) / V(\text{NaCl})$;
 $m(\text{NaCl}) = C(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) = C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{NaCl}) \times M(\text{NaCl}) / V(\text{NaCl}) = C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{NaCl})$;

$W = 100 \% \cdot C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{NaCl}) / m (\text{продукта}) = 100 \% \times (0,051 \text{ моль/л} \cdot 0,0075 \text{ л} \cdot 58,5 \text{ г/моль}) / 2,72 \text{ г} = 0,82 \%$. Ответ: 0,82 %.

4. Для титрования навески образца гидроксида натрия (NaOH) массой 0,1281 г, содержащего некоторое количество карбоната натрия (Na_2CO_3) в качестве примеси, было израсходовано при использовании фенолфталеина в качестве индикатора 23,90 мл 0,1295 M HCl . Рассчитайте массовую долю карбоната натрия в данном образце, если для титрования такой же его навески с метиловым оранжевым было израсходовано 24,40 мл этого же раствора HCl .

Решение.

При титровании данной смеси с фенолфталеином протекают реакции: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$. При использовании метилового оранжевого реакция взаимодействия гидроксида натрия с кислотой протекает точно также, а карбонат натрия титруется до угольной кислоты. Разность между объемами раствора титранта, израсходованного для титрования в присутствии метилового оранжевого и фенолфталеина, соответствует реакции: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$. Фактор эквивалентности гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) в данной реакции равен 1. Если принять, что NaHCO_3 в исходной смеси не было, то количество молей гидрокарбоната натрия равно первоначальному количеству молей карбоната натрия, и по результатам двух титрований: $n(\text{NaHCO}_3) = n_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{мо}}(\text{HCl}) - V_{\text{ф}}(\text{HCl})) \cdot 10^{-3}$, где $V_{\text{мо}}(\text{HCl})$ и $V_{\text{ф}}(\text{HCl})$ – объемы соляной кислоты, использованной для титрования с метиловым оранжевым и фенолфталеином соответственно; $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / m_{\text{навески}} = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100 \% / m_{\text{навески}}$. Подставив вместо $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ его выражение через концентрацию и объемы использо-

ванной для титрования соляной кислоты, получим: $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \times (V_{\text{мо}}(\text{HCl}) - V_{\text{ф}}(\text{HCl})) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{навески}}} = \frac{0,1295 \cdot (24,40 - 23,90) \cdot 10^{-3} \cdot 105,989 \cdot 100 \%}{0,1281} = 5,36 \%$.

5. Вывести формулу для расчета pH в точке эквивалентности при титровании слабой кислоты сильным основанием.

Решение.

В т. э. в растворе находится соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, которая подвергается гидролизу. В ионном виде уравнение гидролиза аниона слабой кислоты: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HA} + \text{OH}^-$.

Выражение для константы гидролиза:

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{AH}]}{[\text{A}^-]}; \text{ т. к. } [\text{OH}^-] = [\text{AH}], \text{ то } [\text{OH}^-]^2 = K_{\text{г}} \cdot [\text{A}^-], \text{ прологарифи-}$$

мируем это выражение : $\lg[\text{OH}^-]^2 = 2 \cdot \lg[\text{OH}^-] = K_{\text{г}} \cdot [\text{A}^-]$, тогда $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{г}} - \frac{1}{2} \lg[\text{A}^-]$.

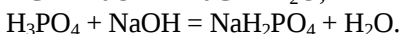
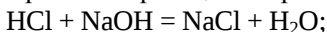
Очевидно, что концентрация аниона слабой кислоты будет равна концентрации образовавшейся соли, которая полностью диссоциировала в растворе, за вычетом той части анионов, которая подверглась гидролизу: $[\text{A}^-] = C_{\text{соли}} - [\text{HA}]$. Так как количество анионов, подвергшегося гидролизу невелико, можно в разности пренебречь величиной $[\text{HA}]$ и тогда $[\text{A}^-] = C_{\text{соли}}$; тогда $\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{г}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$. Так как $K_{\text{г}} = K_{\text{воды}} / K_{\text{дисс.}} = 10^{-14} / K_{\text{дисс.}}$, то

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}. \text{ В то же время } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}) = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{дисс.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

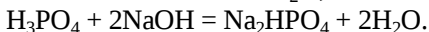
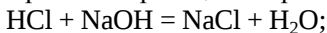
6. На титрование 100 мл смеси соляной и фосфорной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого ($\text{pT} = 4,0$) потребовалось 200 мл раствора титранта. На титрование такого же количества смеси тем же титрантом с использованием в качестве индикатора фенолфталеина ($\text{pT} = 9,0$) потребовалось 300 мл раствора титранта. Определить молярные концентрации соляной и фосфорной кислот в смеси.

Решение.

Уравнения реакций титрования с метиловым оранжевым:



Уравнения реакций титрования с фенолфталеином:



Соляная кислота – сильная кислота и поэтому оттитровывается полностью в обоих вариантах. Фосфорная кислота – слабая кислота и поэтому, при использовании метилового оранжевого (кислая среда), оттитровывается по первой стадии (с образованием дигидрофосфата натрия), а с фенолфталеином (основная среда) – по двум стадиям (с образованием гидрофосфата натрия).

Соляная кислота – одноосновная кислота, поэтому ее молярная концентрация в растворе равна нормальной концентрации. Фосфорная кислота в первом случае реагирует как одноосновная, поэтому ее молярная концентрация равна нормальной, а во втором случае как двухосновная, поэтому ее нормальная концентрация в два раза больше молярной (число эквивалентности равно двум).

Используем закон эквивалентов для составления двух алгебраических уравнений, соответствующих двум вариантам титрований:

$N_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) = n_{\text{экв.}}(\text{HCl}) + n_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ или для растворов реагирующих веществ;

$$C_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = [C_{\text{экв.}}(\text{HCl}) + C_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4)] \cdot V(\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4).$$

Пусть x – молярная концентрация (равная нормальной) соляной кислоты в смеси, а y – молярная концентрация фосфорной кислоты. Тогда $C_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = y$ в первом случае и $C_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2y$ – во втором. Уравнения закона эквивалентов первого (1) и второго (2) вариантов титрования:

$$C_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH}) = (x + y) \cdot V(\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4); \quad (1)$$

$$C_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) \cdot V_2(\text{NaOH}) = (x + 2y) \cdot V(\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4). \quad (2)$$

Подставим соответствующие значения объемов и концентраций:

$$0,1 \cdot 200 = (x + y) \cdot 100; \quad (1)$$

$$0,1 \cdot 300 = (x + 2y) \cdot 100. \quad (2)$$

Сократив оба уравнения на 100, вычтем из второго уравнения первое и получим $y = 0,1$.

$$x = 0,2 - y = 0,1.$$

Ответ: $C_M(\text{HCl}) = C_M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1$ моль/л.

7.9. Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать pH и степень диссоциации 0,1 М раствора HNO_2 . Как изменятся эти величины при добавлении к раствору нитрита калия до концентрации 0,5 моль/л? $K_d(\text{HNO}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$, $pK_d = 3,3$.

Ответ: а) $\text{pH} = 2,15$; $\alpha = 7\%$; б) $\text{pH} = 4,0$; $\alpha = 0,1\%$.

2. Рассчитать pH раствора, полученного при сливании 50 мл 0,01 М раствора NH_4OH и 50 мл 0,03 М раствора NH_4Cl . $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $pK = 4,76$. Ответ: $\text{pH} = 8,7$.

3. Рассчитать равновесную концентрацию ионов водорода в растворе, полученном при сливании 20 мл 0,05 М раствора HCl и 30 мл 0,1 М раствора ацетата натрия. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $pK = 4,76$.

Ответ: $[\text{H}^+] = 9 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

4. Рассчитать равновесные концентрации всех ионов в 0,1 М растворе H_2S . $K_{d1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7}$, $pK_{d1} = 7$, $K_{d2} = 2,5 \cdot 10^{-13}$, $pK_2 = 12,60$.

Ответ: $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{S}^{2-}] = K_{a2} = 2,5 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

5. Рассчитать равновесную концентрацию карбонатных ионов в 0,01 М растворе Na_2CO_3 при $pH = 9$. $K_{d1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $pK_1 = 6,35$, $K_{d2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$, $pK_2 = 10,32$. Ответ: $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

6. Рассчитать K_r , α_r и pH в 0,05 М растворе NH_4NO_3 .

$K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $pK = 4,76$.

Ответ: $K_r = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $\alpha_r = 0,01\%$; $pH = 5,3$

7. Рассчитать pH в 0,01 М растворе Na_2CO_3 . $K_{d1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $pK_{d1} = 6,35$, $K_{d2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$, $pK_{d2} = 10,32$.

Ответ: $pH = 11,2$.

8. МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Общая характеристика методов

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций (ОВР). Аналитические возможности методов позволяют проводить определение окислителей, восстановителей и веществ, которые сами не проявляют окислительно-восстановительных свойств, но реагируют с окислителями и восстановителями с образованием осадков или комплексных соединений.

Рабочими растворами служат растворы окислителей (окислительное титрование) и восстановителей (восстановительное титрование). Поскольку рабочие растворы восстановителей неустойчивы из-за окисления на воздухе, то восстановительное титрование используют реже. В большинстве случаев готовят рабочие растворы с концентрацией 0,05 моль экв/ л. Почти все они являются вторичными стандартами.

Аналитические характеристики методов близки к характеристикам кислотно-основного титрования, но на анализ часто затрачивается больше времени из-за меньших скоростей окислительно-восстановительных реакций.

Классификация методов основана на применяемых рабочих растворах. Например, перманганатометрия (KMnO_4), иодометрия (I_2), дихроматометрия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), броматометрия (KBrO_3) и т. д.

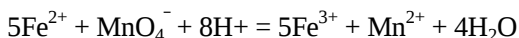
Требования к окислительно-восстановительным реакциям (ОВР) в титриметрии

Известно более 100 тыс. ОВР, но далеко не все из них подходят для титрования из-за своих особенностей:

- а) ОВР это наиболее сложный по механизму тип химических реакций;
- б) они не всегда протекают в точном соответствии с суммарным уравнением реакции;
- в) часто образуются нестойкие промежуточные соединения.

Поэтому ОВР, которая используется для титрования, должна отвечать всем требованиям, обязательным для реакций в титриметрии, а именно:

1) она должна протекать в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции. Многие ОВР идут нестехиометрично. Например, реакция



протекает в соответствии с уравнением только в присутствии H_2SO_4 . Если для создания необходимой среды использовать другие кислоты (HCl , HNO_3), то будут протекать побочные реакции;

2) ОВР должна протекать до конца. Если проводить титрование с погрешностью < 0,1 %, то должно выполняться условие: $\lg K > 3(n_1 + n_2)$, где n_1 и n_2 – число электронов, участвующих в полуреакциях; K – константа равновесия ОВР. Константа равновесия ОВР связана со стандартной ЭДС элемента E^0 , равной разности стандартных потенциалов окислителя и восстановителя следующим уравнением:

$$RT \cdot \ln K = E^0 nF,$$

где n – число электронов, передаваемых от восстановителя к окислителю; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль. В стандартных условиях уравнение приобретает вид:

$$\lg K = \frac{(E^0_{ox} - E^0_{red}) \cdot n}{0,059} = \frac{E^0 \cdot n}{0,059}.$$

Например, для реакции окисления двухвалентного железа перманганатом калия

$$\lg K = \frac{(E^0_{ox} - E^0_{red}) \cdot n}{0,059} = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 62, \text{ тогда } K = 10^{62}.$$

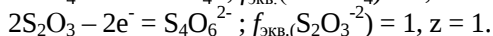
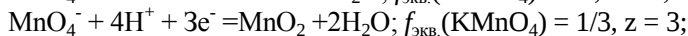
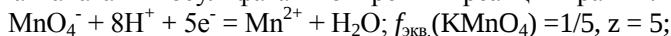
Большое числовое значение константы равновесия показывает, что равновесие реакции, протекающей при титровании, практически целиком сминуто вправо;

3) она должна идти быстро. Многие ОВР идут медленно, поэтому их нельзя использовать для титрования. Иногда для увеличения скорости нагревают раствор или вводят катализатор.

Способы титрования. Если реакция соответствует всем требованиям и есть возможность зафиксировать к. т. т., то используют прямое титрование. Если реакция идет нестехиометрично, медленно, то применяют обратное титрование и титрование заместителя.

8.1 Расчет фактора и числа эквивалентности веществ, участвующих в ОВР

Обычно необходимо определить, какая доля частицы эквивалентна одному электрону в полуреакции. Например, факторы эквивалентности перманганата и тиосульфата в конкретных реакциях равны:



Однако встречаются и более сложные случаи расчета $f_{\text{экв.}}$ вещества, участвующего в ОВР, если проводят титрование по остатку, титрование

заместителя, многостадийный анализ или титрование с участием органического вещества. В этих случаях проще всего рассчитать $f_{\text{экв}}$, определяемого вещества по пропорции, исходя из стехиометрии реакции и $f_{\text{экв}}$ наиболее «надежного» вещества, участвующего в ней. Если анализ многостадийный, то подобный расчет начинают с последней реакции, поскольку именно она проводится при титровании.

8.2. Кривые окислительно-восстановительного титрования

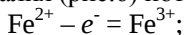
Кривые метода строятся в системе координат «потенциал – объем титранта (степень оттитрованности)» и имеют S-образный вид. Если титруют раствором окислителя, то получается восходящая кривая, если раствором восстановителя – нисходящая.

Расчет потенциала на различных этапах титрования проводят следующим образом.

1. До начала титрования потенциал рассчитать невозможно, так как в растворе еще нет окислительно-восстановительной пары, поэтому нельзя применить уравнение Нернста.

2. До т. экв. потенциал E рассчитывают по уравнению Нернста для окислительно-восстановительной пары определяемого вещества, так как оно находится в избытке и имеется некоторое количество как окисленной, так и восстановленной формы: $E = E^0 + (0,059 / n_1) \cdot \lg([Ox] / [Red])$, где E^0 – это стандартный электродный потенциал пары окисленной и восстановленной формы титруемого вещества; n_1 – количество электронов, переходящее от восстановленной к окисленной форме определяемого вещества; $\lg[Ox] / [Red]$ – логарифм отношения концентраций окисленной и восстановленной форм этого вещества.

Например при титровании сульфата железа (II) раствором перманганата калия (рис.6) потенциал до т. экв. рассчитывается для полуреакции:



$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

3. В т. экв. потенциал рассчитывают по формуле $E = (n_1 \cdot E^0_1 + n_2 \cdot E^0_2) / (n_1 + n_2)$, где E^0_1 и E^0_2 – стандартные электродные потенциалы пар окислителя и восстановителя реакции титрования, а n_1 и n_2 – число электронов в полуреакциях.

Если в реакции участвуют ионы H^+ , то расчет ведут по формуле: $E = (n_1 \cdot E^0_1 + n_2 \cdot E^0_2) / (n_1 + n_2) + 0,059 / (n_1 + n_2) \cdot \lg[H^+]^m$, где m – стехиометрический коэффициент при H^+ в суммарном уравнении реакции.

4. После т. э. потенциал рассчитывают по уравнению Нернста для той окислительно-восстановительной пары, в состав которой входит титрант, так как она находится в избытке, и в растворе имеется некоторое количество как окисленной, так и восстановленной формы. Например, для полуреакции $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ потенциал рассчитывается по формуле:

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

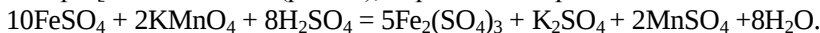
В табл. 3 приведены данные изменения окислительно-восстановительного потенциала при титровании 100 мл 0,1 н. раствора FeSO_4 0,1 н. раствором KMnO_4 при $\text{C}(\text{H}^+) = 1$ моль/л.

Таблица 3

Данные изменения окислительно-восстановительного потенциала при титровании 100 мл 0,1 н. раствора FeSO_4 0,1 н. раствором KMnO_4 при $\text{C}(\text{H}^+) = 1$ моль/л

Добавлено 0,1 н. KMnO_4 , мл	$[\text{Fe}^{3+}]$ моль/л	$[\text{Fe}^{2+}]$ моль/л	Е, В	Добавлено 0,1 н. KMnO_4 , мл	$[\text{KMnO}_4]$ моль/л	$[\text{Mn}^{2+}]$ моль/л	Е, В
1,0	10^{-3}	0,099	0,65	100,1	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,02	1,47
50,0	0,05	0,05	0,77	101,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,02	1,49
91,0	0,091	0,009	0,83	110,0	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,02	1,50
99,0	0,099	10^{-3}	0,89				
99,9	0,0999	10^{-4}	0,95				
100,0	0,1	10^{-11}	1,39				

На рис. 6 представлена кривая титрования раствора FeSO_4 раствором KMnO_4 при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л ($\text{pH} = 0$), определяемая реакцией:



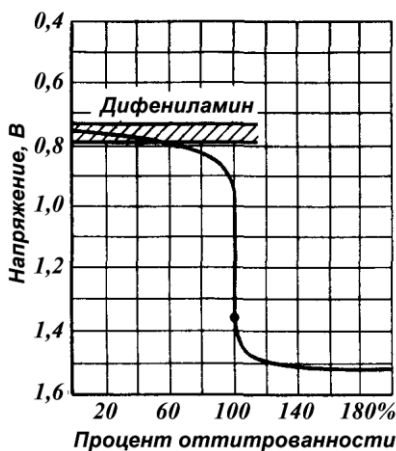


Рис.6. Кривая титрования раствора FeSO_4 раствором KMnO_4 при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л ($\text{pH} = 0$)

Факторы, влияющие на величину скачка

Все факторы, влияющие на потенциал, влияют и на величину скачка. К ним относятся:

а) природа титруемого вещества и титранта. Чем больше разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар титруемого вещества и титранта (ΔE^0), тем больше скачок. При малом значении ΔE^0 титрование невозможно. Для титрования с погрешностью $< 0,1\%$ надо, чтобы $\Delta E^0 > 0,35$ В;

б) рН раствора. Если ионы H^+ или OH^- участвуют в полуреакции, то их концентрация входит и уравнение Нернста в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту, поэтому величина скачка в таких случаях зависит от значения рН раствора;

в) конкурирующие реакции комплексообразования или осаждения с участием окисленной или восстановленной формы. Скачок можно увеличить, если один из компонентов сопряженной окислительно-восстановительной пары связать в комплексное или малорастворимое соединение;

г) концентрация раствора. Если в реакции не участвуют ионы H^+ или OH^- , и стехиометрические коэффициенты перед окисленной и восстановленной формами в полуреакции одинаковы, то величина скачка не зависит от концентраций веществ, поскольку при разбавлении раствора отношение

[Ок. формы] / [Вос. формы] останется постоянным. В других случаях разбавление влияет на величину скачка;

д) число электронов, участвующих в полуреакции. Чем больше число электронов, тем больше скачок;

е) температура. Чем больше температура, тем больше E_1 и E_2 .

Допущения, которые делают при расчете кривых титрования

Если:

1) стехиометрические коэффициенты при окисленной и восстановленной формах равны;

2) в уравнение Нернста не входят $[H^+]$ или $[OH^-]$ (или они равны 1 моль/л);

3) не учитывается разбавление раствора при титровании, – то можно заменить [Ок. формы] / [Вос. формы] на отношение объемов.

