



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

Факультет экологической медицины

Кафедра биохимии и биофизики

Л. Ф. ПОДОБЕД, А. К. БАЕВ

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Минск
2007

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

П44

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
МГЭУ им. А. Д. Сахарова (протокол № 4 от 20 декабря 2006 г.).

Авторы:

преподаватель МГЭУ им. А. Д. Сахарова *Л. Ф. Подобед*;
профессор, доктор химических наук *А. К. Баев*.

Рецензенты:

Мечковский С. А., доктор химических наук,
профессор кафедры аналитической химии
Белорусского государственного университета;
Свириденко В. Г., кандидат химических наук, доцент,
Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины.

Подобед, Л. Ф.

П44 Сборник задач по аналитической химии : химические методы
анализа / Л. Ф. Подобед, А. К. Баев. – Минск : МГЭУ им. А. Д. Сахарова,
2007. – 90 с.

ISBN 978-985-6823-52-0.

Данный сборник предназначен для студентов факультетов экологической медицины и мониторинга окружающей среды. Он включает в себя краткие теоретические сведения основ химических методов, решение типовых задач и наборы задач по каждому разделу для самостоятельного решения, приложения, список рекомендуемой литературы по изучаемым темам в соответствии с учебной программой и тематическим планом курса «Аналитическая химия».

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

ISBN 978-985-6823-52-0

© Учреждение образования
«Международный государственный
экологический университет
имени А. Д. Сахарова», 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебно-методическое пособие предназначено для помощи студентам при подготовке к практическим и лабораторным занятиям по различным разделам курса «Аналитическая химия», при проведении расчетов количественного определения веществ и их состава. Здесь приведены краткие теоретические основы химических методов анализа, примеры выполнения расчетов, необходимые справочные данные.

На первом занятии каждому студенту рекомендуется выдать индивидуальное задание на весь семестр с последующим контролем выполненных расчетов при получении допуска к проведению лабораторной работы. Набор задач по различным темам достаточен для того, чтобы в каждой учебной группе не было повторяющихся заданий. Настоящие указания облегчают самостоятельную работу при подготовке к занятиям, способствуют формированию навыков решения задач и анализа возможных направлений реакций и содействуют лучшему пониманию теоретических проблем курса «Химические методы анализа».

РАЗДЕЛ 1.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§1. ИОННАЯ СИЛА, АКТИВНОСТЬ, КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Произведение активностей гидроксильных ионов и ионов водорода в водных растворах при данной температуре – величина постоянная:

$$K_e = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14};$$
$$a_{H^+} = [H^+] \cdot f_{H^+}; \quad a_{OH^-} = [OH^-] \cdot f_{OH^-};$$
$$[H^+] \cdot [OH^-] \cdot f^2 = K_e.$$

При проведении расчетов следует различать действительную (или истинную), обозначаемую обычно буквой c , и эффективную (или активную) концентрацию, обозначаемую буквой a . Обе концентрации имеют размерность моль/л и связь между ними осуществляется посредством коэффициента активности

$$a_i = f_i \cdot c_i.$$

Коэффициент активности характеризует степень отклонения системы от идеальной из-за электростатических взаимодействий ионов, участвующих в реакции, с посторонними (или собственными, если их концентрация очень высока) ионами. В идеальной системе (в разбавленных растворах сильных электролитов, когда $c < 10^{-4}$) $a_i = c$ и коэффициент активности равен единице.

Это означает, что электростатическое взаимодействие отсутствует.

В растворах с большей концентрацией $f_i < 1$ и $a_i < c_i$. Величина коэффициента активности, а значит и активности, зависит от заряда и ионной силы, создаваемой всеми ионами в растворе. Ионная сила μ равна полусумме произведения концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2,$$

где C_i – концентрация (в молях на литр); z_i – заряд иона.

В растворах слабых электролитов $\mu = 0$. Зная μ , можно рассчитать коэффициент активности по формулам Дебая–Хюккеля:

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

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

Но чаще всего для определения коэффициента активности f_i пользуются справочными таблицами (см. приложение). Зная коэффициент активности, можно оценить активность иона или электролита в растворе. Для облегчения расчетов можно пользоваться следующими допущениями.