Во всех остальных случаях надо:

а) задать объем реагента;

б) по общим формулам рассчитать молярные концентрации эквивалента неоттитрованного вещества, продуктов реакции, титранта;

в) перевести их в молярные концентрации и подставить в уравнение Нернста.

8.3. Способы фиксирования конечной точки титрования (к. т. т.)

В методах окислительно-восстановительного титрования применяются следующие способы фиксирования к. т. т.

1. Безиндикаторное титрование. Применяется, когда окисленная и восстановленная формы рабочего раствора имеют различную окраску. Например, MnO_4^- – фиолетовый, Mn^{2+} – бесцветный, I_2 – бурый, I^- – бесцветный. В этом случае небольшой избыток титранта после т. эквив. вызывает появление окраски раствора, и титрование прекращают. Этот способ нельзя использовать при титровании окрашенных растворов.

2. Применение специфических индикаторов. Специфические индикаторы – это вещества, которые образуют интенсивно окрашенные соединения с одним из компонентов окислительно-восстановительной пары. Часто в этой роли могут выступать реактивы для качественных реакций. Например, крахмал является специфическим индикатором на I_2 (образуется соединение синего цвета), тиоцианат CNS^- – на ионы Fe^{3+} (комплекс, красного цвета).

3. Применение необратимых индикаторов. Это индикаторы, которые необратимо окисляются или восстанавливаются избытком рабочего рас-

твора в к. т. т. и при этом меняют свою окраску. Например, в броматометрии индикаторы метиловый оранжевый и метиловый красный применяются как необратимые. При титровании раствором KBrO_3 образуется Br_2 , который окисляет индикаторы с образованием бесцветных продуктов, поэтому в к. т. т. окраска раствора изменяется.

4. Применение окислительно-восстановительных индикаторов. Это органические соединения, которые обратимо меняют окраску в зависимости от потенциала системы (дифениламин, антралиновая кислота и др.). Они бывают одно- и двухцветными.

Требования к ним: окраска индикатора должна меняться быстро и обратимо, в узком интервале значений потенциала окраска окисленной и восстановленной форм индикатора должна быть различной.

Механизм действия: индикатор может обратимо окисляться или восстанавливаться, при этом его окисленная и восстановленная формы имеют различную окраску. При изменении потенциала равновесие смещается в сторону образования той или иной формы индикатора, поэтому окраска раствора изменяется. Окисление или восстановление индикатора могут протекать при участии и без участия ионов H^+ .

Без участия ионов H^+ :

- окислительно-восстановительное равновесие:

$\text{Ind(ок.)} + n\text{e} = \text{Ind(вос.)}$.

- уравнение Нернста: $E = E^\circ + (0,059 / n) \cdot \lg[\text{Ind(ок.)}] / [\text{Ind(вос.)}]$.

- интервал перехода индикатора. Если подставить в уравнение Нернста отношение концентраций окисленной и восстановленной форм индикатора, равное 1/10 или 10/1, то после преобразований получим:

$E_1 = E^\circ + 0,059 / n$, $E_2 = E^\circ - 0,059 / n$, $\Delta E_{\text{Ind}} = E^\circ \pm 0,059 / n$, где n – число электронов в реакции перехода окисленной формы индикатора в восстановленную.

Правило выбора окислительно-восстановительного индикатора. Интервал перехода индикатора должен лежать в пределах скачка на кривой титрования (или стандартный потенциал индикатора должен практически совпадать со значением потенциала в т. э.).

Из-за несовпадения стандартного потенциала индикатора со значением потенциала в т. э. возникает индикаторная ошибка титрования. Если при титровании окислителем раствор недотитрован, т. е. $E^\circ_{\text{Ind.ox}} / \text{Ind.red} < E^\circ_{\text{т.э.}}$, то относительная ошибка (погрешность) титрования ПТ равна:

$$\text{ПТ} = f - 1 = \frac{[\text{red}_1]}{[\text{red}_1] + [\text{ox}_1]} = -\frac{a}{1 + a}, \quad \text{где } a = \frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]} = 10^{\frac{(E^\circ_{\text{Ind.ox}} - E^\circ_{\text{ox/red}}) \cdot n}{0,059}},$$

$f = V_T / V_0$ – степень оттитрованности.

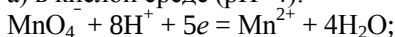
Если при титровании окислителем раствор перетитрован, т. е. $E^{\circ}_{\text{Ind.ox}} / \text{Ind.red} > E^{\circ}_{\text{т.э.}}$, то относительная ошибка (погрешность) титрования ПТ равна $\text{ПТ} = 10^{\frac{(E^{\circ}_{\text{ox/red}} - E^{\circ}_{\text{ind}}) \cdot n}{0,059}}$.

8.4. Перманганатометрия

Основной метода являются реакции окисления восстановителей раствором KMnO_4 .

Основные химические полуреакции:

а) в кислой среде ($\text{pH} < 4$):



$$E^{\circ} = 1,51 \text{ В}; f_{\text{экв.}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5.$$

Реакция идет быстро и стехиометрично, поэтому используется наиболее часто;

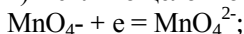
б) в нейтральной и слабощелочной средах ($\text{pH} 5-8$):



$$E^{\circ} = 0,60 \text{ В}; f_{\text{экв.}}(\text{MnO}_4^-) = 1/3.$$

Реакцию используют редко, так как бурый осадок MnO_2 мешает фиксированию к. т. т.;

в) в сильнощелочной среде ($\text{pH} > 9$):



$$E^{\circ} = 0,558 \text{ В}; f_{\text{экв.}}(\text{MnO}_4^-) = 1.$$

Реакцию используют только для анализа органических веществ.

Рабочие растворы метода:

а) KMnO_4 – основной рабочий раствор;

б) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и оксалаты – для обратного титрования;

в) растворы других восстановителей (Fe^{2+} и т. п.) – для обратного титрования.

Вспомогательные растворы метода: H_2SO_4 – для создания сильноокислой среды; растворы восстановителей (Sn^{2+} и т. п.) – для титрования заместителя.

Фиксирование к. т. т.:

а) безындикаторное титрование – для бесцветных растворов;

б) с применением окислительно-восстановительного индикатора ферроина – для окрашенных растворов.

Условия проведения анализа:

а) чаще всего титрование ведут в сильноокислой среде, которую создают, добавляя большой избыток H_2SO_4 ;

б) нельзя использовать для подкисления растворы HCl и HNO_3 , т. к. в их присутствии протекают побочные реакции;

в) если необходимо провести анализ в присутствии хлоридов, то применяют защитную смесь Циммермана-Рейнгардта (смесь H_2SO_4 , H_3PO_4 и MnSO_4), которая предотвращает окисление хлоридов.

Достоинства метода. Большинство ОВР с участием KMnO_4 идет стехиометрично и быстро. KMnO_4 – доступный реактив, им можно титровать в любой среде и без индикатора. Метод позволяет проводить определение многих веществ, в том числе тех, которые не реагируют с более слабыми окислителями.

Недостатки метода. Раствор KMnO_4 всегда является вторичным стандартом; для титрования необходимо создавать строго определенные условия (рН, температура). Нельзя проводить анализ в присутствии хлоридов без применения защитной смеси.

Приготовление и стандартизация рабочего раствора KMnO_4 .

Кристаллический KMnO_4 всегда содержит MnO_2 и другие продукты разложения, поэтому стандартный раствор нельзя приготовить по точной навеске. При приготовлении и хранении раствора надо учитывать особые химические свойства KMnO_4 , а именно: KMnO_4 – сильный окислитель, он окисляет:

а) примеси из воды, воздуха (пыль, следы органических соединений), поэтому после растворения KMnO_4 в воде дают раствору постоять 7–10 дней. Для ускорения процессов окисления примесей раствор нагревают;

б) резину, корковые пробки, бумажные фильтры, поэтому используют только стеклянные пробки и стеклянные фильтры,

в) воду (особенно на свету) в соответствии с уравнением реакции: $4\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 4\text{OH}^-$, поэтому осадок MnO_2 удаляют фильтрованием, раствор хранят в темной склянке.

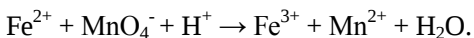
Концентрация раствора KMnO_4 со временем может меняться, поэтому ее надо проверять каждые 2 недели. Обычно готовят растворы KMnO_4 с концентрацией 0,02–0,1 н., чаще всего 0,05 н.

В качестве установочных веществ при стандартизации раствора KMnO_4 используют различные восстановители: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалаты, металлическое железо, KI , соль Мора и т. д.

8.5. Аналитические возможности метода перманганатометрии

Перманганатометрически можно проводить определение многих веществ, которые подразделяют на 4 группы:

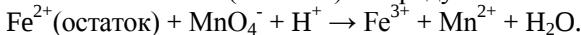
1) восстановители (Fe^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , H_2O_2 , HCOOH , HCOH и др.). Прямое титрование раствором KMnO_4 в кислой среде применяют, если реакция идет быстро, например:



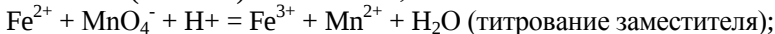
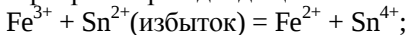
Обратное титрование избытка KMnO_4 раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ применяют, если реакция идет медленно, чаще – для органических веществ;

2) окислители ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.). Обратное титрование избытка восстановителя – рабочего раствора Fe^{2+} – раствором KMnO_4 по схеме:

Окислитель + Fe^{2+} (избыток) $\rightarrow$ продукт + Fe^{3+} + Fe^{2+} (остаток);

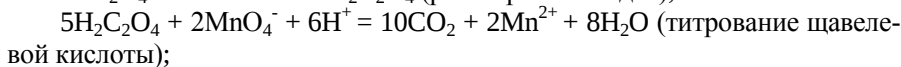
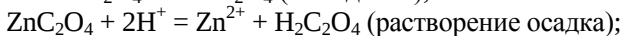


Титрование заместителя (рабочий раствор – KMnO_4 , вспомогательный раствор – раствор подходящего восстановителя, например Sn^{2+}):

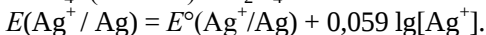
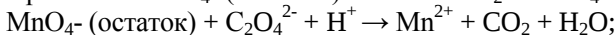
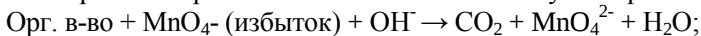


3) вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующие с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и др.). Ионы металлов осаждают в виде оксалатов, затем титруют раствором KMnO_4 связанные с металлом оксалат-ионы (титрование заместителя) либо остаток оксалата после реакции с металлом (обратное титрование).

Например:



4) органические вещества, которые титруются в щелочной среде (винная кислота, формальдегид и др.). В щелочной среде органические вещества окисляются перманганатом до карбонатов (полное окисление) или до других продуктов (неполное окисление). Эти реакции идут очень медленно, поэтому прямое титрование провести невозможно и используют обратное:

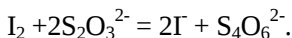


8.6. Иодометрия

Метод основан на использовании полуреакции:



В нем используют окислительные свойства I_2 и восстановительные свойства I^- . Основной реакцией метода, кроме того, является реакция взаимодействия иода с тиосульфатом:



Рабочие растворы метода: I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Вспомогательные растворы метода:

KI – для определения окислителей способом замещения; смесь KI и KIO_3 – для определения кислот способом замещения; H_2SO_4 – для подкисления.

Фиксирование к. т. т.:

безиндикаторное титрование – применяется редко; с применением специфического индикатора крахмала, который образует с I_2 окрашенное в синий цвет соединение.

Достоинства метода. Метод обладает высокой точностью, обусловленной высокой чувствительностью индикатора. Основные реакции метода идут без участия ионов H^+ , поэтому потенциал пары I_2/I^- – не зависит от pH, что позволяет проводить титрование в широком интервале значений pH (2–10). Можно определять многие вещества, в том числе те, которые неудобно титровать более сильными окислителями, например растворами KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Недостатки метода. I_2 – достаточно дорогой препарат; рабочие растворы метода неустойчивы; существует много различных источников погрешностей.

Причины занижения результатов анализа в иодометрии – улетучивание I_2 ; незавершенность реакции, если реакционную смесь выдерживали недостаточно долго.

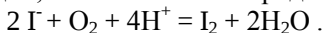
Причины завышения результатов анализа в иодометрии – частичное разложение тиосульфата в растворе; частичное разложение крахмала, преждевременное добавление индикатора.

8.7. Приготовление и стандартизация рабочих растворов I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

I_2 плохо растворим в воде, поэтому его растворяют в воде с добавлением KI, который увеличивает растворимость и понижает летучесть иода за счет образования трийодидного комплекса: $\text{I}_2 + \text{KI} = \text{K}[\text{I}_3]$.

Обычно готовят раствор иода с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л по точной навеске I_2 (как первичный стандарт) либо как вторичный стандарт (устанавливают точную концентрацию по стандартному раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Концентрацию приготовленного раствора I_2 надо регулярно проверять, т. к. она быстро меняется.

Выделяют следующие причины неустойчивости рабочего раствора I_2 : летучесть I_2 , что приводит к уменьшению концентрации; взаимодействие I_2 с органическими примесями, что также приводит к уменьшению концентрации; окисление I кислородом воздуха (особенно на свету):



Этот процесс приводит к увеличению концентрации иода в растворе, поэтому рабочий раствор хранят в темной, закрытой посуде.

Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ всегда готовят как вторичный стандарт. Точную концентрацию устанавливают по стандартным растворам KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, I_2 и т. д. через 1–2 дня после приготовления. Затем контролируют концентрацию еженедельно.

Причины неустойчивости рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: взаимодействие с компонентами воздуха (CO_2 , O_2); разложение в кислой среде (при $\text{pH} < 4$) и на свету; разложение тиобактериями.

Особенности использования крахмала в иодометрии

Крахмал образует с I_2 адсорбционный комплекс синего цвета. Это качественная реакция на иод. Однако в присутствии больших количеств иода крахмал разрушается из-за окисления. Поэтому крахмал добавляют в титруемый раствор, когда содержание иода в нем невелико. Если титруют выделившийся иод раствором тиосульфата (т. е. до исчезновения синей окраски), то прибавляют крахмал вблизи т. э.; если титруют раствор восстановителя рабочим раствором иода (т. е. до появления окраски), то прибавляют крахмал, как все индикаторы, до начала титрования.

8.8. Условия проведения и аналитические возможности метода

Титрование проводят на холоду или при комнатной температуре, так как при нагревании улетучивается иод, уменьшается чувствительность индикаторной реакции.

Титрование проводят в нейтральной или слабокислой среде, так как в сильноокислой среде разлагается тиосульфат, окисляются кислородом воздуха иодид-ионы, а в сильнощелочной – диспропорционирует иод.

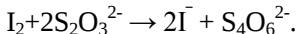
К титрованию выделившегося иода приступают через 5 мин. (из-за низкой скорости реакции).

Реакционную смесь ставят в темноту, так как на свету I^- окисляется кислородом воздуха до I_2 . В результате после титрования может опять появиться синяя окраска иод-крахмального комплекса (склянки и колбы закрывают из-за летучести иода).

Иодометрия – весьма универсальный и очень точный метод, позволяющий проводить определение многих веществ:

1) окислителей ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cu^{2+} , H_2O_2 и др.). В иодометрии применяют растворы восстановителей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KI , но прямое титрование ими окислителей невозможно. Реакции между окислителями и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ идут нестехиометрично, а между окислителями и KI медленно.

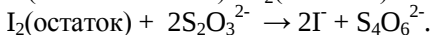
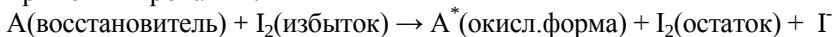
Поэтому для определения окислителей используют титрование заместителя: окислитель замещают эквивалентным количеством иода, затем титруют выделившийся иод раствором тиосульфата:



Рабочий раствор – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; вспомогательные растворы – KI и H_2SO_4 ; индикатор крахмал добавляют вблизи т. экв.;

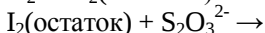
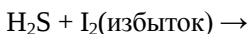
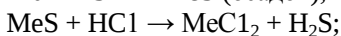
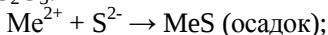
2) восстановителей ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , NO_2^- , HCON и др.). Прямое титрование раствором I_2 в нейтральной или слабокислой среде используют для достаточно сильных восстановителей. Крахмал добавляют до начала титрования. Титруют до появления окраски.

Обратное титрование избытка I_2 раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют для восстановителей, значение E° которых близко к $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-)$, поскольку они труднее окисляются, реакция идет недостаточно полно при прямом титровании:

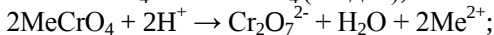
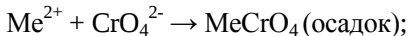


3) веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующих с окислителями или восстановителями (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ и др.). Иодометрически можно определять ионы металлов, которые осаждаются в виде сульфидов или хроматов. Схемы анализа:

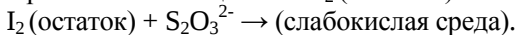
а) осаждают ион металла в виде сульфида, растворяют осадок в HCl в присутствии избытка I_2 и титруют остаток I_2 после реакции раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



б) осаждают ион металла в виде хромата, растворяют осадок в кислоте. Затем продукт реакции – $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – определяют иодометрически как любой другой окислитель:



4) органических веществ (нафтол, аскорбиновая кислота, муравьиная кислота и др.). Используют все способы титрования. Обратное титрование остатка I_2 после реакции с органическим веществом раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют чаще всего:



Особенность этого титрования заключается в следующем. В кислых растворах I_2 не реагирует с органическими веществами или реагирует

очень медленно. Поэтому сначала проводят реакцию в щелочной среде, затем раствор подкисляют и титруют.

Титрование заместителя используют, если органическое вещество обладает свойствами окислителя;

5) кислот (сильных и слабых с $K_a > 10^{-6}$).

8.9. Решение типовых задач

1. Определить, может ли самопроизвольно протекать в стандартных условиях реакция окисления-восстановления иодид-ионов ионами Fe^{3+} .
 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$.

Решение.

а) находим разность между стандартным электродным потенциалом пары окислителя $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ и восстановителя $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-)$: $\Delta E^0 = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,771 - 0,536 = 0,235 \text{ В}$.

Данная реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении, потому что разность потенциалов окислителя и восстановителя – величина положительная (больше нуля);

б) определим константу равновесия данной реакции в стандартных условиях по формуле:

$$\lg K = \frac{(E^0_{\text{ox}} - E^0_{\text{red}}) \cdot n \cdot F}{2,303R \cdot T} = \frac{(E^0_{\text{ox}} - E^0_{\text{red}}) \cdot n}{0,059} = \frac{0,235 \cdot 2}{0,059} = 7,966,$$

тогда $K = 10^{7,966}$.

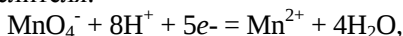
Данная реакция может протекать в прямом направлении, и константа равновесия составляет восемь порядков.

2. Определить молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в реакции:

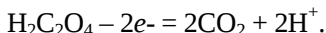


Решение.

Запишем уравнение полуреакции, соответствующей превращению окислителя:



и восстановителя:



Из уравнений видим, что перманганат-ион восстанавливается до Mn^{2+} , принимая пять электронов, следовательно, одному электрону соответствует частица, равная $1/5$ перманганат-иона, а это и есть фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}}(\text{MnO}_4^-) = f_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$.

Так как $M_{\text{экв.}} = M \cdot f_{\text{экв.}}$, то $M_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = f_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot 119 = 24 \text{ г/моль экв.}$

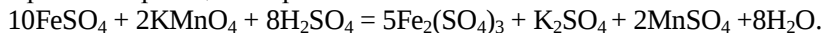
Аналогично, одному электрону соответствует 1/2 молекулы щавелевой кислоты, значит $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$,

$$M_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2 \cdot 90 = 45 \text{ г/моль экв.}$$

3. Вычислить величину окислительно-восстановительного потенциала системы в точке эквивалентности (т. э.) при титровании 0,1 н. раствора FeSO_4 0,1 н. раствором KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$) при $\text{pH} = 0$.

Решение.

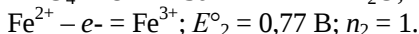
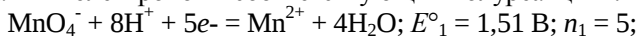
Уравнение реакции титрования:



Так как pH равен нулю, а значит равновесная концентрация ионов водорода (H^+) равна 1 моль/л, то значение окислительно-восстановительного потенциала можно вычислить по упрощенной формуле, в которой E не зависит от $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH} = \lg 1 = 0$:

$$E_{\text{т. э.}} = (n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2) / (n_1 + n_2).$$

В этом уравнении E°_1 и E°_2 – значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар при $\text{pH} = 0$; n_1 и n_2 – число принятых и отданных электронов в соответствующих полуреакциях:



Подставляем числовые значения и получаем величину E :

$$E = (5 \cdot 1,51 + 1 \cdot 0,77) / 6 = 1,39 \text{ В}.$$

4. Стандартизация раствора тиосульфата натрия. Стандартный раствор тиосульфата натрия является вторичным, поэтому его точную концентрацию определяют титрованием стандартным раствором с точно известной концентрацией. В качестве первичного стандартного вещества для его стандартизации используют дихромат калия. Протекание реакции $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ зависит от различных факторов и не может быть описано одним определенным уравнением, поэтому для стандартизации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют не прямое титрование раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а титрование стандартизируемым раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ иода, образовавшегося в процессе реакции $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с KI в кислой среде (титрование заместителя): $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

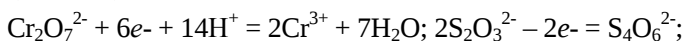
а. Вывести формулу для расчета молярной концентрации тиосульфата натрия по данной методике, если известно, что для приготовления 100 мл раствора дихромата взяли навеску массой m грамм соли, а для реакции с иодидом калия и последующего титрования раствором тиосульфата использовалась аликвота раствора дихромата объемом 10 мл.

б. Вычислить концентрацию стандартизируемого раствора тиосульфата натрия, если масса навески дихромата калия составила 0,245 г, а объем

раствора тиосульфата использованного для титрования выделившегося иода составил 10 мл.

Решение.

а. Очевидно из уравнения реакции, что количество выделившегося иода эквивалентно количеству дихромата калия, вступившего в реакцию. Остаток иодида калия, добавленного в избытке, в реакцию с тиосульфатом не вступает. Вычислим молярную концентрацию эквивалентов приготовленного стандартного раствора дихромата калия. Из уравнения полуреакции восстановления следует, что одна молекула дихромата принимает шесть электронов, значит его фактор эквивалентности равен $1/6$ ($f_{\text{экв.}}$), а $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$:



$$M_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7); C_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$$

$$= \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{\frac{1}{6} M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = m / [(1/6 M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)] =$$

$$= m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \text{ г} / [1/6 \cdot (294,185 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л})] = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{\frac{1}{6} 294,185 \cdot 0,1}.$$

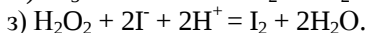
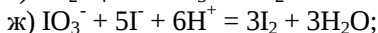
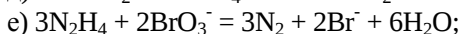
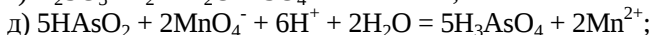
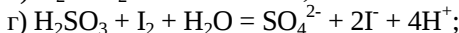
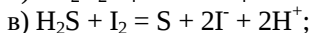
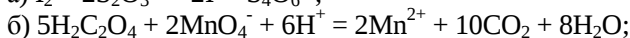
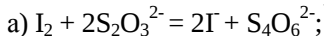
Из закона эквивалентов следует: $C_{\text{экв.}} = C_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = [m / (1/6 M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_0(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7))] \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = [m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / 4,903] \text{ моль экв./л} \cdot 10 \text{ мл} / V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \text{ мл}.$

б. Подставляем в выведенную нами формулу:

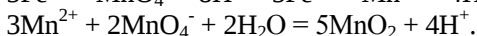
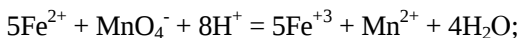
$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,245 / 4,903 \cdot (10 / 10) = 0,05 \text{ моль/л}.$$

8.10. Задачи для самостоятельного решения

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



2. Приготовили 0,02 М раствор KMnO_4 . Какую молярную концентрацию эквивалента будет иметь этот раствор в приведенных реакциях:



3. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ ($[\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-]$), если: а) $[\text{H}^+] = 1$ моль/л; б) $\text{pH} = 3$. Как изменяется окислительная способность броматного иона при уменьшении кислотности среды? $E^0_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-} = 1,45$ В, уравнение электродной полуреакции: $\text{BrO}_3^- + 6e + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Ответ: а) $E = 1,45$ В; б) $E = 1,27$ В; уменьшится.

4. Как изменится стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, если к ее раствору добавить цианидный ион до концентрации 0,1 моль/л? $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77$ В, $\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 10^{37}$, $\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 10^{44}$. Ответ: $E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \lg \beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = +0,35$ В.

5. Рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях (концентрации всех участвующих в окислительно-восстановительном процессе ионов равны единице):

$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{Sn}^{2+} + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Sn}^{4+} + 8 \text{H}_2\text{O}$. Сделать заключение о направлении ее протекания. $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51$ В; $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14$ В. Ответ: $\lg K_p = 232$; $K_p = 10^{232}$, реакция идет в прямом направлении практически до конца.

6. Определить массовую долю (%) двуокиси марганца, содержащейся в пробе массой 0,261 г, которую вначале обработали 100 мл 0,05 н. раствора сульфата железа (II) (избыток) для полного протекания реакции, а остаток оттитровали 40 мл 0,05 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Ответ: 50 %.

9. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

9.1. Общая характеристика метода

Метод является областью метода комплексометрии и основан на реакции образования прочных комплексов ионов металлов с комплексоном (комплексонами).

Комплексоны – это полиаминополикарбоновые кислоты и их соли, являющиеся полидентатными лигандами. Наиболее часто применяют этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТУ). Условное обозначение молекулы ЭДТУ – H_4Y . Это четырехосновная органическая кислота. Анион ее обычно обозначают символом Y (с соответствующим зарядом и степенью протонирования). На практике используют хорошо растворимую ее динатриевую соль $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (ЭДТА).

Рабочими растворами служат растворы комплексонов и растворы солей металлов (для обратного титрования).

Вспомогательными растворами служат:

- а) буферные растворы – для поддержания нужного значения pH;
- б) комплексонат магния – для титрования заместителя;
- в) некоторые другие растворы – для титрования заместителя.

Индикаторы метода – металлоиндикаторы (металлохромные индикаторы).

Определяемые вещества: а) ионы металлов; б) анионы, которые образуют осадки с ионами металлов.

Преимущества метода:

- а) высокая чувствительность (до 10^{-3} моль/л);
- б) высокая избирательность;
- в) высокая скорость и стехиометричность реакций;
- г) со всеми ионами образуются комплексы состава 1:1, т. е. один катион определяемого металла связывается с одним анионом комплексона;
- д) метод пригоден для определения большинства ионов металлов.

9.2. Реакции ионов металлов Me^{n+} с ЭДТА

Молекула ЭДТА содержит 10 донорных атомов (2 – азота, 8 – кислорода), но обычно ЭДТА ведет себя как 6-дентатный лиганд.

В 95 % случаев комплексонометрического титрования используют именно ЭДТА, а не другие комплексоны, поскольку: а) ЭДТА хорошо растворим в воде, в отличие от ЭДТУ. Так, из ЭДТА можно приготовить раствор с максимальной концентрацией 108 г/л, т. е. – 0,3 М, а из ЭДТУ –

с максимальной концентрацией 2 г/л, т. е. – $7 \cdot 10^{-3} \text{М}$, поэтому ЭДТУ не подходит для приготовления рабочего раствора;

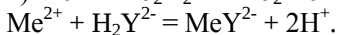
б) ЭДТА можно получить в чистом виде – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

в) ЭДТА можно использовать в качестве первичного стандарта, так как он отвечает всем требованиям к исходным веществам.

ЭДТА образует с ионами металлов (заряд $> +1$) шестикоординационные комплексы состава 1:1 с пятичленными хелатными циклами – комплексоны. Все комплексоны растворимы в воде, бесцветны или слабоокрашены, их устойчивость увеличивается при увеличении заряда иона металла.

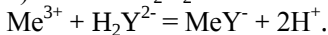
Реакции катионов металлов, имеющих различный заряд катиона с ЭДТА:

1) $\text{Me}^{2+} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} = \text{Na}_2\text{MeY} + 2\text{H}^+$, или в ионном виде:



В комплексе две ковалентные полярные связи образуются по обменному механизму (ион металла замещает ионы H^+ в карбоксильных группах) и еще две связи с атомами азота – по донорно-акцепторному механизму. Образуются три цикла, в состав которых входит ион металла.

2) $\text{Me}^{3+} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} = \text{NaMeY} + 2\text{H}^+ + \text{Na}^+$, или:



В комплексе три ковалентные полярные связи образуются по обменному механизму (ион металла замещает ионы H^+ в карбоксильных группах) и еще две связи с атомами азота по донорно-акцепторному механизму. Образуются три цикла, в состав которых входит ион металла.

3) $\text{Me}^{4+} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} = \text{MeY} + 2\text{H}^+ + 2\text{Na}^+$, или $\text{Me}^{4+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{MeY} + 2\text{H}^+$.

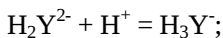
В комплексе четыре ковалентные полярные связи образуются по обменному механизму (ион металла замещает ионы H^+ и ионы Na^+ в карбоксильных группах) и еще две связи с атомами азота – по донорно-акцепторному механизму. Образуются пять циклов, в состав которых входит ион металла.

Независимо от заряда иона металла всегда: а) образуется один комплекс состава 1:1; б) выделяются 2 иона H^+ поэтому $f_{\text{экв.}}(\text{ЭДТА}) = 1/2$ и $f_{\text{экв.}}(\text{Me}^{n+}) = 1/2$.

Чем больше заряд иона металла, тем больше хелатных циклов содержит комплекс, следовательно, тем больше устойчивость комплекса. Прочность комплексов настолько велика, что не требуется избыток лиганда. Причиной повышенной устойчивости комплексонов металлов является хелатный эффект.

Побочные реакции, которые влияют на равновесие образования комплексонов:

1) протонирование и депротонирование ЭДТА:



2) гидролиз ионов металлов с образованием гидроксокомплексов:



3) реакции комплексообразования иона металла с другими лигандами, если они также присутствуют в растворе. Это могут быть, например, компоненты буфера: аммиак, ацетат-ионы и т. п.

9.3. Кривые комплексонометрии и способы установления конечной точки титрования (к. т. т.)

При построении кривых титрования используют понятия условных констант устойчивости комплексонов, условных концентраций определяемого металла и лиганда. Необходимость в этом обусловлена тем, что титрование часто проводят в присутствии аммиака для поддержания определенного pH раствора, а он образует аммиачные комплексы, поэтому концентрация свободных ионов металла в титруемом растворе не включенных в комплексоноват, будет значительно меньше количества связанных в аммиачные комплексы. Кроме того, ЭДТА – это четырехосновная кислота, и концентрация лиганда Y^{4-} зависит от pH раствора, т. е. она меньше, чем количество лиганда, не связанного в комплексоноват в виде: HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- , H_4Y за счет процессов протонирования и дэпротонирования. Условная концентрация металла $[\text{Me}^{n+}]'$ – это суммарная концентрация металла, не связанного в комплекс с ЭДТА (MeY^{n-4}), т. е. включающая свободный ион и связанные в комплексе с аммиаком. Условная концентрация лиганда $[\text{Y}^{4-}]'$ – это суммарная концентрация ЭДТА, не связанная в комплекс с определяемым металлом, т. е. включающая Y^{4-} , HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- , H_4Y . Условная константа устойчивости соответствует процессу

$$[\text{Me}^{n+}]' + [\text{Y}^{4-}]' = [\text{MeY}^{n-4}] \text{ и равна } \beta' = \frac{[\text{MeY}^{n-4}]}{[\text{Me}^{n+}]' \cdot [\text{Y}^{4-}]'}.$$

Отношение условной (кажущейся) концентрации металла к истинной $\frac{[\text{Me}^{n+}]'}{[\text{Me}^{n+}]} = \alpha_{\text{Me}}$ называется коэффициентом побочной реакции, а отношение

условной концентрации лиганда к истинной $\frac{[\text{Y}^{4-}]'}{[\text{Y}^{4-}]} = \alpha_{\text{Y}}$ – коэффициентом

побочной реакции лиганда.

Коэффициент побочной реакции рассчитывается с использованием констант устойчивости аммиачных комплексов определяемого металла, коэффициент побочной реакции лиганда – с использованием ступенчатых

констант диссоциации ЭДТА и с учетом pH раствора. При фиксированных pH, температуре и концентрации лиганда побочной реакции эти коэффициенты постоянны. С учетом вышесказанного выражение для условной константы устойчивости комплексоната равно

$$\beta' = \frac{[MeY^{n-4}]}{[Me^{n+}]' \cdot [Y^{4-}]'} = \frac{[MeY^{n-4}]}{[Me^{n+}] \cdot \alpha_{Me} \cdot [Y^{4-}] \cdot \alpha_Y} = \frac{\beta}{\alpha_{Me} \cdot \alpha_Y},$$

где β – истинная константа устойчивости комплексоната. Так как при фиксированных pH, температуре и концентрации лиганда побочной реакции условные константы устойчивости постоянны, ими можно пользоваться в расчетах так же, как и обычными (термодинамическими) константами устойчивости. В то же время расчеты с использованием условных констант устойчивости менее трудоемки, так как коэффициенты побочных реакций можно рассчитать заранее и табулировать. Кривая комплексонометрического титрования представляет собой график зависимости отрицательного логарифма условной концентрации иона металла pMe' от объема добавленного раствора ЭДТА или процента оттитрованности (в случае рассчитанной кривой). Расчет условной концентрации металла в момент, когда прибавлен объем раствора V_Y , осуществляется с использованием выражения для условной константы устойчивости комплексоната:

$$\beta' = \frac{[MeY^{n-4}]}{[Me^{n+}]' \cdot [Y^{4-}]'}. \text{ Обозначим условную концентрацию лиганда } [Y^{4-}]' \text{ через } x, \text{ тогда без учета изменения объема раствора в ходе титрования } [MeY^{n-4}] = f \cdot C_0 - x, [Me^{n+}]' = [C_0 - (f \cdot C_0 - x)] = [C_0 + x - f \cdot C_0], \text{ где } f = V_Y / V_0 - \text{степень оттитрованности, } C_0 - \text{первоначальная концентрация иона металла. В сумме и разности малой величиной } x \text{ можно пренебречь, тогда}$$

$$\beta' = \frac{f \cdot C_0}{C_0 \cdot (1 - f) \cdot x} = \frac{f}{(1 - f) \cdot x}, \quad x = \frac{f}{(1 - f) \cdot \beta'}.$$

В точке эквивалентности условные концентрации металла и лиганда равны: $[Me^{n+}]' = [Y^{4-}]' = x$, тогда $\beta' = \frac{C_0 - x}{x^2}$. Так как $C_0 \gg x$, в разности знаменателем x можно пренебречь. Тогда

$$\beta' = \frac{C_0}{x^2}; \quad x^2 = \frac{C_0}{\beta'}; \quad x = \sqrt{\frac{C_0}{\beta'}}; \quad pMe' = -\lg [Me^{n+}]' = \frac{1}{2} \lg \beta' - \frac{1}{2} \lg C_0.$$

Истинная концентрация металла в любой точке титрования, включая и область скачка, может быть рассчитана с помощью коэффициента побочной реакции α_{Me} :

$$[Me^{n+}] = \frac{[Me^{n+}]'}{\alpha_{Me}}. \text{ Например, в точке эквивалентности (т. э.) с учетом}$$

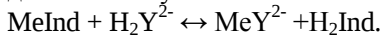
том увеличения объема титруемого раствора концентрация металла будет равна $pMe = -\lg [Me^{n+}] = \frac{1}{2} \lg \beta'_{MeY} - \frac{1}{2} \lg C_0 + \lg \alpha_{Me} - \frac{1}{2} \lg \frac{V_{0Me}}{V_{0Me} + V_Y}$, где

V_{0Me} и V_Y – первоначальный объем титруемого и эквивалентный объем ЭДТА растворов соответственно.

Скачок титрования зависит от констант устойчивости образующихся комплексов в растворе и концентрации реагентов. Чем меньше условная константа устойчивости, тем меньше скачок на кривой титрования. Чем выше концентрация вспомогательного лиганда (например, аммиака) и выше устойчивость образованных с ним комплексов, тем меньше будет условная константа устойчивости и тем меньше будет скачок титрования.

В комплексонометрическом титровании к. т. т. устанавливают как визуально, так и с использованием инструментальных методов анализа. При визуальном способе установления применяют металлоиндикаторы. Это соединения, которые меняют свою окраску в зависимости от концентрации иона металла (мурексид, эриохром черный и др.). Обычно это органические соединения, чаще всего – многоосновные кислоты, которые с ионами металлов образуют окрашенные комплексы. В общем случае индикатор считается правильно подобранным, если интервал перехода окраски индикатора полностью или частично перекрывается скачком на кривой титрования. В отличие от кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования, где интервал перехода окраски индикатора не зависит от того, титрование какой кислоты (основания), окислителя (восстановителя) осуществляется, в комплексонометрии границы этого интервала зависят от природы титруемого металла, так как катион металла образует комплексное соединение с индикатором. При добавлении металлоиндикатора к раствору соли металла происходит реакция комплексообразования: $Me^{2+} + H_2Ind \leftrightarrow MeInd + 2H^+$.