1. Коэффициенты активности ионов одинакового заряда независимо от радиуса иона примерно равны. Поэтому в справочниках часто приводятся усредненные величины коэффициентов активности для одно-, двух-, трех- и четырехзарядных ионов.
2. Коэффициенты активности нейтральных частиц в разбавленных растворах электролитов принимают равными единице.
3. Очень разбавленные или насыщенные растворы малорастворимого электролита можно считать идеальными.

ПРИМЕР 1. Рассчитайте активность иона натрия и сульфат-иона в растворе, в одном литре которого содержится 0,005 моль Na_2SO_4 и 0,02 моль CH_3COOH .

Решение: Записываем процесс ионизации сильного электролита:



и определяем концентрацию каждого иона:

$$C_{\text{Na}^+} = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ моль/л}; C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,005 \text{ моль/л}.$$

Ионизацией молекул CH_3COOH пренебрегаем, так как CH_3COOH является слабым электролитом и не участвует в создании ионной силы. Рассчитываем ионную силу раствора:

$$\mu = 0,5 (0,01 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot 2^2) = 0,015.$$

По табл. 1 приложения определяем приближенные значения $f_{Na^+} f_{SO_4^{2-}}$ и вычисляем активности ионов:

$$a_{Na^+} = f_{Na^+} \cdot c_{Na^+} = 0,89 \cdot 0,01 = 0,0089 = 8,9 \cdot 10^{-3};$$

$$a_{SO_4^{2-}} = f_{SO_4^{2-}} \cdot c_{SO_4^{2-}} = 0,63 \cdot 0,005 = 0,00315 = 3,15 \cdot 10^{-3}.$$

ПРИМЕР 2. Рассчитайте коэффициент активности для 0,1 М раствора гидроксида натрия и сравните его с экспериментально найденной величиной 0,764.

Решение: Рассчитаем ионную силу раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_{Na^+} z_{Na^+}^2 + c_{OH^-} z_{OH^-}^2) = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1;$$

По формуле Дебая–Хюккеля находим f_{\pm} :

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5 z_{Na^+} z_{OH^-} \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \frac{0,5 \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,120; f = \pm 0,757$$

Как видно, в данном случае рассчитанное и экспериментально найденное значения коэффициента активности близки; различие составляет 0,8 %.

Часто при расчетах сложных равновесий коэффициенты активности принимают равными единице. В этих случаях рассчитанные величины коэффициентов активности могут быть далекими от истинных; влияние химических факторов гораздо больше, чем электростатических сил, поэтому пренебрежение последними при расчетах сложных равновесий не вносит ощутимой погрешности в результаты.

ЗАДАНИЯ

1. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,01 М растворе хлорида калия.
2. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,005 М растворе нитрата бария.
3. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,002 М растворе сульфата цинка.
4. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, в 1 л которого содержится 0,005 моль нитрата меди и 0,001 моль сульфата алюминия.
5. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,02 М растворе соляной кислоты.

6. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,003 М растворе хлорида бария.

7. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,002 М растворе сульфата алюминия.

8. Вычислить активность магния и железа ионов в растворе, в 1 л которого содержится 0,001 моль сульфата магния и 0,0005 моль нитрата алюминия.

9. Вычислить коэффициент активности и активность ионов в 0,005 М растворе хлорида цинка.

10. Вычислить активность ионов в растворе, в 1 л которого содержится 0,001 моль сульфата калия-аммония.

11. Вычислить активность ионов водорода в растворе, в 1 л которого содержится 0,1 моль уксусной кислоты и 0,2 моль ацетата натрия.

12. Вычислить ионную силу и активность магния в растворе, в 1 л которого содержится 0,01 моль сульфата магния и 0,01 моль хлорида магния.

13. Вычислить приблизительное значение активности ионов калия, сульфата в 0,01М растворе сульфата калия.

14. Вычислить приблизительное значение активности ионов водорода в 0,0005 М растворе серной кислоты, содержащем, кроме того, 0,0005 моль/л соляной кислоты. Считать, что серная кислота полностью диссоциирует по обеим ступеням.

15. Вычислить ионную силу и активность магния в растворе, в 1 л которого содержится 0,01 моль/л нитрата кальция и 0,01 М хлорида кальция.

16. Вычислить ионную силу и активность ионов водорода в 0,005 н растворе соляной кислоты, содержащем, кроме того, 0,15 моль/л хлорида натрия.

17. Вычислить ионную силу и активность в 1 % (по массе) хлорида бария. Плотность раствора принять равной 1.

§2. РАСЧЕТ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ МАСС

В основе объемного анализа лежит закон эквивалентов, согласно которому вещества реагируют друг с другом в строго определенных (эквивалентных) соотношениях.

Химический эквивалент – реальная или условная частица вещества в кислотно-основной реакции химически равноценна одному иону H^+ , а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Реальная частица – ион, атом или молекула, условная частица – определенная часть (половина, треть и т.д.) иона, атома или молекулы.

В общем случае эквивалент любого вещества X обозначают следующим образом: $\left[\frac{1}{Z^*}(X) \right]$, где Z^* – число эквивалентности.

Число эквивалентности Z^* – число ионов H^+ в кислотно-основной реакции или число электронов в окислительно-восстановительной реакции, которое химически равноценно одной частице вещества X.

Фактор эквивалентности $1/Z^*$ – число, которое показывает, какая доля реальной частицы X эквивалентна одному иону H^+ в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

Химическое количество эквивалента вещества X – $n \left[\frac{1}{Z^*}(X) \right]$ – величина, численно равная отношению массы вещества X к молярной массе его эквивалента. Единица измерения – моль.

Расчет эквивалентов при использовании различных методов объемного анализа производится на основании конкретных химических реакций.

Так, в случае **метода нейтрализации** число эквивалентов рассчитывается по числу H^+ или OH^- -ионов, вступающих во взаимодействие.



$$(NaOH) Z^* = 1; f = 1/1 = 1;$$

$$(H_2CO_3) Z^* = 1; f = 1/1 = 1;$$

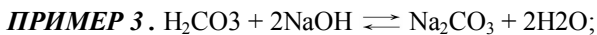
$$M_{\text{экв}H_2CO_3} = \frac{M_{H_2CO_3}}{1} = M_{H_2CO_3}; \quad M_{\text{экв}NaOH} = M_{NaOH}.$$



$$(NaOH) Z^* = 1; f = 1/1 = 1;$$

$$NaHCO_3 Z^* = 1; f = 1/1 = 1;$$

$$M_{\text{экв}NaHCO_3} = M_{NaHCO_3}; \quad M_{\text{экв}NaOH} = M_{NaOH}.$$

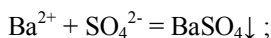
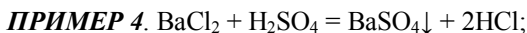


$$(\text{H}_2\text{CO}_3) Z^* = 2; f = 1/2;$$

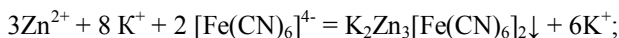
$$(\text{NaOH}) Z^* = 1; f = 1/1 = 1;$$

$$M_{\text{эH}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{2}; M_{\text{эNaOH}} = M_{\text{NaOH}}.$$

Если применяют **метод осаждения**, молекулярную массу делят на число зарядов иона, участвующего в образовании осадка, и получают массу, эквивалентную ($M_{\text{э}}$).



$$M_{\text{эBaCl}_2} = \frac{M_{\text{BaCl}_2}}{2}; M_{\text{эH}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2}.$$

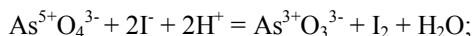


$$M_{\text{эZnCl}_2} = \frac{M_{\text{ZnCl}_2}}{2};$$

$$M_{\text{эK}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = \frac{M_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]}}{3};$$

$$M_{\text{эK}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2}}{6}.$$

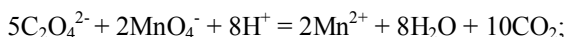
В случае **методов окисления-восстановления** величина эквивалента окислителя равна молекулярной (ионной) массе окислителя, деленной на число приобретенных электронов. Эквивалент восстановителя равен молекулярной (ионной) массе восстановителя, деленной на число отданных электронов.



$$M_{\text{э}Na_3AsO_4} = \frac{M_{Na_3AsO_4}}{5-3} = \frac{M_{Na_3AsO_4}}{2}; M_{\text{э}KJ} = \frac{M_{KJ}}{1}.$$

В косвенных определениях эквивалент определяемого вещества равен эквиваленту титруемого заместителя.