Если полученный раствор начать титровать раствором ЭДТА, то ион металла из менее устойчивого комплекса с металлоиндикатором будет переходить в более устойчивый комплекс с ЭДТА:



При этом металлоиндикатор «освобождается» и придает раствору свою окраску. Интервал перехода окраски для трехосновного индикатора (например, эриохром черного Т) рассчитывается по уравнению:

$$\Delta pMe = [-\lg([H^+] / K_{HInd2}) + \lg \beta_{MeInd-}] \pm 1.$$

Из уравнения следует, что интервал перехода окраски индикатора зависит от pH раствора, последней константы кислотности индикатора и константы устойчивости комплекса индикатора и определяемого металла.

Предъявляют следующие требования к металлоиндикаторам:

а) металлоиндикатор должен образовывать с ионом металла достаточно устойчивый комплекс состава 1:1;

б) устойчивость комплекса металла с металлоиндикатором должна быть меньше, чем устойчивость комплекса металла с ЭДТА. в 10–10000 раз;

в) комплекс металла с металлоиндикатором должен быстро разрушаться при действии ЭДТА; г) изменение окраски в к. т. т. должно быть контрастным.

9.4. Условия проведения комплексометрического титрования

1. Необходимо создать оптимальное значение pH. Нижняя граница оптимального для титрования значения pH определяется тем значением pH, при котором комплексонат еще достаточно устойчив. Верхняя граница этого интервала зависит от значения pH, при котором начинают образовываться гидроксокомплексы или осадок гидроксида. Для предотвращения образования осадка в титруемый раствор иногда добавляют комплексообразующие вещества (аммиак, тартраты, и т. п.). Общая закономерность такова: чем больше заряд иона металла, тем более прочные комплексонаты он образует и тем более склонен к гидролизу, поэтому тем меньшим оказывается оптимальное для титрования значение pH.

2. Необходимо поддерживать определенное значение pH с помощью буферного раствора. Любое комплексометрическое титрование проводят в присутствии буфера.

9.5. Решение типовых задач

1. Определить молярную концентрацию рабочего раствора ЭДТА (комплексона III), если на титрование навески металлического цинка массой 0,0131 г, растворенного предварительно в кислоте, затратили 18,46 мл этого раствора.

Решение.

В соответствии с законом эквивалентов $n(\text{ЭДТА}) = n(\text{Zn}) = m(\text{Zn}) / M(\text{Zn})$.

Обозначим молярную концентрацию раствора комплексона III (трилона Б) как $C(\text{ЭДТА})$, тогда количество вещества (моль) титранта выразится как $n(\text{ЭДТА}) = C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) / 1000$.

Приравнявая эти выражения, получаем, что молярная концентрация раствора ЭДТА $C(\text{ЭДТА}) = m(\text{Zn}) \cdot 1000 / (M(\text{Zn}) \cdot V(\text{ЭДТА}))$.

Подставляя числовые значения, получаем:

$$C(\text{ЭДТА}) = 0,0131 \cdot 1000 / (65,38 \cdot 18,46) = 0,01085 \text{ моль/л.}$$

2. Вычислить массовую долю (%) CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения 1,000 г его получили 100,0 мл раствора, на титрование 20,00 мл которого для определения суммы Ca и Mg с эриохром черным Т израсходовали 19,25 мл 0,05140 М ЭДТА, а на титрование Ca с мурексидом в отдельной пробе затратили 6,25 мл того же раствора ЭДТА.

Решение.

Обозначим через $w(\text{CaCO}_3)$ массовую долю (%) CaCO_3 . По результатам титрования пробы на содержание Ca с мурексидом можно записать:

■ масса Ca в пробе (1 г): $m(\text{CaCO}_3) = C(\text{ЭДТА}) \cdot V_2(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{CaCO}_3) \times V_{\text{к}} / V_{\text{п}}$, где $C(\text{ЭДТА})$ – концентрация ЭДТА, $V_2(\text{ЭДТА})$ – объем титранта, затраченный на титрование Ca, выраженный в литрах, $M(\text{CaCO}_3)$ – молярная масса CaCO_3 , $V_{\text{к}} / V_{\text{п}}$ – отношение всего контрольного объема (100 мл) раствора к объему аликвоты (20 мл), взятой для титрования;

■ массовая доля равна отношению массы определяемого вещества к массе пробы известняка: $w(\text{CaCO}_3) = m(\text{CaCO}_3) \cdot 100 \% / m(\text{извест.}) = C(\text{ЭДТА}) \cdot V_2 \cdot M(\text{CaCO}_3) / 1000 \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{п}} \cdot 100 \% / m(\text{извест.}) = 0,05140 \times 0,000625 \cdot 100,9 \cdot (100 / 20) \cdot (100 \% / 1,000) = 16,08 \% (\text{CaCO}_3)$.

Объем стандартного раствора ЭДТА, затраченный на титрование Mg, найдем как $V_1 - V_2 = 19,5 - 6,25 = 13,00$ мл = 0,013 л, тогда

$w(\text{MgCO}_3) = C(\text{ЭДТА}) \cdot (V_1 - V_2) \cdot M(\text{MgCO}_3) \cdot (V_{\text{к}} / V_{\text{п}}) \cdot 100 \% / m(\text{извест.}) = 0,05140 \cdot 0,013 \cdot 84,314 \cdot (100 / 20) \cdot (100 \% / 1) = 28,17 \% (\text{MgCO}_3)$.

4. Рассчитать равновесную концентрацию ионов никеля в 0,1 М растворе $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$: $\beta(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}) = 2,0 \cdot 10^8$, $\lg \beta = 8,31$.

Решение.

Уравнение реакции образования комплексного иона выглядит следующим образом: $\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Запишем выражение для константы устойчивости комплексного иона:

$$\beta = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}.$$

Из уравнения образования комплекса следует, что при диссоциации (реакции обратной образованию) одного комплексного иона образуется один ион никеля и шесть молекул аммиака. Обозначим значение молярной концентрации ионов никеля за x , тогда концентрация аммиака равна $6x$. Подставляем в выражение константы устойчивости значения концентраций всех компонентов ($[\text{Ni}^{2+}] = x$, $[\text{NH}_3] = 6x$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] = 0,1 - x$):

$\beta = \frac{0,1 - x}{x \cdot 6x^6}$. Так как $x \ll 0,1$, то можно принять, что $0,1 - x = 0,1$. Тогда

$\beta = \frac{0,1}{6x^7}$. Для решения уравнения, содержащего неизвестное в седьмой

степени, прологарифмируем обе части уравнения и с учетом того, что логарифм произведения равен сумме логарифмов, получаем: $\lg \beta = \lg 0,1 - \lg 6 - 7 \lg x$.

$$\text{Откуда } \lg x = \frac{\lg 0,1 - \lg 6 - \lg \beta}{7} = \frac{-1 - 0,78 - 8,31}{7} = -1,44;$$

$$x = 10^{-1,44} = 0,036 \text{ моль/л.}$$

9.6. Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать равновесную концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. $\beta([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 4 \cdot 10^6$. Ответ: $[\text{Cd}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

2. Рассчитать равновесную концентрацию ионов серебра в 1 л раствора, содержащем: а) 0,5 моль AgNO_3 и 1 моль KCN ; б) 0,1 моль AgNO_3 и 0,7 моль NH_3 . $\beta([\text{Ag}(\text{CN})_2]^+) = 1,25 \cdot 10^{20}$; $\beta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,4 \cdot 10^7$.

Ответ: а) $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л; б) $[\text{Ag}^+] = 2,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

3. К 20,00 мл раствора, содержащего алюминий (Al^{3+}), добавили 50,00 мл 0,0108 М ЭДТА при $\text{pH} = 5$ и раствор прокипятили для образования комплекса AlЭДТА^- . Избыток ЭДТА оттитровали 16,75 мл 0,020 М раствором CuSO_4 с индикатором ПАН. Вычислить молярную концентрацию ионов алюминия в растворе (моль/л). Ответ: $C_{\text{M}}(\text{Al}^{3+}) = 0,01 \text{ М}$.

10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном слое. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Различают прямые и косвенные электрохимические методы. В прямых методах используют зависимость величины измеряемого параметра от концентрации измеряемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал, сопротивление и т. д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т. е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор. Ячейка состоит из пары электродов, погруженных в раствор электролита. Это устройство позволяет пространственно разделить процессы окисления и восстановления. В этом случае перенос электронов от восстановителя к окислителю осуществляется с помощью пары электродов и проводников во внешней цепи. Непосредственный контакт окислителя и восстановителя устраняют, помещая их в отдельные сосуды. Если соединить электроды внешним проводником, а растворы солевым мостиком, то электроны, полученные одним электродом от восстановителя, перейдут по внешнему проводнику ко второму электроду и будут отданы окислителю. В результате на поверхности одного из электродов будет протекать реакция окисления (анод), а на другом – восстановления (катод). Во внешней цепи потечет электрический ток.

Один из электродов должен обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора, чтобы по наличию (или отсутствию) аналитического сигнала и его интенсивности можно было судить о том, есть ли интересующий нас компонент в растворе и сколько его. Этот электрод, являющийся как бы зондом, называют индикаторным. Индикаторный электрод не должен реагировать с компонентами раствора, поэтому для их изготовления применяют химически инертные токопроводящие материалы: благородные металлы (золото, платина, ртуть), углеродные материалы (графит, стеклоуглерод). Бывают мембранные (ионселективные) и металлические индикаторные электроды. Возникновение потенциала мембранного электрода обусловлено ионообменными процессами на границе раздела электрод–раствор, потенциал металлического электрода определяется электронообменными процессами на межфазной границе. Потенциал ион-

селективного электрода линейно зависит от логарифма активности ($\lg a$) определяемого иона в растворе, потенциал металлического электрода – от логарифма активности собственных ионов в растворе.

Второй электрод – это электрод сравнения. Он обладает постоянным, не зависящим от состава раствора потенциалом. В качестве электродов сравнения используют хлоридсеребрянный и каломельный электроды.

Хлоридсеребрянный электрод состоит из серебрянной проволоочки, покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия, насыщенный хлоридом серебра.

Потенциал такого электрода равен

$$\begin{aligned} E(\text{Ag}^+ / \text{AgCl}) &= E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+] = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{ПП(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \\ &= E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \cdot \ln ПП - \frac{RT}{F} \cdot \ln[\text{Cl}^-]. \end{aligned}$$

Каломельный электрод состоит из металлической ртути, каломели (Hg_2Cl_2) и раствора KCl .

Потенциал электрода равен

$$E(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2) = E^0(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln ПП(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-].$$

10.1. Классификация электрохимических методов

Электрохимические методы анализа классифицируют по природе определяемого параметра электрохимической ячейки.

1. Потенциометрический метод. Измеряемый параметр: потенциал E , В (вольт).

2. Вольтамперометрический метод. Измеряемый параметр: сила тока I , мкА (микроампер).

3. Кулонометрический метод. Измеряемый параметр: количество электричества Q , Кл (кулон).

4. Кондуктометрический метод. Измеряемый параметр: удельная электропроводность χ , $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$.

5. Электрогравиметрический метод. Измеряемый параметр: масса m , г.

10.2. Основные электрохимические методы

Потенциометрия. В потенциометрических методах измеряется разность потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения в отсутствие тока в электрохимической цепи. В этих условиях анализируемая система находится в равновесии, и электрод

тродный потенциал связан с концентрацией раствора уравнением Нернста: $E = E^0 + (0,059 / n) \cdot \lg([Ox]/[Red])$. При потенциометрических измерениях широко применяются ионоселективные электроды, чувствительные к какому-то одному иону (водорода, натрия, аммония). Простейший индикаторный электрод – это какой-либо благородный металл, например платина. Титрование по методу кислотно-основного взаимодействия может быть выполнено со стеклянным электродом. Определение хлорида – с хлорсеребряным и т. д. В качестве электродов сравнения чаще всего применяют каломельный или хлорсеребряный.

При потенциометрическом титровании в анализируемый раствор порциями добавляют стандартный раствор реагента и следят за изменением потенциала. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Это наблюдается, конечно, лишь тогда, когда хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса. Получаемые S-образные кривые позволяют найти точку эквивалентности, константу равновесия, стандартный потенциал.

Вольтамперометрия. Во всех вариантах вольтамперометрических методов используют индикаторный микроэлектрод, с помощью которого получают вольтамперограммы – кривые зависимости силы тока в электрохимической ячейке от разности потенциалов. Второй, вспомогательный электрод – неполяризующийся – имеет большую поверхность, так что его потенциал практически не меняется при прохождении тока. Индикаторные электроды изготавливают в виде капилляра, из которого по каплям вытекает жидкий металл (ртуть, амальгама, галлий). Вольтамперограммы позволяют идентифицировать растворенные вещества в электролите, определять их концентрацию, а в некоторых случаях находить термодинамические и кинетические параметры. Первый вольтамперометрический метод – полярография – был предложен Я. Гейровским в 1922 г. Рабочим электродом в нем служил капающий ртутный электрод. Эту методику обычно применяют для определения ионов металлов (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}). Среди других вольтамперометрических методов – вольтамперометрия с линейной разверткой (с монотонным изменением) потенциала, циклическая (с быстрой треугольной разверткой потенциала) вольтамперометрия. С их помощью изучают механизм электродных реакций, определяют малые концентрации веществ в растворе.

Амперометрия. В амперометрии потенциал рабочего (индикаторного) электрода поддерживают постоянным и измеряют предельный диффузионный ток в растворе. При амперометрическом титровании точку эквивалентности находят по излому кривой сила тока–объем добавленного рабочего раствора. Хрооамперометрические методы основаны на измерении

зависимости силы тока от времени и применяются для определения коэффициентов диффузии и констант скорости. Электрохимические ячейки, работающие по принципу амперометрии, используются в качестве датчиков в жидкостной хроматографии.

Кондуктометрия. Этот метод основан на измерении электропроводности раствора. Условия опыта подбирают таким образом, чтобы преобладающий вклад в измеряемый потенциал ячейки вносило омическое падение напряжения IR (R – сопротивление раствора), а не скачок потенциала на границе раздела электрод/раствор. Электропроводность однокомпонентного раствора можно связать с его концентрацией, а для сложных систем оценивается общее содержание ионов в растворе. Широко используется и кондуктометрическое титрование, когда к анализируемому раствору порциями добавляют известный реагент и следят за изменением электропроводности.

Кулонометрия. В кулонометрии проводят полный электролиз раствора при контролируемом потенциале и измеряют количество электричества, необходимое для этого. Количество вещества определяют с помощью закона Фарадея $m = QM / Fn$, где m – масса (г) электрохимически превращенного вещества, Q – количество электричества (Кл), M – молекулярная масса вещества, F – постоянная Фарадея, n – число электронов, вовлеченных в электрохимическое превращение одной молекулы. Кулонометрические методы абсолютны, т. е. не нуждаются в калибровочных кривых. При кулоногравиметрии количество вещества, подвергшегося электролизу, определяют взвешиванием электрода до и после эксперимента.

10.3. Решение типовых задач

1. Элемент состоит из водородного электрода, опущенного в кровь, и каломельного электрода, насыщенного раствором KCl, потенциал которого равен 0,25 В. Определить рН и $[H^+]$ крови при 18 °С, если э. д. с. элемента равна 0,677 В.

Решение.

Э. д. с. элемента равно разности электродных потенциалов катода и анода. В данном случае это разность потенциалов электрода сравнения и ионоселективного (стеклянного) : э. д. с. = $E_{\text{сравнения}} - E(H^+)$; находим $E(H^+) = E_{\text{сравнения}} - \text{э. д. с.} = 0,25 - 0,677 = -0,427$ В.

Известно, что потенциал водородного электрода зависит от концентрации протонов в растворе, а значит – от рН: $E(H^+) = -0,059 \text{ рН}$, тогда $\text{рН} = -E(H^+) / 0,059 = 0,427 / 0,059 = 7,24 = -\lg[H^+]$, откуда $[H^+] = 10^{-\text{рН}} = 10^{-7,24} = 0,57 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Ответ: $\text{рН}=7,24$; концентрация ионов водорода $[H^+] = 0,57 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

2. Вычислить ЭДС гальванического элемента:

$\text{Zn} \mid 0,1 \text{ моль/л } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2; 1,4 \text{ моль/л } \text{NH}_3 \parallel 1 \text{ М } \text{KCl}, \text{AgCl} \mid \text{Ag}$.

Решение.

$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,764 \text{ В}$;

$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$; $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,7994 \text{ В}$.

Окислительно-восстановительные потенциалы электродов вычислим по уравнениям (Нернста):

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

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

При избытке аммиака протекает процесс комплексообразования, характеризующийся константой устойчивости $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\beta = 109$. Обозначим за x равновесную концентрацию ионов цинка, оставшегося в растворе после образования комплекса. Тогда для процесса его образования:

$0,1 - x$ $4(0,1 - x)$ (количество NH_3 и Zn^{2+} в комплексе)

$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

x $1,4 - 4(0,1 - x)$ $0,1 - x$ (равновесные концентрации веществ).

Так как $x \ll 0,1$, то величиной x можно пренебречь, и тогда $(0,1 - x) = 0,1$.

Так как $\beta = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4$, концентрация ионов цинка будет равна:

$x = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \beta \cdot [\text{NH}_3]^4 = 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Подставляем эту величину в выражение для потенциала:

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

Рассчитаем потенциал серебряного электрода. Равновесная концентрация серебра будет незначительной, т. к. присутствие ионов хлора приводит к образованию осадка AgCl . Находим ее как растворимость хлорида серебра в 1М растворе KCl , используя формулу, связывающую произведение растворимости соли с концентрациями ионов ее составляющих: $\text{PP}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$, отсюда:

$[\text{Ag}^+] = \text{PP}(\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} \cdot 1$, т. к. концентрация ионов хлора равна концентрации хлорида калия и равна единице (незначительным количеством ионов хлора в растворе от AgCl можно пренебречь).

$$E(\text{Ag}^+ / \text{AgCl}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+] = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{\text{PP}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \cdot \ln \text{PP} - \frac{RT}{F} \cdot \ln[\text{Cl}^-].$$

В стандартных условиях $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \cdot \ln \text{PP}(\text{AgCl}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \cdot \lg \text{PP}(\text{AgCl}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{AgCl})$.

Так как молярная концентрация ионов хлора равна единице, то $\lg[\text{Cl}^-]$ будет равен нулю, и потенциал хлорсеребряного электрода будет соответствовать стандартному:

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

Э. д. с. гальванического элемента рассчитаем как разность окислительно-восстановительных потенциалов катода и анода:

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

3. Рассчитать потенциал водородного электрода 0,1 М раствора нитрита натрия NaNO_2 . $K_{\text{д}}(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4}$.

Решение.

В соответствии с уравнением Нернста потенциал водородного электрода определяется концентрацией протонов в растворе, а значит и pH: $E(\text{H}^+) = -0,059 \text{ pH}$, поэтому величину водородного показателя необходимо рассчитать. Нитрит натрия – соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием и в растворе будет подвергаться гидролизу по аниону: $\text{NO}_2^- + \text{HON} = \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$. pH такого раствора вычисляется по

$$\text{формуле: } \text{pOH} = -\lg \sqrt{\frac{K_{\text{воды}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{д}}}} = -1/2 (\lg K_{\text{воды}} + \lg C_{\text{соли}} - \lg K_{\text{д}}) \cdot \text{pH} =$$

$$= 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg \sqrt{\frac{K_{\text{воды}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{д}}}}) = 7 + 1/2 \text{ pK}_{\text{д}} + 1/2 \lg C_{\text{соли}} = 7 + 1,7 -$$

$-0,5 = 8,2$. Подставляем в выражение для потенциала и получаем

$$E(\text{H}^+) = -0,059 \text{ pH} = -0,48 \text{ В.}$$

10.4. Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0$ в 0,1 М растворе AgNO_3 . Как изменится потенциал при прибавлении к раствору эквивалентного количества HCl ? Ответ: а) $E = +0,74 \text{ В}$; б) $E = +0,50 \text{ В}$.