ПРИМЕР 7. Для определения кальция методом перманганатометрии кальций осаждают в виде CaC_2O_4 . Осадок отделяют от раствора, растворяют в соляной кислоте и титруют выделившуюся щавелевую кислоту перманганатом калия в кислой среде:



$$M_{\text{э}H_2C_2O_4} = \frac{M_{H_2C_2O_4}}{2}.$$

Так как в осадке количество эквивалентов кальция равно количеству эквивалентов щавелевой кислоты, то

$$M_{\text{э}Ca^{2+}} = \frac{A_{Ca^{2+}}}{2}.$$

ЗАДАНИЯ

МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

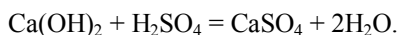
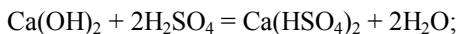
1. Чему равны эквивалентные массы в реакциях полной нейтрализации следующих веществ: $NaOH$, H_2SO_4 ?
2. Чему равны эквивалентные массы в реакциях полной нейтрализации следующих веществ: Na_2CO_3 , HCl ?
3. Чему равны эквивалентные массы в реакциях полной нейтрализации следующих веществ: K_2CO_3 , H_3PO_4 ?
4. Чему равны эквивалентные массы в реакциях полной нейтрализации следующих веществ: $NaHSO_4$, HNO_3 ?
5. Сколько миллиграмм-эквивалентов вещества содержится в 0,1122 г едкого калия?
6. Сколько миллиграммов эквивалентов вещества содержится в 0,2533 г хромата бария?
7. Сколько миллиграммов эквивалентов вещества содержится в 0,2689 г двухлористой меди?
8. Сколько миллиграмм-эквивалентов серной кислоты нейтрализуют 4,00 г едкого натра?

9. Вычислить эквивалентную массу соды (Na_2CO_3) в реакции нейтрализации до гидрокарбоната; до угольной кислоты?

10. Чему равна эквивалентная масса фосфорной кислоты при ее нейтрализации до дигидрофосфата натрия; гидрофосфата; фосфата натрия?

11. Вычислить эквивалентную массу гидросульфата калия; карбоната лития.

12. Рассчитать эквивалентную массу гидрата окиси кальция по уравнениям реакции:



13. Вычислить эквивалентную массу сульфата алюминия, образовавшегося в результате взаимодействия серной кислоты с гидроксидом алюминия.

14. Рассчитать эквивалентную массу азота и аммиака в реакции нейтрализации гидроокиси аммония соляной кислоты.

15. Рассчитать эквивалентную массу в реакции нейтрализации сернокислого хрома ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$); хлорида висмута (BiCl_3).

§3. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ

Способ выражения концентрации в объемном анализе зависит от назначения раствора и характера компонентов, образующих раствор.

Концентрация растворов неорганических веществ в воде, которые используются в качестве рабочих для титрования, выражается в грамм-эквивалентах на 1 л раствора (молярная концентрация эквивалента, н.), в молях на 1 л раствора (молярные растворы, М), в молях на 1 кг растворителя (моляльные растворы, C_m), через титр рабочего раствора (T_{HCl}) и титр рабочего раствора по определяемому веществу ($T_{\text{HCl}/\text{NaOH}}$). Концентрация растворов, использующихся для вспомогательных операций (создания определенной среды, сдвига равновесия реакции в нужную сторону, подавления гидролиза и пр.), выражается в граммах на 100 г или 100 мл раствора (процентные растворы – массовая или объемная доля растворенного вещества). Концентрацию растворов двух неограниченно смешивающихся компонентов выражают в мольных долях.

Концентрация, выраженная в процентах, показывает, какое весовое (объемное) количество вещества содержится в 100 г раствора.

Массовая доля растворенного вещества (ω) выражается в долях единицы, процентах (%), миллионных долях (млн^{-1}). Массовая доля численно равна отношению массы растворенного вещества m_1 к общей массе раствора:

$$\omega(X) = \frac{m_1(X)}{m(p - pa)} \cdot 100\%.$$

Объемная доля растворенного вещества (φ) выражается в долях единицы, процентах (%) и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества V_1 к общему объему раствора V :

$$\varphi(X) = \frac{V_1(X)}{V} \cdot 100\%.$$

ПРИМЕР 1. Вычислить концентрацию раствора хлорида натрия, приготовленного растворением 12,8 г соли в 250 мл воды.

Решение. $m_1 = 12,8$ г $m = 250 + 12,8 = 262,8$ г;

$$\omega(X) = \frac{12,8}{262,8} \cdot 100\% = 4,87\%.$$

Для перехода от массы к его объему используют зависимость $m = V \rho$.

Тогда

$$\omega(X) = \frac{m}{V \cdot \rho} \cdot 100.$$

Концентрация, выраженная в молях, показывает, какое количество молей вещества растворено в 1 л раствора, и называется **молярной концентрацией вещества $C(X)$, (C_M)**:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} \cdot 1000.$$

ПРИМЕР 2. В 300 мл раствора содержится 40 г сульфата натрия. Определите молярную концентрацию раствора.

Решение. I способ

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}.$$

Найдем количество соли:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{40}{142} = 0,28 \text{ моль},$$

Рассчитаем молярную концентрацию раствора:
в 300 г раствора – 0,28 моль вещества,
в 1000 г раствора – x моль вещества.

Решив пропорцию, получим $x = 0,93$ моль.

$$C_M = 0,93 \text{ моль/л.}$$

Решение. II способ

Молярную концентрацию раствора также можно рассчитать по формуле, подставив соответствующие значения:

$$C_M = \frac{40 \cdot 1000}{142 \cdot 300} = 0,93 \text{ моль/л.}$$

Концентрация раствора, выраженная через **моляльность** (C_m), рассчитывается по аналогичной формуле, только вместо объема раствора берется масса растворителя (1 кг):

$$C_m = \frac{n(X)}{m(p - \text{ля})}.$$

Разница между молярностью и моляльностью разбавленных растворов незначительна. Однако в тех случаях, когда измерения проводятся при различных температурах, рекомендуется концентрацию выражать в моляльностях, так как моляльность раствора не изменяется при изменении температуры.

Молярная концентрация эквивалента вещества (эквивалентная концентрация C_n) $C\left(\frac{1}{Z^*}(X)\right)$ показывает, какое количество грамм-эквивалентов вещества растворено в 1 л раствора:

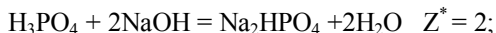
$$n\left(\frac{1}{Z^*}(X)\right) = \frac{m}{M_s}; \quad C\left(\frac{1}{Z^*}(X)\right) = \frac{n\left(\frac{1}{Z^*}(X)\right)}{V(p - pa)} \cdot 1000,$$

где M_s – масса эквивалентная:



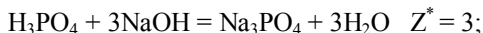
$$f = 1/1 = 1; M_3 = M = 98 \text{ г/моль.}$$

Грамм-эквивалент H_3PO_4 в данном случае равен значению молярной массы вещества, выраженной в граммах (1 моль).



$$f = 1/2; M_3 = M/2 = 49 \text{ г/моль.}$$

Грамм-эквивалент H_3PO_4 здесь равен половине значения молярной массы вещества (1/2 моль).



$$f = 1/3; M_3 = M/3 = 32,7 \text{ г/моль.}$$

Грамм-эквивалент H_3PO_4 в этом случае равен 1/3 значения молярной массы вещества (1/3 моль).

ПРИМЕР 3. Рассчитать эквивалентную концентрацию раствора гидроксида калия, приготовленного растворением 11,2 г препарата в 200 мл воды. Плотность полученного раствора равна 1,04 г/мл.

Решение. I способ

Эквивалентная масса KOH в реакциях нейтрализации равна его молекулярной массе. Поэтому концентрацию раствора можно рассчитать по формуле

$$C_{\text{н}} = \frac{11,2 \cdot 1,04 \cdot 1000}{56 \cdot 211,2} = 0,985 \text{ н,}$$

где масса раствора равна $200 + 11,2 = 211,2$ г.

Решение. II способ

Рассчитаем массу полученного раствора:

$$m = m(\text{KOH}) + m(\text{H}_2\text{O}); m = (200 + 11,2) = 211,2 \text{ г.}$$

Объем полученного раствора составляет

$$V = m/\rho; V = 211,2/1,04 = 203 \text{ (мл)} = 0,203 \text{ (л).}$$

Определяем количество гидроксида калия, растворенного в воде. Эквивалентная масса NaOH в реакциях нейтрализации равна молекулярной массе. Поэтому $Z^* = 1; f = 1/1 = 1$.

$$n(\text{KOH}) = m(\text{KOH})/M(\text{KOH}); n(\text{KOH}) = 11,2/56 = 0,2 \text{ моль.}$$

Эквивалентная концентрация раствора гидроксида калия равна

$$C_n = n(\text{KOH})/V; C_n = 0,2/0,203 = 0,985 \text{ н}$$

ПРИМЕР 4. Рассчитать эквивалентную концентрацию раствора перманганата калия, приготовленного растворением 18 г препарата, предназначенного для титрования в кислой среде, в 250 мл воды.