2. Каково значение ЭДС гальванического элемента – $\text{Pt} | \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} || \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$, если $[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$ и $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ моль/л}$? $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$; $E^0(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ В}$.

Ответ: ЭДС = 0,80 В.

3. Рассчитать потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль/л азотистой кислоты HNO_2 и такой же концентрации нитрит натрия NaNO_2 . $K_{\text{д}}(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4}$. Ответ: $E(\text{H}^+) = 0,2 \text{ В}$.

11. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Обычно анализируемый образец состоит не из одного вещества, а из смеси веществ. Одни из них представляют интерес для исследователя, другие являются примесями, осложняющими анализ. И хотя существуют аналитические методики, позволяющие проводить анализ сложных смесей, всегда легче работать с чистым веществом. Для получения чистых веществ используют разнообразные методы разделения: перегонку, возгонку, экстракцию, диализ, осаждение, комплексообразование. Здесь мы остановимся на хроматографических методах, широко применяющихся как для разделения веществ, так и для их идентификации и количественного определения.

Хроматографическое разделение основывается на различии таких свойств веществ, как летучесть, полярность, размер молекул, заряд и т. д. От них зависит распределение веществ между подвижной и неподвижной фазами, которые присутствуют в каждой хроматографической методике.

Если подвижная фаза – газ, то метод называется газовой хроматографией (ГХ), если жидкость – жидкостной (ЖХ); если неподвижная фаза заполняет тонкую трубку или колонку, то это колоночная хроматография, а если она нанесена на пластину, то тонкослойная (ТСХ). Принципы разделения во всех случаях одинаковы, различаются только приборная реализация и методика. В тонкослойной хроматографии, например, образец наносят вблизи края пластинки с неподвижной фазой и погружают этот край в растворитель так, чтобы последний не доходил до места нанесения образца. Разделение проводят до тех пор, пока растворитель не дойдет до противоположного конца пластинки. Поскольку определяемые вещества движутся медленнее чистого растворителя, все они остаются на пластинке, но находятся на разном расстоянии от места нанесения образца.

В колоночной хроматографии подвижная фаза непрерывно движется через неподвижную. Смесь, содержащую определяемые вещества, вводят с подвижной фазой в верхнюю часть колонки. Определяемые вещества вымываются из колонки потоком растворителя и проходят через детектор, который определяет их концентрацию. Скорость вымывания характеризуется параметром t_r – временем, за которое концентрация вещества на выходе из колонки достигает максимума. Площадь пика на получающейся хроматограмме соответствует количеству вышедшего из колонки вещества.

11.1. Механизмы хроматографического разделения

Рассмотрим основные механизмы распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами на примере колоночной хроматографии.

Адсорбционная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой твердое вещество, на активных центрах которого адсорбируются молекулы определяемых веществ. Разделение может быть основано на различиях их полярностей: чем полярнее вещество, тем сильнее оно адсорбируется на неподвижной фазе и дольше задерживается на ней.

Распределительная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой текучее вещество, нанесенное на твердый носитель или химически связанное с ним. Компоненты смеси, пропускаемой через колонку, разделяются вследствие разной растворимости в неподвижной фазе. Как в газовой, так и в жидкостной распределительной хроматографии используют неподвижные фазы с разной полярностью и другими химическими свойствами, от которых зависит растворимость определяемых веществ. Одна из разновидностей распределительной хроматографии – газожидкостная хроматография (ГЖХ) с жидкой неподвижной фазой и газовой подвижной.

Вытеснительная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой твердое пористое вещество. Крупные молекулы разделяемой смеси не проникают в поры и, не задерживаясь в неподвижной фазе, увлекаются растворителем. Молекулы среднего размера застревают в некоторых порах и на какое-то время остаются в неподвижной фазе, а мелкие молекулы проникают во все поры и перемещаются очень медленно. Так происходит разделение молекул по размерам, а следовательно, по молекулярной массе. Методом вытеснительной хроматографии можно разделять вещества с мол. массой от 100 до 100 000 000.

Ионообменная хроматография. Неподвижной фазой является ионит – твердое, практически нерастворимое в воде и органических растворителях вещество, содержащее ионогенные функциональные группы, способные обменивать свои ионы на ионы, присутствующие в подвижной фазе. Для разделения анионов (органических кислот, аминокислот или хлорид-, нитрат-, сульфат-ионов) используются аниониты, содержащие аминогруппы или четвертичный аммоний. В состав катионитов, применяемых для разделения катионов (аминокислот или ионов металлов), входят карбоновые или сульфокислоты.

Гель-хроматография является одним из видов вытеснительной хроматографии и основана на использовании различия в размерах молекул. Неподвижной фазой является растворитель, находящийся в порах геля, а подвижной – сам растворитель. В процессе гель-хроматографирования крупные молекулы, которые гелем не сорбируются, т. к. их размеры превышают размеры пор геля, могут быть отделены от мелких молекул, которые проникают в поры, а затем могут быть элюированы.

12. СПЕКТРОСКОПИЯ

Спектроскопические методы основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, т. е. на определении характеристик поглощаемого, испускаемого или рассеянного излучения. Часто параллельно со спектроскопическими методами используют масс-спектрометрию; хотя с ее помощью и не изучают взаимодействие излучения с веществом, результаты измерений обычно представляют в виде спектра.

Основные положения. Электромагнитное излучение характеризуется энергией E , частотой ν и длиной волны λ , которые связаны между собой соотношением $E = h\nu = hc / \lambda$, где h – постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с), c – скорость света ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Под действием электромагнитного излучения молекулы вещества переходят на более высокие энергетические уровни. Энергия поглощается и испускается дискретными порциями (квантами), и чтобы поглощение произошло, энергия кванта падающего излучения должна в точности соответствовать энергии перехода в одно из возбужденных состояний поглощающей молекулы. Когда молекула из возбужденного состояния переходит на более низкий энергетический уровень, излучение испускается, при этом энергия излучения равна разности энергий двух уровней. Спектр – это зависимость интенсивности поглощения или испускания электромагнитного излучения от длины волны или энергии. Он состоит из пиков или полос разной высоты. Положение пика относительно оси абсцисс (λ или E) указывает разность в энергии двух уровней. Характер спектра дает информацию о природе поглощающего или испускающего вещества, а высота пиков – о числе молекул, участвующих в переходе (т. е. о концентрации вещества).

Спектр испускания и поглощения атомов состоит из линий (линейчатый спектр), спектры молекул – из полос. Линейчатый спектр – это спектр атомов (ионизированных атомов) в газовой фазе. Полосатый спектр – это спектр молекул в газовой фазе. Сплошной спектр – это спектр молекул (ионизированных молекул) в растворах (рис. 7).

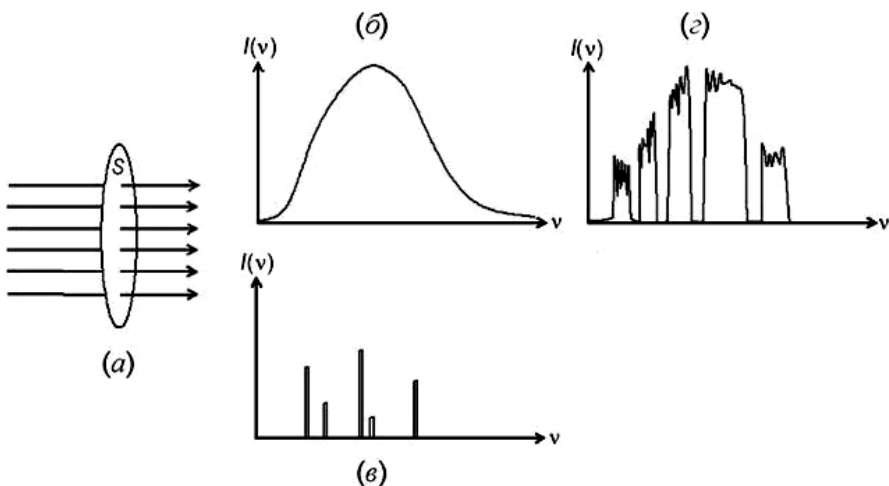


Рис. 7. Пучок электромагнитного излучения (а);
линейчатый (в), сплошной (б) и полосатый (г) спектры

Диапазон энергий всего электромагнитного спектра очень широк. В табл. 4. приведены общепринятые названия типов излучения, указаны диапазоны их энергий и длин волн, а также типы переходов.

Таблица 4

Электромагнитный спектр

Излучение	Длина волны	Энергия / Частота	Переход
Гамма-лучи	$< 0,1 \text{ \AA}$	$> 100 \text{ кэВ}$	Ядерный
Рентгеновские лучи	$0,1\text{--}20 \text{ \AA}$	$0,6\text{--}120 \text{ кэВ}$	Внутренние электроны
Ультрафиолетовое излучение	$1\text{--}400 \text{ нм}$	$3 \text{ эВ} - 1,2 \text{ кэВ}$	Внешние электроны
Видимый свет	$400\text{--}800 \text{ нм}$	$1,5\text{--}3 \text{ эВ}$	Внешние электроны
Инфракрасный свет	$0,8\text{--}500 \text{ мкм}$	$20\text{--}12 \text{ 500 см}^{-1}$	Колебания молекул
Микроволновое излучение	$1\text{--}300 \text{ мм}$	$1\text{--}300 \text{ ГГц}$	Вращение молекул
Радиоволны	$0,5\text{--}30 \text{ м}$	$10\text{--}600 \text{ МГц}$	Ядерный спин

Методам, чаще всего используемым в аналитической химии, соответствуют ультрафиолетовая (УФ), видимая, инфракрасная (ИК) области и радиоволны.

Выбор конкретного оборудования – источника излучения, монохроматора, детектора – зависит от длин волн используемого излучения и характера измерений. В УФ- и видимой областях в качестве источников света обычно используют лампы накаливания или лазеры, монохроматором служит щель или призма, а детектором – фотоэлектронный умножитель и блок фотодиодов.

12.1. Поглощение в УФ- и видимой областях

Спектры поглощения в УФ- и видимой областях содержат как качественную, так и количественную информацию о поглощающем веществе. Последнее и позволяет использовать их в аналитической химии. Поглощение света подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}; T = I / I_0; D = \lg 1 / T = -\lg T = \lg I_0 / I = \epsilon \cdot c \cdot l,$$

где D – оптическая плотность, I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего через образец света, T – пропускание, ϵ – молярный коэффициент поглощения (экстинкции), l – длина оптического пути (толщина поглощающего слоя), см, c – молярная концентрация. Измерив оптическую плотность D , из соотношения $D = \epsilon c l$ можно найти концентрацию поглощающего вещества.

Образцы, используемые в абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях, – это, как правило, разбавленные растворы. Диапазон концентраций, которые можно определить, зависит от молярного коэффициента экстинкции исследуемого вещества, максимальное значение которого составляет $\sim 10^5$ (отметим, что измерения следует проводить при длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения). Для получения достоверных результатов измеряемая оптическая плотность должна находиться в диапазоне 0,01–2. При толщине поглощающего слоя в 1 см это соответствует концентрации 10^{-8} М, что в 1000 раз ниже, чем при титровании. Обычно в рабочей области (области линейности) измерений концентрация может изменяться по меньшей мере в 100 раз. Селективно подбирая длину волны, отвечающую максимуму поглощения вещества, можно исключить влияние матрицы (растворителя). Измерения оптической плотности непродолжительны, что позволяет определять с их помощью скорости реакций. Если исследуется смесь нескольких поглощающих веществ, то концентрацию каждого из них определяют, проводя измерения при длинах волн, отвечающих максимумам поглощения этих веществ.

12.2. Люминесценция

В люминесцентной спектроскопии измеряется интенсивность излучения, испускаемого атомами или молекулами вещества при их переходе из возбужденного состояния в основное. Люминесценция бывает двух типов: флуоресценция и фосфоресценция. При флуоресценции атом или молекула переходит в основное состояние из короткоживущего возбужденного состояния. Она наблюдается почти сразу после поглощения, быстро падает и исчезает в результате столкновений излучающей молекулы с другими молекулами в растворе (тушение флуоресценции). Фосфоресценция наблюдается при переходе молекулы в основное состояние из относительно долгоживущего возбужденного состояния, так что между поглощением света и испусканием может пройти относительно много времени. Для фосфоресценции характерны большая длина волны излучения, меньшая высота пиков и большее влияние матрицы. Флуоресцентные измерения более избирательны, чем спектрофотометрические, поскольку зависят сразу от двух длин волн: поглощаемого и испускаемого света.

Интенсивность флуоресценции связана с интенсивностью поглощенного света следующим соотношением: $I_{\text{исп}} = kI_{\text{погл}}$. Это соотношение линейно относительно концентрации только при малых ее значениях: $I_{\text{исп}} = k\epsilon I_{\text{погл}}C$. Здесь k и $k\epsilon$ – константы, характеризующие свойства молекулы, связанные с поглощением и испусканием излучения, а C – концентрация определяемого вещества. Флуоресцентный анализ позволяет измерять в 1000 раз меньшие концентрации, чем спектрофотометрический. Это связано с характером сигнала, определяемого в том и другом случаях: во флуоресцентных измерениях нужно зарегистрировать небольшую разницу между двумя слабыми сигналами, а при измерениях поглощения – между сильными, что гораздо сложнее.

Если свет испускается в результате химической реакции, то процесс называют хемилюминесценцией. Интенсивность излучения зависит от скорости химической реакции, а последняя, в свою очередь, от концентрации. Таким образом, измеряя интенсивность хемилюминесценции, можно определить концентрацию соответствующего реагента. В качестве примера люминесцентного определения приведем реакцию с участием люминола. При окислении пероксидом водорода в присутствии комплексов переходных металлов это вещество люминесцирует, что позволяет проводить количественное определение следовых количеств ионов металлов (или некоторых комплексов), а также пероксида водорода.

12.3. Инфракрасная (ИК) спектроскопия

Спектры поглощения в видимой и УФ-областях, о которых шла речь выше, возникают в результате электронных переходов в атомах и молекулах. Поглощение же в ИК-области обусловлено переходами между колебательными уровнями, отвечающими разной колебательной энергии функциональных групп. В ИК-спектроскопии чаще всего используют среднюю часть ИК-области, $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$. Для интерпретации ИК-спектров составлены специальные каталоги и таблицы, в которых указаны характеристические частоты колебаний различных групп (табл. 5).

Таблица 5

Характеристические частоты колебаний некоторых групп

Группа (тип колебаний)	Волновое число, см^{-1}
O–H (валентные)	3350–3250
N–H (валентные)	3460–3280
C–H (валентные)	2980–2850
$\text{C}\equiv\text{C}$ (валентные)	2300–2100
$\text{C}=\text{O}$ (валентные)	1870–1650
$\text{C}=\text{N}$ (валентные)	1620–1560
$\text{C}=\text{C}$ (валентные)	1645–1615
N–H (деформационные)	1650–1590
C–H (деформационные)	1470–1360
O–H (деформационные)	1440–1260

Значения молярных коэффициентов экстинкции для ИК-области меньше, чем для видимой и УФ-областей, поэтому с помощью ИК-спектроскопии можно исследовать или чистые вещества, или очень концентрированные растворы. Жидкости заливают между оптически прозрачными стеклами, где они образуют тонкую пленку, или в кювету, твердые вещества измельчают и суспендируют в оптически прозрачной среде. Растворы исследовать сложнее, чем твердые вещества, поскольку растворитель часто поглощает в этой же области. Чтобы повысить чувствительность и разрешающую способность метода, в современных модификациях используют ИК-спектроскопию с фурье-преобразованием.

12.4. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

Метод ЯМР основан на резонансном поглощении электромагнитной энергии, обусловленном магнетизмом ядер. Это поглощение наблюдается в сильном магнитном поле, под действием которого энергетические уровни

ядер, обладающих магнитным моментом, расщепляются. Наложение не-большого по величине и изменяющегося по частоте электромагнитного поля вызывает переходы между уровнями, проявляющиеся в виде линий поглощения в спектрах ЯМР. Метод ЯМР – один из наиболее эффективных методов структурных исследований. Он позволяет получить информацию о строении молекул, о том, какие ядра присутствуют в определяемом веществе и в каком количестве, каково их окружение. Один из вариантов ЯМР – протонный магнитный резонанс (^1H -ЯМР) – часто оказывается единственным методом, позволяющим определить строение органических соединений. Вслед за ним иногда применяют ^{13}C -ЯМР, масс-спектрометрию и ИК-спектроскопию. Чаще всего методом ЯМР определяют ядра атомов водорода (протоны, ^1H) и ^{13}C . Можно также изучать другие ядра, например, ^{19}F , ^{31}P , ^{17}O , ^{15}N и ^{29}Si .

Спектр ЯМР представляет собой зависимость интенсивности поглощения от относительной величины σ (химический сдвиг).

Значения σ даются в миллионных долях (м. д.; в англоязычной литературе – *ppm, parts per million*). В качестве стандарта в случае ^1H и ^{13}C обычно используют тетраметилсилан (ТМС). Наиболее важными характеристиками ЯМР-спектра являются положение сигналов (полос) поглощения, их интенсивность и мультиплетность. Поскольку электроны частично экранируют ядро и изменяют величину действующего на него магнитного поля, положение сигналов поглощения различных ядер (например, протонов) зависит от их электронного окружения. В группах H-N- , H-O- и H-C- протоны поглощают при разных частотах и имеют разный химический сдвиг. Значения измеренных химических сдвигов для большого числа структурных элементов сведены в таблицы. Спин-спиновое взаимодействие протонов соседних атомов приводит к расщеплению сигнала ЯМР, при этом мультиплетность сигнала зависит от числа участвующих во взаимодействии протонов.

Перекрытие и расщепление сигналов существенно усложняют ЯМР-спектры. Для их упрощения используют более сильные магнитные поля, что позволяет растянуть спектр и уменьшить перекрытие пиков.

Для получения спектров более высокого разрешения и для ускорения процедуры в ЯМР-спектроскопии используют преобразование Фурье.

12.5. Масс-спектрометрия (МС)

Масс-спектрометрия – один из наиболее эффективных и широко применяющихся аналитических методов. Его отличают высокая селективность, чувствительность и точность.

Принцип метода состоит в том, что определяемое вещество переводят в газообразное состояние, ионизируют, и образовавшиеся ионы (заряженные фрагменты исходных молекул) разделяют в магнитном поле по величинам отношения массы к заряду. Любой масс-спектрометр состоит из системы напуска образца, ионизационной камеры и системы разделения ионов. В приборе поддерживают высокий вакуум ($\sim 10^{-6}$ мм рт. ст.). Методы регистрации отработаны настолько хорошо, что позволяют без труда производить подсчет отдельных ионов.