Решение. В кислой среде ион марганца восстанавливается из семи – до двухзарядного, т.е. в реакции окисления-восстановления участвуют 5 электронов. Поэтому $Z^* = 5$; $f = 1/5$

$$M_z = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г}; C_n = \frac{18 \cdot 1000}{31,61 \cdot 268} = 2,12 \text{ н}$$

Концентрация, выраженная через титр, показывает, какое количество растворенного вещества в граммах содержится в 1 мл рабочего раствора. Титр рассчитывается по формуле

$$T = \frac{C_n \cdot M_z}{1000}$$

ПРИМЕР 5. Рассчитайте титр 0,08 н раствора соляной кислоты.

Решение. Эквивалентная масса соляной кислоты равна молекулярной массе HCl, поэтому

$$T_{\text{HCl}} = \frac{0,08 \cdot 36,47}{1000} = 0,002918 \text{ г/мл}$$

Титр по определяемому веществу показывает, какое количество определяемого вещества (в граммах) эквивалентно одному миллилитру рабочего раствора данной концентрации:

$$T_{\text{р-ра.опред.в-ва}} = \frac{C_{\text{н.раб.р-ра}} \cdot M_{\text{з.опред.в-ва}}}{1000}$$

ПРИМЕР 6. Рассчитать титр 0,1 н раствора едкого натрия по уксусной кислоте.

Решение. $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ г}$ $Z^* = 1$; $f = 1/1 = 1$; $M_z = M$

$$T_{\text{NaOH/CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,1 \cdot 60,05}{1000} = 0,006005 \text{ г/мл}$$

Молярная доля растворенного вещества (χ) – выражается в долях единицы или процентах (%) и численно равна отношению химического количества растворенного вещества n_1 к суммарному числу моль всех компонентов раствора $\sum n_i$:

$$\chi(X) = \frac{n_i(X)}{\sum n_i} \cdot 100\%.$$

Число молей каждого компонента равно $n_i = \frac{m_i}{M_i}$,

где m_i – масса компонентов; M_i – молекулярная масса.

$$\chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_i = 1.$$

ПРИМЕР 7. К 200 мл воды добавлено 350 мл этилового спирта. Рассчитать количество мольных долей каждого компонента смеси.

Решение. Мольная доля воды

$$\chi_1 = \frac{\frac{200}{18}}{\frac{200}{18} + \frac{350}{46}} = \frac{11,8}{11,8 + 7,6} = 0,61.$$

Мольная доля спирта

$$\chi_2 = \frac{\frac{350}{46}}{\frac{200}{18} + \frac{350}{46}} = \frac{7,6}{11,8 + 7,6} = 0,39;$$

$$\chi_1 + \chi_2 = 0,61 + 0,39 = 1.$$

3.1 ПЕРЕВОД ЗНАЧЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ИЗ ОДНИХ ЕДИНИЦ В ДРУГИЕ

Если концентрация выражена в весовых процентах ω (%), то для перехода к концентрации, выраженной через молярную концентрацию эквивалентов, можно использовать формулу

$$C_n = \frac{\rho \cdot \omega \cdot 1000}{100 \cdot M_s} z \cdot \text{э.кв. / л.}$$

ПРИМЕР 8. Рассчитать молярную концентрацию эквивалентов 12 %-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,085$).

Решение. Масса, эквивалентная серной кислоте, равна 49, так как $Z^* = 2$; $f = 1/2$.

Масса раствора равна $m = V \cdot \rho$; $m = 1000 \cdot 1,085 = 1085$ г.

Рассчитаем, сколько г H_2SO_4 содержится в 1085 г раствора:

12 г H_2SO_4 содержится в 100 г раствора;

x г H_2SO_4 содержится в 1085 г раствора.

$$x = \frac{12 \cdot 1085}{100} = 130,2 \text{ г}; \quad C_n = \frac{130,2}{49} = 2,65 \text{ г} \cdot \text{эkv} / \text{л}.$$

Молярную концентрацию эквивалентов можно рассчитать по формуле

$$C_n = \frac{1,085 \cdot 12 \cdot 1000}{100 \cdot 49} = 2,65 \text{ г} \cdot \text{эkv} / \text{л}.$$

Для перехода от процентной концентрации к молярной используют аналогичную формулу, в которую вместо эквивалентной массы подставляют молекулярную массу растворенного вещества.

ПРИМЕР 9. Рассчитать молярность 13,7 %-ного раствора углекислого натрия, плотность которого 1,145.

Решение. Масса раствора равна

$$m = V \cdot \rho; \quad m = 1000 \cdot 1,145 = 1145 \text{ г}.$$

Рассчитаем, сколько г $NaHCO_3$ содержится в 1145 г раствора:

13,7 г $NaHCO_3$ содержится в 100 г раствора;

x г $NaHCO_3$ содержится в 1145 г раствора.

$$x = \frac{13,7 \cdot 1145}{100} = 156,9 \text{ г} \quad C_M = \frac{156,9}{106} = 1,48 \text{ моль} / \text{л}.$$

Молярную концентрацию можно рассчитать по формуле, подставив соответствующие значения:

$$C_M = \frac{1,145 \cdot 13,7 \cdot 1000}{100 \cdot 106} = 1,48 \text{ моль} / \text{л}.$$

Для вычисления молярности раствора, содержащего ω вещества, используем формулу

$$C_M = \frac{\omega \cdot 1000}{(100 - \omega) \cdot M} \text{ моль} / 1000 \text{ г} \cdot \text{растворителя}.$$

ПРИМЕР 10. Рассчитать моляльность 8 %-ного раствора азотной кислоты.

Решение. 8 г азотной кислоты находится в (100-8) г растворителя; x г азотной кислоты находится в 1000 г растворителя.

$$x = \frac{1000 \cdot 8}{100 - 8} = 86,96 \text{ г}.$$

Найдем количество моль азотной кислоты, растворенной в 1000 г растворителя:

$$n = 86,96/63,02 = 1,39 \text{ моль}; C_m = 1,39 \text{ моль/л}.$$

Моляльную концентрацию можно рассчитать по формуле, подставив соответствующие значения:

$$C_m = \frac{8 \cdot 1000}{(100 - 8) \cdot 63,02} = 1,39 \text{ моль/1000 г растворителя}.$$

Растворы готовят из навесок, если исходное вещество твердое, или методом разбавления, если вещество находится в виде раствора. Основная расчетная формула, применяющаяся при приготовлении растворов методом разбавления:

$$C_{n1} \cdot V_1 = C_{n2} \cdot V_2,$$

где C_{n1} и V_1 – молярная концентрация эквивалентов и объем исходного раствора; C_{n2} и V_2 – молярная концентрация эквивалентов и объем приготовленного раствора.

ПРИМЕР 11. Рассчитать, какое количество 2,0 н серной кислоты необходимо взять для приготовления 300 мл 0,07 н раствора.

Решение. $C_{n1} = 2,0$; $C_{n2} = 0,07$; $V_1 = x$; $V_2 = 300$;

$$2,0 \cdot x = 0,07 \cdot 300;$$

$$x = \frac{0,07 \cdot 300}{2,0} = 10,5 \text{ мл}.$$

Массу навески (в г) для приготовления определенного объема V раствора с заданной молярной концентрацией эквивалентов рассчитывают по формуле

$$g = \frac{C_N \cdot M_э \cdot V}{1000},$$

где C_N – нормальная концентрация рабочего раствора; $M_э$ – масса эквивалентная определяемого вещества; V – объем раствора определяемого вещества.