Масс-спектр представляет собой зависимость интенсивности сигнала от отношения массы образующихся при ионизации частиц к их заряду (m/e). По существу на оси абсцисс фиксируются массы ионов, выраженные в а. е. м. (атомные единицы массы). Спектр состоит из одного или нескольких пиков. При низкой энергии ионизирующих электронов от молекул вещества отрывается по одному электрону и образуются молекулярные ионы (M^+); в этом случае в спектре присутствует единственный пик, и определить мол. массу анализируемого вещества несложно. Если энергия ионизации повышается, то молекулярный ион распадается на более мелкие осколочные ионы, которые могут участвовать затем в реакциях перегруппировки с образованием других ионов. Рассматривая энергетику и механизм этих реакций, можно по масс-спектрам воссоздать структуру исходного соединения.

Способы ионизации. Выбор способа ионизации зависит от свойств определяемого вещества, матрицы, в которую оно включено, и желаемой степени ионизации. При помощи стандартного оборудования можно ионизировать вещества с мол. массой до 20 000, но есть приборы и для ионизации соединений, мол. масса которых достигает 150 000–200 000.

При ионизации электронным ударом молекулы газообразного вещества бомбардируют потоком электронов, в результате чего образуется множество осколочных ионов. Масс-спектры в этом случае весьма сложны, и для их интерпретации используют специальные каталоги спектров. Один из наиболее распространенных методов мягкой ионизации летучих веществ — химическая ионизация. В этом методе в ионизационной камере поддерживают высокую концентрацию метана, который ионизируется при бомбардировке электронами в первую очередь. Затем ионы метана сталкиваются с молекулами исследуемого вещества, и в результате ион-молекулярных реакций образуются ионы $(M + 1)^+$ и $(M - 1)^+$. Для мягкой ионизации жидких образцов используют бомбардировку быстрыми атомами. Поток быстрых атомов ксенона или аргона бомбардирует раствор образца в глицерине, в результате чего образуется большое количество молекулярных ионов. Еще один метод мягкой ионизации — так называемая полевая десорбция; в этом случае ионы образуются под действием сильно-

го электрического поля. Его чаще используют для ионизации неполярных, термически нестабильных веществ, а также соединений с большой мол. массой (полимеров), т. е. в тех случаях, когда нельзя применять бомбардировку быстрыми атомами. Все более широкое распространение получает ионизация распылением (электрораспыление, термораспыление и т. д.). В этом методе ввод растворенного вещества и его ионизация осуществляются в одну стадию.

Для элементного и изотопного анализа применяют индуктивно-связанную аргоновую плазму. С ее помощью осуществляют отбор и ионизацию образца, а в масс-спектрометре проводят разделение ионов. Для элементного анализа поверхностей используют метод масс-спектрометрии вторичных ионов. Потоком ионов Ar^+ или Xe^+ бомбардируют поверхность образца, и высвободившиеся вторичные ионы направляют в масс-анализатор.

Тандемная масс-спектрометрия. В этом методе используются два последовательно соединенных масс-спектрометра. Одно из возможных применений метода – анализ смесей. Смесь определяемых веществ подвергают мягкой ионизации, в результате которой из каждого компонента образуется молекулярный ион. Ионы разделяют в первом масс-спектрометре, выполняющем функцию хроматографа. Один из компонентов вводят во второй спектрометр, где проводят его жесткую ионизацию и последующее разделение осколков. Используя каталоги, определяют структуру исходного вещества. Если предметом анализа является не смесь, а единственное вещество, последнее подвергают жесткой ионизации в первом масс-спектрометре, разделяют осколочные ионы и направляют один из них в ионизационную камеру второго прибора. Здесь осколок вновь ионизируют и подвергают последующей фрагментации. Полученный масс-спектр интерпретируют с помощью каталога и устанавливают структуру исходного осколка.

12.6. Решение типовых задач

1. Рассчитать молярную концентрацию тирозина в растворе, если известно, что плотность поглощения (D) электромагнитного излучения с длиной волны $\lambda_{\text{макс.}} = 275$ нм такого раствора в кювете толщиной $l = 10$ см составляет 13,4, а молярный коэффициент поглощения $\varepsilon = 13\,400$ л / (моль · см).

Решение.

Уравнение Бугера–Ламберта–Бера:

$$D = \varepsilon \cdot C_M \cdot l, \text{ откуда } C_M = D / (\varepsilon \cdot l) = 13,4 / (13400 \cdot 10) = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

2. Оптическая плотность (D) этанольного раствора ретинола ($M = 286,5$ г/моль с концентрацией вещества $C_M = 8,57 \cdot 10^{-6}$ моль/л, находящегося в кювете с толщиной слоя $l = 1$ см, при $\lambda_{\text{макс.}} = 325$ нм равна 0,450. Рассчитать энергию, соответствующую $\lambda_{\text{макс.}}$ поглощения ретинола, а также молярный коэффициент поглощения при максимуме поглощения.

Решение.

Энергия одного фотона (E) связана с частотой (ν) колебаний электромагнитного излучения соотношением: $E = h\nu$, где h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

В то же время частота связана с длиной волны (λ) уравнением $\nu = c / \lambda$

Объединяем эти два уравнения и получаем: $E = h \cdot c / \lambda$, где c – скорость света, равная $3 \cdot 10^8$ м/с. При переходе в возбужденное состояние молекулы ретинола, путем поглощения одного фотона электромагнитного излучения с $\lambda_{\text{макс.}} = 325$ нм, энергия перехода составит:

$\Delta E = h \cdot c / \lambda_{\text{макс.}} = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с · $3 \cdot 10^8$ м/с / $(325 \cdot 10^{-9}$ м) = $6,1 \cdot 10^{-19}$ Дж или в эВ (1 Дж = $6,24 \cdot 10^{18}$ эВ) $\Delta E = 3,8$ эВ. Энергия, которую поглотит один моль молекул ретинола, будет равна произведению энергии перехода одной молекулы на число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$): $\Delta E = 6,1 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,67 \cdot 10^5$ Дж/моль = $3,67 \cdot 10^2$ Кдж/моль.

Уравнение Бугера–Ламберта–Бера:

$D = \epsilon \cdot C_M \cdot l$, откуда $\epsilon = D / (C_M \cdot l) = 0,450 / (8,57 \cdot 10^{-6} \cdot 1) = 5,25 \cdot 10^4$ л/(моль · см).

3. Оптическая плотность (D) раствора лекарственного средства тиабендазола в 0,1 М HCl с концентрацией 4,00 мкг/мл, находящегося в кювете толщиной 1 см при $\lambda_{\text{макс.}} = 302$ нм равно 0,490. Определить энергию перехода и молярный коэффициент поглощения (ϵ). Молярная масса тиабендазола равна 201,3 г/мл.

Решение.

Энергию перехода, соответствующую максимуму поглощения рассчитаем путем, аналогичным использованному в предыдущей задаче:

$\Delta E = h \cdot c / \lambda_{\text{макс.}} = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с · $3 \cdot 10^8$ м/сек / $(302 \cdot 10^{-9}$ м) = $6,6 \cdot 10^{-19}$ Дж или в эВ $\Delta E = 4,1$ эВ. Энергия, которую поглотит один моль молекул тиабендазола: $\Delta E = 6,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,95 \cdot 10^5$ Дж/моль = $3,95 \cdot 10^2$ Кдж/моль.

Для того чтобы использовать закон Бугера–Ламберта–Бера, рассчитаем молярную концентрацию тиабендазола в растворе:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{4 \cdot 10^{-6} \text{ г}}{201,3 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Тогда $\epsilon = D / (C_M \cdot l) = 0,490 / (2 \cdot 10^{-5} \cdot 1) = 0,245 \cdot 10^5$ л/(моль · см).

12.7. Задачи для самостоятельного решения

1. Комплекс катиона алюминия с индикатором комплексонометрического титрования ксиленовым оранжевым имеет максимум в спектре поглощения в водном растворе при $\lambda_{\text{макс.}} = 540$ нм. Определить энергию перехода (ΔE) в возбужденное состояние, соответствующую данному поглощению и молярную концентрацию (C_M) комплекса в растворе, если известно, что при толщине кюветы $l = 1$ см оптическая плотность (D) равна 0,515, а молярный коэффициент поглощения (ϵ) – 10 300 л/(моль · см).

Ответ: $\Delta E = 3,7 \cdot 10^{-19}$ Дж = 2,3 эВ = 222 кДж/моль = 53 ккал/моль, $C_M = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2. Комплекс катиона кобальта с индикатором комплексонометрического титрования ПАН ((2-пиридилазо)-2-нафтол) имеет максимум в спектре поглощения в водном растворе при $\lambda_{\text{макс.}} = 640$ нм. Определить энергию перехода (ΔE) в возбужденное состояние, соответствующую данному поглощению и молярную концентрацию (C_M) комплекса в растворе, если известно, что при толщине кюветы $l = 1$ см оптическая плотность (D) равна 2,556, а молярный коэффициент поглощения (ϵ) – 36 500 л/(моль · см).

Ответ: $\Delta E = 3,1 \cdot 10^{-19}$ Дж = 1,9 эВ = 187 кДж/моль = 45 ккал/моль, $C_M = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

3. Раствор α -каротина (провитамин А) с концентрацией, равной 4,3 мг/л при толщине кюветы (l), равной 1 см, имеет оптическую плотность (D) поглощения, при $\lambda_{\text{макс.}} = 445$ нм равной 1,160. Определить энергию перехода (ΔE) в возбужденное состояние, соответствующую данному поглощению и молярный коэффициент поглощения (ϵ) α -каротина в растворе, если известно, что молярная масса α -каротина (M) равна 536,9 г/моль.

Ответ: $\Delta E = 4,1 \cdot 10^{-19}$ Дж = 2,7 эВ = 269 кДж/моль = 65 ккал/моль, $\epsilon = 145\,000$ л/(моль · см).

ДОПОЛНЕНИЕ

Основные математические формулы, знание которых необходимо для решения задач по аналитической химии:

$pX = -\lg X$, при этом $X = 10^{-pX} = 10^{\lg X}$, логарифм числа 10^n равен n т. е. $\lg 10^n = n$; логарифм произведения чисел равен сумме логарифмов этих чисел: $\lg(A \cdot B) = \lg A + \lg B$; корень степени m числа 10^n равен $10^{n/m}$, например, логарифм корня в степени m числа 10^n равен $\lg \sqrt[m]{10^n} = \lg 10^{n/m} = \frac{1}{m} \lg 10^n = n/m$.

Так, логарифм корня квадратного 10^{-6} равен $-6/2 = -3$, например:
 $0,5 \lg 10^2 = \frac{1}{2} \lg 10^2 = \lg \sqrt{10^2} = \lg 10^1 = 1$.

$X^{-n} = 1 / X^n$; $1/X = X^{-1}$, например:
 $10^{-1} = 1 / 10^1 = 0,1$; $10^{-3} = 1 / 10^3 = 0,001$ и т. д. $10^2 = 10 \cdot 10 = 100$;
 $10^3 = 10 \cdot 10 \cdot 10 = 1000$ и т. д.

Логарифм единицы по любому основанию равен нулю: $\log_a 1 = 0$; $\lg 1 = 0$.

Любое число в нулевой степени равно единице: $X^0 = 1$; $10^0 = 1$.

При замене натурального логарифма на десятичный необходимо помнить, что $\ln N = \lg N / \lg e = 2,3 \cdot \lg N$, т. к. $1 / \lg e = 2,3$; где $e = 2,71828\dots$ При замене десятичного логарифма натуральным необходимо помнить, что $\lg N = \ln N / \ln 10 = 0,434 \cdot \ln N$, т. к. $1 / \ln 10 = 0,434$.

Решениями (корнями) квадратного уравнения $ax^2 + bx + c = 0$ будут:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

Фундаментальные физико-химические константы:

- скорость света в вакууме (c) – 299 792 458 м/с;
- постоянная Планка (h) – $6,6260693 \cdot 10^{-34}$ Дж · с;
- элементарный заряд (e) – $1,602177 \cdot 10^{-19}$ Кл;
- постоянная Авогадро (N_A) – $6,0221415 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$;
- универсальная молярная газовая постоянная (R) – 8,314472 Дж × моль $^{-1}$ · К $^{-1}$, 0,082057 л · атм · моль $^{-1}$ · град $^{-1}$, 6236367 мл · мм. рт. ст. × моль $^{-1}$ · град $^{-1}$, 1,987207 кал · моль $^{-1}$ · град $^{-1}$;
- атомная единица массы (а. е. м. – m_u) – $1,66053886 \cdot 10^{-27}$ кг;
- объем одного моля идеального газа при нормальных условиях (н. у.: $T = 273,15$ °К, $P = 1$ атм = 101325 Па) (V_M) – $22,413995 \cdot 10^{-3}$ м 3 · моль $^{-1}$ = 22,413995 л · моль $^{-1}$.

Константа равновесия любого обратимого процесса равна отношению произведений молярных концентраций в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении, соответствующем дан-

ному процессу, продуктов процесса к произведению аналогичных величин исходных веществ или ионов. Например, для равновесного процесса $n_1A + n_2B \leftrightarrow n_3C + n_4D$ $K_{\text{равн.}} = \frac{[C]^{n_3} \cdot [D]^{n_4}}{[A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2}}$. Для равновесия осадок

– раствор $K_{\text{равн.}}$ – это произведение растворимости соли (ПР), для диссоциации слабых кислот и оснований – $K_{\text{дисс.}}$, для образования комплексного иона – константа устойчивости комплексного иона (b) и т. д.

При решении задач в сумме и разности малыми величинами можно пренебречь. В случае умножения или деления малыми величинами пренебрегать нельзя. Например, $100\,000 + 1 = 100\,001 \approx 100\,000$. Относительная ошибка в этом случае составит 0,001 %. В случае $1000 \cdot 0,001 = 1$ величиной 0,001 нельзя пренебречь, так как ответ будет в 1000 раз больше. Ошибка в этом случае составит 100 000 %. Приближенными расчетами придется пользоваться при решении задач, в которых необходимо рассчитать равновесную концентрацию иона, образующего осадок, слабо диссоциирующий электролит (кислоты и основания) или комплексное соединение с присутствующими в избытке ионами противоположного знака или нейтральными лигандами.

Последовательность решения задач.

1. Написать уравнения всех реакций и процессов (химических реакций, диссоциации или гидролиза электролитов, образования комплексов или осадка).

2. Написать выражения констант равновесия через концентрации веществ и ионов указанных процессов (произведение растворимости, константы диссоциации или гидролиза, константы устойчивости комплексов), которые являются математическими уравнениями для нахождения концентрации определяемого компонента.

3. В соответствии со стехиометрическими законами, на основании уравнений (пункт 1) высчитываем количества (концентрации) всех компонентов, входящих в выражение констант в состоянии равновесия, обозначив концентрацию определяемого компонента через x .

4. Решаем уравнение (или несколько уравнений, если определяемое вещество участвует в нескольких процессах) относительно x .

5. Высчитываем значение параметра, зависящего от концентрации определяемого компонента (электродный потенциал, pH и т. д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – Т. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа. – 366 с.
2. Васильев, В. П. Аналитическая химия / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – Т. 2: Физико-химические методы анализа. – 383 с.
3. Васильев, В. П. Аналитическая химия: сборник вопросов, упражнений и задач / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова. – М.: Дрофа, 2004. – 318 с.
4. Васильев, В. П. Аналитическая химия: лабораторный практикум / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2006. – 414 с.
5. Основы аналитической химии / Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш, Ю. А. Золотов. – М.: Высшая школа, 2004. – Т. 1: Общие вопросы. Методы разделения. – 460 с.
6. Основы аналитической химии / Н. В. Алов [и др.]. – М.: Высшая школа, 2004. – Т. 2: Методы химического анализа. – 504 с.
7. Шеховцова, Т. Н. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Т. Н. Шеховцова, Ю. А. Золотов. – М.: Высшая школа, 2004. – 411 с.
8. Мечковский, С. А. Аналитическая химия / С. А. Мечковский. – Минск: Университетское, 1991. – 321 с.
9. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Мир, 2001. – 267 с.
10. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / Р. Кельнер [и др.]. – М.: Мир, 2004. – Т. 1. – 608 с.
11. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / Р. Кельнер [и др.]. – М.: Мир, 2004. – Т. 2. – 728 с.
12. Жерносек, А. К. Практическое руководство по аналитической химии для студентов заочного отделения фармацевтического факультета / А. К. Жерносек, И. Е. Талуть, Жебентяева. – Витебск: ВГМУ, 2003. – 132 с.
13. Коваленко, Н. А. Количественный химический анализ / Н. А. Коваленко, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2004. – 67 с.
14. Соколовский, А. Е. Аналитическая химия. Справочные материалы / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2005. – 80 с.
15. Дорожко, С. В. Аналитическая химия / С. В. Дорожко, Н. Ф. Макаревич. – Минск: БНТУ, 2010. – 114 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Константы диссоциации кислот в водном растворе при 25 °С

Кислота	K_1	K_2
HI	$1 \cdot 10^{11}$	
HBr	$1 \cdot 10^9$	
HCl	$1 \cdot 10^7$	
H ₂ SO ₄	$1 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
HNO ₃	$4,36 \cdot 10$	
HClO ₄	$3,8 \cdot 10$	
CCl ₃ COOH	$2,2 \cdot 10^{-2}$	
H ₂ SO ₃	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
H ₃ PO ₄	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
HF	$6,61 \cdot 10^{-4}$	
HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	
HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	
CH ₃ COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$	
H ₂ CO ₃	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$
H ₂ S	$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-14}$
HClO	$5,01 \cdot 10^{-8}$	
HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	
H ₄ SiO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$
C ₆ H ₅ OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	
H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	

Константы диссоциации оснований в водном растворе при 25 °С

Основание	K_1	K_2
KOH	2,9	
NaOH	1,5	
LiOH	0,44	
Ba(OH) ₂		0,23
Sr(OH) ₂		0,15
Ca(OH) ₂		$4,3 \cdot 10^{-2}$
Mg(OH) ₂		$2,5 \cdot 10^{-3}$
Fe(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$

Основание	K_1	K_2
CH_3NH_2	$4,2 \cdot 10^{-4}$	
NH_3	$1,7 \cdot 10^{-5}$	
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$

Произведения растворимости (ПР) (водная среда, 25 °С)

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	AgBrO_3	$5,8 \cdot 10^{-5}$	Ag_2CO_3	$8,7 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Ag_2CrO_4	$1,2 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	AgI	$2,3 \cdot 10^{-16}$	Ag_2S	$7,2 \cdot 10^{-50}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$5,7 \cdot 10^{-32}$	BaCO_3	$4,9 \cdot 10^{-9}$	BaCrO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BaSO_3	$8,0 \cdot 10^{-7}$	BaSO_4	$1,8 \cdot 10^{-10}$	BaWO_4	$5,0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Be}(\text{OH})_2$	$8,0 \cdot 10^{-22}$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$3,0 \cdot 10^{-36}$	Bi_2S_3	$8,9 \cdot 10^{-105}$
CaCO_3	$4,4 \cdot 10^{-9}$	CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
CaSO_4	$3,7 \cdot 10^{-5}$	CaWO_4	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$
CdS	$6,5 \cdot 10^{-28}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	CoS	$1,8 \cdot 10^{-20}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$1,1 \cdot 10^{-30}$	CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	CuCl	$2,2 \cdot 10^{-7}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$5,6 \cdot 10^{-20}$	CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$	$\text{FeO}(\text{OH})^*$	$2,2 \cdot 10^{-42}$	FeS	$3,4 \cdot 10^{-17}$
$\text{Hg}_2\text{Br}_2^{**}$	$7,9 \cdot 10^{-23}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2^{**}$	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$\text{Hg}_2\text{I}_2^{**}$	$5,4 \cdot 10^{-29}$
HgS	$1,4 \cdot 10^{-45}$	KIO_4	$8,3 \cdot 10^{-4}$	Li_2CO_3	$1,9 \cdot 10^{-3}$
LiF	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Li_3PO_4	$3,2 \cdot 10^{-9}$	MgF_2	$6,4 \cdot 10^{-9}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2,3 \cdot 10^{-13}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	NiS	$9,3 \cdot 10^{-22}$	PbBr_2	$5,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	PbC_2O_4	$7,3 \cdot 10^{-11}$	PbCl_2	$1,7 \cdot 10^{-5}$
PbCrO_4	$2,8 \cdot 10^{-13}$	PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$	PbI_2	$8,7 \cdot 10^{-9}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-16}$	PbS	$8,7 \cdot 10^{-29}$	PbSO_4	$1,7 \cdot 10^{-8}$
RaSO_4	$4,3 \cdot 10^{-11}$	SnS	$3,0 \cdot 10^{-28}$	SrCrO_4	$2,7 \cdot 10^{-5}$
SrSO_4	$2,1 \cdot 10^{-7}$	Ti_2CO_3	$4,0 \cdot 10^{-3}$	TiCl	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Ti_2CrO_4	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Ti_2S	$3,0 \cdot 10^{-9}$	Ti_2SO_4	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$3,0 \cdot 10^{-16}$	ZnS	$7,9 \cdot 10^{-24}$		

Стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем

Освоенная форма	Количество электронов	Восстановленная форма	E^0 , В
F_2	2e	$2F^-$	2,87
$O_3 + 2H^+$	2e	$O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+$	2e	$2H_2O$	1,77
Au^+	1e	Au	1,68
$MnO_4^- + 8H^+$	5e	$Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$HClO + H^+$	2e	$Cl^- + H_2O$	1,50
$PbO_2 + 4H^+$	2e	$Pb^{2+} + 2H_2O$	1,46
$ClO_3^- + 6H^+$	6e	$Cl^- + 3H_2O$	1,45
$ClO_4^- + 8H^+$	8e	$Cl^- + 4H_2O$	1,38
Cl_2	2e	$2Cl^-$	1,34
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	6e	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$MnO_2 + 4H^+$	2e	$Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
Pt^{2+}	2e	Pt	1,20
Br_2	2e	$2Br^-$	1,07
$HNO_2 + H^+$	1e	$NO + H_2O$	1,00
$NO_3^- + 4H^+$	3e	$NO + 2H_2O$	0,96
Hg^{2+}	2e	Hg	0,84
Ag^+	1e	Ag	0,80
Fe^{3+}	1e	Fe^{2+}	0,77
$O_2 + 2H^+$	2e	H_2O_2	0,68
I_2	2e	$2I^-$	0,54
Cu^{2+}	2e	Cu	0,34
$SO_4^{2-} + 2H^+$	2e	$SO_3^{2-} + H_2O$	0,22
Sb^{3+}	3e	Sb	0,20
Cu^{2+}	1e	Cu^+	0,16
Cu^+	1e	Cu	0,15
$2H^+$	2e	H_2	0,0000
Fe^{3+}	3e	Fe	-0,06
Pb^{2+}	2e	Pb	-0,13
Sn^{2+}	2e	Sn	-0,14
Ni^{2+}	2e	Ni	-0,23
Co^{2+}	2e	Co	-0,29

Освоенная форма	Количество электронов	Восстановленная форма	E^0 , В
Cd^{2+}	2e	Cd	-0,40
Cr^{3+}	1e	Cr^{2+}	-0,41
Fe^{2+}	2e	Fe	-0,44
Cr^{3+}	3e	Cr	-0,74
Zn^{2+}	2e	Zn	-0,76
Cr^{2+}	2e	Cr	-0,91
Mn^{2+}	2e	Mn	-1,18
Al^{3+}	3e	Al	-1,66
U^{3+}	3e	U	-1,80
H_2	2e	2H^-	-2,23
Mg^{2+}	2e	Mg	-2,37
Na^+	1e	Na	-2,71
Ca^{2+}	2e	Ca	-2,87
Sr^{2+}	2e	Sr	-2,89
Ba^{2+}	2e	Ba	-2,91
K^+	1e	K	-2,92
Cs^+	1e	Cs	-2,92
Rb^+	1e	Rb	-2,92
Li^+	1e	Li	-3,01

Константы устойчивости комплексных соединений

Комплексное соединение	β	$\lg\beta$	Комплексное соединение	β	$\lg\beta$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,7 \cdot 10^7$	7,22	FeOH^+	$3,2 \cdot 10^4$	4,50
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5,5 \cdot 10^6$	6,74	FeOH^{2+}	$8,5 \cdot 10^{11}$	11,81
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5,6 \cdot 10^{11}$	11,75	NiOH^+	$1,3 \cdot 10^4$	4,10
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$4,7 \cdot 10^7$	7,67	HgOH^+	$4,0 \cdot 10^{10}$	10,60
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$2,0 \cdot 10^8$	8,31	PbOH^+	$2,0 \cdot 10^6$	6,30
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$7,8 \cdot 10^8$	8,89	ZnOH^+	$1,0 \cdot 10^5$	5,00
HgBr_2	$9,6 \cdot 10^{17}$	17,98	ZrOH^{3+}	$2,0 \cdot 10^{14}$	14,30
HgBr_3^-	$5,0 \cdot 10^{20}$	20,70	AlOH^{2+}	$1,0 \cdot 10^9$	9,00
HgBr_4^{2-}	$2,7 \cdot 10^{22}$	22,23	BiOH^{2+}	50,0	1,70
HgCl_2	$1,7 \cdot 10^{13}$	13,23	CdOH^+	$8,0 \cdot 10^3$	3,90

Комплексное соединение	β	$\lg\beta$	Комплексное соединение	β	$\lg\beta$
HgCl_3^-	$1,5 \cdot 10^{14}$	14,20	CoOH^+	$2,0 \cdot 10^4$	4,30
HgCl_4^{2-}	$2,0 \cdot 10^{15}$	15,30	CrOH^{2+}	$1,2 \cdot 10^{10}$	10,07
AlF_4^-	$1,3 \cdot 10^{19}$	19,10	CuOH^+	$2,0 \cdot 10^6$	6,30
MgC_2O_4	$5,7 \cdot 10^2$	2,76	AlEDTA^-	$4,0 \cdot 10^{16}$	16,60
$\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$1,7 \cdot 10^4$	4,24	CaEDTA^{2-}	$1,0 \cdot 10^{14}$	14,00
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$0,9 \cdot 10^{21}$	20,96	CdEDTA^{2-}	$2,9 \cdot 10^{16}$	16,46
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$0,3 \cdot 10^{42}$	41,40	CoEDTA^{2-}	$2,0 \cdot 10^{16}$	16,30
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$0,1 \cdot 10^8$	7,12	CuEDTA^{2-}	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,80
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$0,2 \cdot 10^{31}$	30,30	HgEDTA^{2-}	$5,0 \cdot 10^{21}$	21,70
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{37}$	37,00	NiEDTA^{2-}	$4,2 \cdot 10^{18}$	18,62
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{44}$	44,00	PbEDTA	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
FeSal^+	$2,8 \cdot 10^{17}$	17,44	ZnEDTA^{2-}	$3,1 \cdot 10^{16}$	16,50

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Вариант 1

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность кондуктометрического метода. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 300 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 400 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию хлорид-аниона (Cl^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (AgCl). $\text{PP}(\text{AgCl}) = 10^{-10}$.

4. Хроматографические методы анализа. Газовая хроматография.

5. Спектральные методы. Оптические спектры. Спектры ЯМР, ЭПР. Вырожденные состояния. Закон Бугера–Ламберта–Бера.

6. Сколько грамм: а) гидроксида кальция, б) ацетата натрия надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

7. Определить pH 0,01 M раствора NaOH, а также 0,001 M раствора уксусной кислоты $K_a = 10^{-5}$.

8. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н раствора синильной кислоты HCN ($K_d = 10^{-9}$) 0,1 н. раствором NaOH?

9. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 0,1 моль уксуснокислого натрия. $K_a = 10^{-5}$.

10. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,01 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,04 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{10} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,8 \text{ В}$.

Рассчитать потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, на дне которого имеется осадок бромида серебра и 1 моль в литре бромистого натрия. $\text{PP}(\text{бромида серебра AgBr}) = 10^{-13}$, $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 2

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность кулонометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 400 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 600 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию арсенат-аниона (AsO_4^{3-}), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (Ag_3AsO_4). $\text{PP}(\text{Ag}_3\text{AsO}_4) = 10^{-22}$.

4. Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Вырожденные состояния. Электронные спектры. Молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции. Что такое спектры поглощения и эмиссионные спектры?

5. Сколько грамм: а) сульфита натрия, б) ацетата натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,0001 М раствора HCl, б) 0,1 М раствора аммиака ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$).

7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 М HClO_4 и 40 мл 0,25 М KOH.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода опущенного в 0,1 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,4 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{10} .

$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,8 \text{ В.}$$

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н раствора синильной кислоты HCN ($K_d = 10^{-9}$) 0,1 н раствором NaOH ?

10. Определить потенциал серебряного электрода опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_3AsO_4 ($\text{PP} = 10^{-22}$) и 0,1 М Na_3AsO_4 . $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В.}$

Вариант 3

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность амперометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию иодид-аниона (I) при которой серебро количественно осадится из раствора в виде иодида серебра (AgI)? $\text{PP}(\text{AgI}) = 10^{-16}$.

4. Хроматографические методы анализа. Ионообменная хроматография.

5. Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Колебательные спектры. Оптические спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Чем отличаются спектры атомов и молекул. Что такое спектры поглощения и эмиссионные спектры?

6. Сколько грамм: а) сульфита натрия, б) сульфата натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

Определить pH 0,01 M раствора NaOH, 0,001 M раствора уксусной кислоты $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,01 моль в литре уксусной кислоты и 1 моль уксуснокислого натрия. ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$).

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,001 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,004 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{11} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора NH_3 ($K_d = 10^{-5}$) 0,1 н. раствором соляной кислоты?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_3PO_4 ($\text{PP} = 10^{-21}$) и 1 M Na_3PO_4 . $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 4

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность потенциометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Как определить рН в точке эквивалентности при титровании слабого основания сильной кислотой? По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию цианид-аниона (CN^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (AgCN). $\text{PP}(\text{AgCN}) = 10^{-16}$.

4. Хроматографические методы анализа. Гель-хроматография.

Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Оптические спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Чем отличаются спектры атомов и молекул?

5. Сколько грамм: а) сульфида натрия, б) сульфата калия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить рН: а) 0,01 М раствора NaOH , б) 0,001 М раствора уксусной кислоты ($K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$).

7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 М HClO_4 и 40 мл 0,2 М KOH .

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,1 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,4 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{12} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет рН раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 М раствора уксусной кислоты ($K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$) 0,1 н. раствором NaOH ?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_2S ($\text{PP} = 10^{-49}$) и 0,1 М Na_2S . $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 5

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность потенциометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Определение pH в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию фосфат-аниона (PO_4^{3-}), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде фосфата серебра (Ag_3PO_4)? $\text{PP}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 10^{-20}$.

4. Хроматографические методы анализа. Газовая, жидкостная хроматография. Ионообменная, гель-хроматография, тонкослойная.

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 600 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 800 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) сульфида натрия, б) сульфата калия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,001 M раствора NaOH, б) 0,001 M раствора уксусной кислоты. $\text{Kd}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 0,01 моль уксуснокислого натрия. $\text{Kd}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,001 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,004 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^9 . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора фенола $\text{Kd} = 10^{-11}$ 0,1 н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра AgSCN ($\text{PP} = 10^{-12}$) и 1 N NaSCN. $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 6

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность кондуктометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Определение pH в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию сульфид-аниона (S^{2-}), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде сульфида серебра (Ag_2S)? $PP(Ag_2S) = 10^{-50}$.

4. Хроматографические методы анализа. Жидкостная хроматография.

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 200 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 300 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) сульфита натрия, б) сульфида калия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) HCl 0,001 M, б) 0,1 M раствора аммиака ($K_d(NH_4OH) = 10^{-5}$).

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,01 моль в литре уксусной кислоты и 0,1 моль уксуснокислого натрия. $K_d(CH_3COOH) = 10^{-5}$.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,01 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,04 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$ равна 10^{10} . $E^0_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0,8$ В.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора хлорноватистой кислоты $HClO$ ($K_d = 10^{-7}$) 0,1 н. раствором $NaOH$?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_2SO_3 ($\text{PP}=10^{-14}$) и 1 М Na_2SO_3 . $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}=0,8 \text{ В}$.

Вариант 7

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность кулонометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Определение pH в точке эквивалентности при титровании слабой кислоты сильным основанием. Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию бромид-аниона (Br^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде бромида серебра (AgBr)? $\text{PP}(\text{AgBr})=10^{-13}$.

4. На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 300 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 400 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) гидроксида кальция, б) карбоната натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01 М раствора NaOH , б) 0,0001 М раствора.

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 0,001 моль уксуснокислого натрия.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,1 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,4 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{11} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора циановой HOCN ($K_d=10^{-3}$) 0,1 н. раствором NaOH .

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра AgI ($\text{PP}=10^{-17}$) и 0,1 М NaI . $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}=0,8 \text{ В}$.

Вариант 8

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность амперометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Определение pH в точке эквивалентности при титровании слабого основания сильной кислотой. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию роданид-аниона (SCN^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде роданистого серебра (AgSCN)? $\text{PP}(\text{AgSCN}) = 10^{-12}$.

4. Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Оптические спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Что такое спектры поглощения и эмиссионные спектры?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 400 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 600 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) нитрата серебра, б) сульфата меди – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,0001 M раствора HCl, б) 0,1 M раствора аммиака $\text{K}_\text{д}(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$.

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 0,1 моль уксуснокислого натрия. $\text{K}_\text{д}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,001 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,004 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{11} . $E^0\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0 = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора хлоруксусной ClCH_2COOH ($\text{K}_\text{д} = 10^{-3}$) 0,1н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра AgCl ($\text{IP}=10^{-10}$) 1 N NaCl . $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,8\text{ В}$.

Вариант 9

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность потенциометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Определение pH в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию сульфит-аниона (SO_3^{2-}), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде сульфита серебра (Ag_2SO_3)? $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_3) = 10^{-14}$.

4. Спектральные методы. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Чем отличаются спектры атомов и молекул?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 600 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 800 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) фосфата натрия, б) сульфата натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01 M раствора NaOH , б) 0,1 M раствора аммиака ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$).

7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 M HClO_4 и 40 мл 0,4 M KOH .

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,01 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,04 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{12} . $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,8\text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора хлористой кислоты HClO_2 0,1 н. раствором NaOH ? $K_d(\text{HClO}_2) = 10^{-7}$.

10. Определить потенциал серебряного электрода опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_3AsO_4 ($\text{IP}=10^{-22}$) и 0,1 М Na_3AsO_4 . $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}=0,8 \text{ В}$.

Вариант 10

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Сущность кондуктометрического, метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое интервал перехода окраски индикатора? Определение pH в точке эквивалентности при титровании слабой кислоты сильным основанием. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании.? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию гексацианоферрат-аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, при которой серебро количественно осадится из раствора в виде гексацианоферрата серебра $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? $\text{IP}(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 10^{-44}$.

4. Хроматографические методы анализа. Тонкослойная хроматография.

Спектральные методы. Вырожденные состояния. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Чем отличаются спектры атомов и молекул?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 250 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 300 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) гидроксида кальция, б) нитрата серебра – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01 М раствора NaOH , б) 0,1 М раствора аммиака. $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$.

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 1 моль уксуснокислого натрия. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,1 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,4 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^9 . $E^0\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0 = -0,8 \text{ В}$.

9. Рассчитать потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, на дне которого имеется осадок бромида серебра и 1 моль в литре бромистого натрия. ПР (бромида серебра AgBr) = 10^{-13} , $E^0\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = 0,8 \text{ В}$.

10. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора салициловой кислоты ($K_d = 10^{-3}$) 0,1 н. раствором гидроксида натрия?

Вариант 11

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность кулонометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Как определить pH в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием? По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию гексацианоферрат-аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, при которой серебро количественно осадится из раствора в виде гексацианоферрата серебра $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? $\text{ПР}(\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 10^{-22}$.

4. Хроматографические методы анализа. Газовая хроматография.

Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Электронные спектры. Коэффициент пропускания. Молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции. Чем отличаются спектры атомов и молекул?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 150 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 200 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) сульфита натрия, б) карбоната натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01М раствора NaOH, б) 0,001М раствора уксусной кислоты ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$).

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 1 моль уксуснокислого натрия.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода опущенного в 0,001 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,004 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{10} . $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора салициловой кислоты ($K_d=10^{-3}$) 0,1 н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_3PO_4 ($\text{ПР}=10^{-21}$) и 1 М Na_3PO_4 . $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0=0,8 \text{ В}$.

Вариант 12

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность кондуктометрического метода. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Определение pH в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием, слабого основания сильной кислотой.

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию хлорид-аниона (Cl^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (AgCl). $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 10^{-10}$.

4. Спектральные методы. Оптические спектры. Спектры ЯМР, ЭПР. Вырожденные состояния.

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 30 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 40 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) сульфита натрия, б) гидроксида кальция – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01 М раствора NaOH, б) 0,001 М раствора уксусной кислоты ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$).

7. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора синильной кислоты HCN ($K_d = 10^{-9}$) 0,1 н. раствором NaOH?

8. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 0,1 моль уксуснокислого натрия. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

9. Рассчитать потенциал цинкового электрода опущенного в 0,01 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,04 моль цианистого калия (KCN) в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна 10^{17} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,8 \text{ В}$.

10. Рассчитать потенциал золотого электрода, опущенного в раствор, на дне которого имеется осадок бромида золота и 1 моль бромистого натрия в литре. $\text{PP}(\text{бромида золота AuBr}) = 10^{-17}$, $E^0_{\text{Au}^+/\text{Au}} = 1,5 \text{ В}$

Вариант 13

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность кулонометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Назвать основные титриметрические методы анализа. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию арсенат-аниона (AsO_4^{3-}), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (Ag_3AsO_4)? $\text{PP}(\text{Ag}_3\text{AsO}_4) = 10^{-22}$.

4. Хроматографические методы анализа. Жидкостная хроматография.

Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Вырожденные состояния. Электронные спектры. Молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции. Что такое спектры поглощения и эмиссионные спектры?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 3 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 4 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм ацетата натрия, сульфита натрия надо взять, чтобы приготовить два раствора этих солей по 500 мл каждого, концентрации

0,001 N? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного раствора (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,0001M раствора HCl и б) 0,1 M раствора аммиака ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$).

7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 M HClO_4 и 40 мл 0,25 M KOH.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода опущенного в 0,1 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,4 моль цианистого калия (KCN) в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна 10^{17} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,8 \text{ V}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора синильной кислоты HCN ($K_d = 10^{-9}$) 0,1 н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал платинового электрода опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок гидроксида платины $\text{Pt}(\text{OH})_2$ ($\text{PP} = 10^{-25}$) и 0,1 N NaOH. $E^0_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}} = 1,2 \text{ V}$.

Вариант 14.

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность амперометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию иодид-аниона (I^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде иодида серебра (AgI)? $\text{PP}(\text{AgI}) = 10^{-16}$.

4. Хроматографические методы анализа. Ионообменная хроматография.

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 200 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 300 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Колебательные спектры. Оптические спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Чем отличаются спектры атомов и молекул? Что такое спектры поглощения и эмиссионные спектры?

6. Сколько грамм сульфита натрия, сульфата натрия надо взять, чтобы приготовить 500 мл 0,001 N раствора? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного раствора (плотность раствора равна единице)?

Определить pH: а) 0,01 М раствора NaOH, б) 0,001 М раствора уксусной кислоты ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$).

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,01 моль в литре уксусной кислоты и 1 моль уксуснокислого натрия. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,001 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,004 моль цианистого калия (KCN) в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна 10^{17} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора NH_3 ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$) 0,1 н. раствором соляной кислоты?

10. Определить потенциал медного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли меди Cu_2S ($\text{PP} = 10^{-48}$) и 1 М Na_2S . $E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,52 \text{ В}$.

Вариант 15

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность потенциометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Как определить pH в точке эквивалентности при титровании слабого основания сильной кислотой. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию цианид-аниона (CN^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (AgCN)? $\text{PP}(\text{AgCN}) = 10^{-16}$.

4. Хроматографические методы анализа. Гель-хроматография.

Спектральные методы. Оптические спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Чем отличаются спектры атомов и молекул?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 60 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 80 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) сульфида натрия, б) сульфата калия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концен-

трацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01 М раствора NaOH, б) 0,001 М раствора уксусной кислоты ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$).

7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 М HClO_4 и 40 мл 0,2 М KOH.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,1 М раствор нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), содержащего 1,6 моль цианистого калия (KCN) в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ равна 10^{31} . $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,23 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 М раствора уксусной кислоты ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$) 0,1 н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал оловянного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли олова SnS ($\text{IP} = 10^{-28}$) и 0,01М Na_2S . $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ В}$.

Вариант 16

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность кондуктометрического метода. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Определение pH в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием, слабого основания сильной кислотой.

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию хлорид-аниона (Cl^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (AgCl). $\text{IP}(\text{AgCl}) = 10^{-10}$.

4. Хроматографические методы анализа. Газовая хроматография.

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 6 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 8 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) сульфита натрия, б) ацетата натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждый и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,0001М раствора HCl, б) 0,1 М раствора аммиака ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$).

7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 М HClO_4 и 40 мл 0,25 М KOH.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода опущенного в 0,1 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,4 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{10} . $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора синильной кислоты HCN ($K_d = 10^{-9}$) 0,1 н. раствором NaOH.

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_3AsO_4 ($\text{PP} = 10^{-22}$) и 0,1 М Na_3AsO_4 . $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 17

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность кулонометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Назвать основные титриметрические методы анализа. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию арсенат-аниона (AsO_4^{3-}), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (Ag_3AsO_4). $\text{PP}(\text{Ag}_3\text{AsO}_4) = 10^{-22}$.

4. Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Вырожденные состояния. Электронные спектры. Молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции. Что такое спектры поглощения и эмиссионные спектры?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 300 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 400 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) гидроксида кальция, б) ацетата натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждый и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова

процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH 0,01 М раствора NaOH, а также 0,001 М раствора уксусной кислоты ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$).

7. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора синильной кислоты HCN ($K_d = 10^{-9}$) 0,1 н. раствором NaOH?

8. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 0,1 моль уксуснокислого натрия. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

9. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,01 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,04 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{10} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,8 \text{ В}$.

10. Рассчитать потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, на дне которого имеется осадок бромида серебра и 1 моль в литре бромистого натрия. ПР (бромида серебра AgBr) = 10^{-13} , $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 18

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность амперометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию иодид-аниона (I^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде иодида серебра (AgI)? $\text{PR}(\text{AgI}) = 10^{-16}$.

4. Хроматографические методы анализа. Ионообменная хроматография.

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 400 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 600 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Колебательные спектры. Оптические спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Чем отличаются спектры атомов и молекул? Что такое спектры поглощения и эмиссионные спектры?

6. Определить pH: а) 0,01 М раствора NaOH, б) 0,001 М раствора уксусной кислоты ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$).

7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 М HClO_4 и 40 мл 0,2 М KOH .

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,1 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,4 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{12} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 М раствора уксусной кислоты ($K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$) 0,1 н. раствором NaOH ?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_2S ($\text{PP} = 10^{-49}$) и 0,1 М Na_2S . $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 19

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность потенциометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Как определить pH в точке эквивалентности при титровании слабого основания сильной кислотой? По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию цианид-аниона (CN^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (AgCN). $\text{PP}(\text{AgCN}) = 10^{-16}$.

4. Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Оптические спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Чем отличаются спектры атомов и молекул?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 600 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 800 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) сульфита натрия, б) сульфата натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процент-

ная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01М раствора NaOH, б) 0,001М раствора уксусной кислоты ($K_d = 10^{-5}$).

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,01 моль в литре уксусной кислоты и 1 моль уксуснокислого натрия. $K_d(CH_3COOH) = 10^{-5}$.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,001 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,004 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$ равна 10^{11} . $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,8$ В.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора NH_3 ($K_d(NH_4OH) = 10^{-5}$) 0,1 н. раствором соляной кислоты?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_3PO_4 ($PP = 10^{-21}$) и 1 М Na_3PO_4 . $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,8$ В.

Вариант 20

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность потенциометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Определение pH в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию фосфат-аниона (PO_4^{-3}), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде фосфата серебра (Ag_3PO_4)? $PP(Ag_3PO_4) = 10^{-20}$.

4. Спектральные методы. Вырожденные состояния. Электронные спектры. Колебательные спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Коэффициент пропускания. Молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции. Что такое спектры поглощения и эмиссионные спектры?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 250 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 300 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) сульфида натрия, б) сульфата калия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) HCl 0,001 M, б) 0,1 M раствора аммиака ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$).

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,01 моль в литре уксусной кислоты и 0,1 моль уксуснокислого натрия. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,01 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,04 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{10} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,8 \text{ V}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора хлорноватистой кислоты HClO ($K_d = 10^{-7}$) 0,1 н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_2SO_3 ($\text{PP} = 10^{-14}$) и 1 M Na_2SO_3 . $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ V}$.

Вариант 21

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность кондуктометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Как определяется pH в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием? По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию сульфид-аниона (S^{2-}), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде сульфида серебра (Ag_2S)? $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{S}) = 10^{-50}$.

4. Хроматографические методы анализа. Жидкостная хроматография.

Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Колебательные спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Что такое спектры поглощения и эмиссионные спектры?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 150 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 200 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) сульфита натрия, б) сульфида калия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов, нормальная концентрация)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,001M раствора NaOH, б) 0,001M раствора уксусной кислоты ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$).

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 0,01 моль уксуснокислого натрия.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,001 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,004 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^9 . $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора фенола ($K_d = 10^{-11}$) 0,1 н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра AgSCN ($\text{PP} = 10^{-12}$) и 1 N NaSCN. $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 22

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность кулонометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Определение pH в точке эквивалентности при титровании слабой кислоты сильным основанием. Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию бромид-аниона (Br^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде бромида серебра (AgBr)? $\text{PP}(\text{AgBr}) = 10^{-13}$.

4. Хроматографические методы анализа. Ионообменная хроматография.

Спектральные методы. Вырожденные состояния. Оптические спектры. Коэффициент пропускания. Молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции. Чем отличаются спектры атомов и молекул?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 30 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 40 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) гидроксида кальция, б) карбоната натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,0001 M раствора HCl, б) 0,1 M раствора аммиака ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$).

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 0,1 моль уксуснокислого натрия. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,001 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,004 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{11} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н раствора хлоруксусной ClCH_2COOH ($K_d = 10^{-3}$) 0,1 н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра AgCl (ПП= 10^{-10}) 1 N NaCl. $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 23

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность амперометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Определение pH в точке эквивалентности при титровании слабого основания сильной кислотой. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию роданид-аниона (SCN^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде роданистого серебра (AgSCN)? $\text{PP}(\text{AgSCN}) = 10^{-12}$

4. Хроматографические методы анализа. Гель-хроматография.

Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Оптические спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Что такое спектры поглощения и эмиссионные спектры?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 3 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 4 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) нитрата серебра, б) сульфата меди – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01 M раствора NaOH, б) 0,0001 M раствора.

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 0,001 моль уксуснокислого натрия. $K_d = 10^{-5}$.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,1 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,4 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{11} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора циановой HOCN ($K_d = 10^{-3}$) 0,1 н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра AgI ($\text{PP} = 10^{-17}$) и 0,1 N NaI. $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 24

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность потенциометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Как определяется pH в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием? По какой формуле

определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию сульфит-аниона (SO_3^{2-}), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде сульфита серебра (Ag_2SO_3)? $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_3) = 10^{-14}$.

4. Хроматографические методы анализа. Гель-хроматография.

Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Вырожденные состояния. Электронные спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Чем отличаются спектры атомов и молекул?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 200 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 300 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) фосфата натрия, б) сульфата натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01 M раствора NaOH, б) 0,1 M раствора аммиака ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$).

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 1 моль уксуснокислого натрия. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,1 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,4 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^9 . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,8 \text{ В}$.

9. Рассчитать потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, на дне которого имеется осадок бромида серебра и 1 моль в литре бромистого натрия. $\text{PP}(\text{бромида серебра AgBr}) = 10^{-13}$, $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,8 \text{ В}$.

10. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора салициловой кислоты ($K_d = 10^{-3}$) 0,1 н. раствором гидроксида натрия.

Вариант 25

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Сущность кондуктометрического, метода анализа. Ка-

кой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое интервал перехода окраски индикатора? Как определяется pH в точке эквивалентности при титровании слабой кислоты сильным основанием? По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию гексацианоферрат-аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, при которой серебро количественно осадится из раствора в виде гексацианоферрата серебра $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? $\text{PP}(\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 10^{-44}$.

4. Хроматографические методы анализа. Тонкослойная хроматография.

Спектральные методы. Выврожденные состояния. Спектры ЯМР. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Чем отличаются спектры атомов и молекул?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 60 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 80 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) гидроксида кальция, б) нитрата серебра – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01 M раствора NaOH, б) 0,1 M раствора аммиака ($K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$).

7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 M HClO_4 и 40 мл 0,4 M KOH.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,01 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,04 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{12} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора хлористой кислоты HClO_2 0,1 н. раствором NaOH? $K_{\text{д}}(\text{HClO}_2) = 10^{-3}$.

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_3AsO_4 ($\text{PP} = 10^{-22}$) и 0,1 M Na_3AsO_4 . $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 26

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность кулонометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Как определяется рН в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием? По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию гексацианоферрат-аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, при которой серебро количественно осадится из раствора в виде гексацианоферрата серебра $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? $\text{PP}(\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 10^{-22}$.

4. Хроматографические методы анализа. Газовая хроматография.

Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Электронные спектры. Коэффициент пропускания. Молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции. Чем отличаются спектры атомов и молекул?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 6 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 8 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) сульфита натрия, б) карбоната натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждый и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить рН: а) 0,01 М раствора NaOH, б) 0,001 М раствора уксусной кислоты ($K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$).

7. Каким будет рН раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора синильной кислоты HCN ($K_{\text{д}} = 10^{-9}$) 0,1 н. раствором NaOH?

8. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 0,1 моль уксуснокислого натрия. $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

9. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,01 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,04 моль цианистого калия (KCN) в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна 10^{17} . $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,8 \text{ В}$.

10. Рассчитать потенциал золотого электрода, опущенного в раствор, на дне которого имеется осадок бромида золота и 1 моль бромистого натрия в литре. $PP(\text{бромида золота AuBr}) = 10^{-17}$, $E^0_{\text{Au}^+/\text{Au}} = 1,5 \text{ В}$

Вариант 27

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность кондуктометрического метода. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Определение pH в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием, слабого основания сильной кислотой.

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию хлорид-аниона (Cl^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (AgCl)? $PP(\text{AgCl}) = 10^{-10}$.

4. Сколько грамм: а) сульфита натрия, б) карбоната натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

5. Спектральные методы. Оптические спектры. Спектры ЯМР, ЭПР. Выведенные состояния.

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 300 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 400 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

6. Определить pH: а) 0,01M раствора NaOH, б) 0,001M раствора уксусной кислоты $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

7. Определить потенциал водородного электрода раствора, содержащего 0,1 моль в литре уксусной кислоты и 1 моль уксуснокислого натрия. ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$).

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,001 M раствор нитрата цинка, содержащего 1,004 моль аммиака в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ равна 10^{10} . $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора салициловой кислоты ($K_d = 10^{-3}$) 0,1 н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли серебра Ag_3PO_4 ($\text{PP} = 10^{-21}$) и $1 \text{ M Na}_3\text{PO}_4$. $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}$.

Вариант 28

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность кулонометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Назвать основные титриметрические методы анализа. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию арсенат-аниона (AsO_4^{3-}), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (Ag_3AsO_4)? $\text{PP}(\text{Ag}_3\text{AsO}_4) = 10^{-22}$.

4. Хроматографические методы анализа. Жидкостная хроматография.

Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Вырожденные состояния. Электронные спектры. Молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции. Что такое спектры поглощения и эмиссионные спектры?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 400 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 600 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм ацетата натрия, сульфита натрия надо взять, чтобы приготовить два раствора по 500 мл, концентрации 0,001 N? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного раствора (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01 M раствора NaOH, б) 0,001 M раствора уксусной кислоты. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 M HClO_4 и 40 мл 0,2 M KOH.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,1 M раствор нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), содержащего 1,6 моль цианистого калия (KCN) в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ равна 10^{31} . $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,23 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 М раствора уксусной кислоты ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$) 0,1 н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал оловянного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли олова SnS ($\text{IP} = 10^{-28}$) и 0,1 М Na_2S . $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$.

Вариант 29

1. Электрохимические методы анализа. Индикаторный электрод. Сущность амперометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию иодид-аниона (I^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде иодида серебра (AgI)? $\text{PP}(\text{AgI}) = 10^{-16}$.

4. Хроматографические методы анализа. Ионообменная хроматография.

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 600 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 800 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) ацетата натрия, б) сульфита натрия – надо взять, чтобы приготовить два раствора по 500 мл, концентрации 0,001 N? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного раствора (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH 0,0001 М раствора HCl и 0,1 М раствора аммиака $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$.

7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 М HClO_4 и 40 мл 0,25 М KOH.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,1 М раствор нитрата цинка, содержащего 1,4 моль цианистого калия (KCN) в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна 10^{17} . $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,8 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 н. раствора синильной кислоты HCN ($K_d = 10^{-9}$) 0,1 н. раствором NaOH

10. Определить потенциал платинового электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок гидроксида платины $\text{Pt}(\text{OH})_2$ ($\text{IP}=10^{-25}$) и 0,1 N NaOH. $E^0_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}}=1,2 \text{ В}$.

Вариант 30

1. Электрохимические методы анализа. Электрод сравнения. Сущность потенциометрического метода анализа. Какой параметр, зависящий от концентрации определяемого компонента, измеряется?

2. Что такое скачок кривой титрования? Какими точками на кривой титрования он ограничен? Как определяется pH в точке эквивалентности при титровании слабого основания сильной кислотой? По какой формуле определяется электродный потенциал в точке эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании? Жесткость воды. В чем она измеряется, как определяется и как устраняется?

3. Гравиметрический метод. Гравиметрический фактор. Рассчитать минимальную концентрацию цианид-аниона (CN^-), при которой серебро количественно осадится из раствора в виде хлорида серебра (AgCN). $\text{PP}(\text{AgCN})=10^{-16}$.

4. Хроматографические методы анализа. Гель-хроматография.

Спектральные методы. Основное и возбужденное состояние атомов и молекул. Оптические спектры. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Чем отличаются спектры атомов и молекул?

На титрование 100 мл раствора смеси серной и фосфорной кислоты с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого пошло 250 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. На титрование 100 мл той же смеси кислот с использованием в качестве индикатора фенолфталеина пошло 300 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Определить молярные концентрации серной и фосфорной кислот в растворе.

5. Сколько грамм: а) сульфида натрия, б) сульфата калия – надо взять, чтобы приготовить два раствора этих веществ по 500 мл каждого и концентрацией 0,001 N (молярная концентрация эквивалентов)? Какова процентная концентрация (массовая доля) данного вещества в каждом растворе (плотность раствора равна единице)?

6. Определить pH: а) 0,01 M раствора NaOH, б) 0,001 M раствора уксусной кислоты. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH})=10^{-5}$.

7. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 30 мл 0,2 M HClO_4 и 40 мл 0,2 M KOH.

8. Рассчитать потенциал цинкового электрода, опущенного в 0,01 M раствор нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, содержащего 1,06 моль циа-

нистого калия KCN в 1 л раствора. Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ равна 10^{31} . $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23 \text{ В}$.

9. Каким будет pH раствора в точке эквивалентности при титровании 0,1 М раствора уксусной кислоты ($K_d = 10^{-5}$) 0,1 н. раствором NaOH?

10. Определить потенциал оловянного электрода, опущенного в раствор, содержащий на дне сосуда осадок соли олова SnS ($\text{IP}=10^{-28}$) и 0,1 М Na_2S . $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ В}$.

Учебное издание

Пырко Анатолий Николаевич

**СБОРНИК ЗАДАЧ
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Редакторы *М. Ю. Мошкова, О. А. Кучинский*

Корректор *М. Ю. Мошкова*

Компьютерная верстка *М. Ю. Мошкова*

Подписано в печать 27.07.2010. Формат 60×90 ¹/₁₆.

Бумага офсетная. Гарнитура Times. Ризография.

Усл. печ. л. 8,875. Уч.-изд. л. 6,6.

Тираж 57 экз. Заказ № 129.

Издатель и полиграфическое исполнение
учреждение образования «Международный государственный
экологический университет имени А. Д. Сахарова»

ЛИ № 02330/0131580 от 28.07.2005 г.

Республика Беларусь, 220070, г. Минск, ул. Долгобродская, 23

Е-mail:

<http://www.iseu.by>