ЗАДАНИЯ

1. Чему равна молярная концентрация и молярная концентрация эквивалентов 0,05 %-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,032 \text{ г/см}^3$)?
2. Чему равна молярная концентрация эквивалентов 0,15 М раствора фосфорной кислоты?
3. Чему равна молярная концентрация эквивалентов, молярная и процентная концентрации раствора, содержащего 1,4 г гидроксида натрия в 196 мл воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$)?
4. Чему равна молярная концентрация эквивалентов, молярная и процентная концентрации раствора, содержащего 2 г хлорида натрия в 100 мл воды
5. Чему равна молярная концентрация эквивалентов, молярная и процентная концентрации раствора, содержащего 6 г хлорида кальция в 100 мл воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$).
6. Вычислить массовую процентную концентрацию раствора, полученную растворением 50 г вещества в 1,5 дм³ H₂O.
7. Вычислить молярную концентрацию эквивалентов, молярную концентрацию раствора H₂SO₄, в 20 см³ которого содержится 1,74 г растворенного вещества.
8. Вычислить молярную концентрацию эквивалентов 10 %-ного раствора HNO₃ ($\rho = 1,056 \text{ г/см}^3$).
9. Вычислить молярную и процентную концентрации хлорида натрия, приготовленного растворением 12,8 г соли в 250 мл H₂O.
10. Вычислить молярную и процентную концентрации раствора, приготовленного растворением 18,5 г BaCl₂ · 2H₂O в 200 мл H₂O .
11. Рассчитать процентную и молярную концентрации, молярную концентрацию эквивалентов раствора едкого натра, приготовленного растворением 32,2 г препарата в 250 мл H₂O.
12. Рассчитать молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов 13,7 %-ного раствора Na₂CO₃ ($\rho = 1,145 \text{ г/см}^3$).
13. Сколько граммов Na₂SO₄ необходимо взять, чтобы приготовить 500 мл 0,1 М раствора?
14. Сколько граммов H₂SO₄ содержится в 10 мл 0,05 н раствора?
15. Чему равна молярная концентрация эквивалентов и молярная концентрация 40 %-ного раствора CaCl₂ (плотность 1,396 г/см³)?

16. Вычислить молярную концентрацию 10%-ного раствора NH_3 ($\rho = 0,958 \text{ г/см}^3$).

17. Сколько граммов NaCl содержится в 15 мл раствора, имеющего молярную концентрацию эквивалентов, равную 0,1?

18. Рассчитать процентную и молярную концентрации, молярную концентрацию эквивалентов едкого натра в растворе, содержащем 0,02 г щелочи в 98 мл H_2O ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$).

19. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 5 л раствора, если на титрование 25,0 мл этого раствора израсходовано 22,5 мл 0,095 н раствора KOH .

20. Рассчитать молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов 8 %-ного раствора HNO_3 .

21. В 400 мл раствора содержится 1,2602 г азотной кислоты. Определить молярность и молярную концентрацию эквивалентов в растворе.

22. Сколько граммов аммиака содержится в 250 мл 0,02 н раствора?

23. Сколько миллиграммов серной кислоты содержится в 2,0 мл 0,1 М раствора ее?

24. Какова процентная концентрация 6,0 н раствора соляной кислоты, если его плотность $1,108 \text{ г/см}^3$?

25. Сколько миллилитров 8,00 н серной кислоты требуется для приготовления 1 л 5,0 н раствора?

26. Какова процентная концентрация 2,0 н раствора едкого натра, если плотность его $1,073 \text{ г/см}^3$?

27. Рассчитать количество миллилитров 70 %-ной уксусной кислоты, необходимое для приготовления 0,02 н раствора?

28. Какое количество 0,1 н раствора можно приготовить из 250 мл 40 %-ной хлорной кислоты (HClO_4), плотность которой $1,30 \text{ г/см}^3$?

29. К 250 мл 0,6 М раствора сульфата магния добавили 100 мл 0,2 М раствора хлорида калия. Определить концентрацию каждого из веществ в полученном растворе.

30. К 500 мл 0,50 н раствора нитрата натрия добавили 200 мл 1,00 н раствора хлорида бария. Какая концентрация каждого вещества в растворе?

31. Какой объем 15 н раствора азотной кислоты необходимо взять, чтобы получить 2 л 5 н раствора?

32. Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора карбоната калия, приготовленного растворением $1,3800 \text{ г K}_2\text{CO}_3$ в 250 мл воды.

33. Смешали 250 мл 0,100 н и 100 мл 0,0500 н раствора едкого натра. Рассчитать молярную концентрацию эквивалентов и титр полученного раствора по серной кислоте.

34. Рассчитать массу азотной кислоты, содержащуюся в 500 мл раствора, если титр его равен 0,0063 г/мл.

ЗАДАНИЯ

ТИТР

1. Какова молярность и молярная концентрация эквивалентов щавелевой кислоты, если титр ее равен 0,0045 г/мл?

2. Рассчитать молярную концентрацию эквивалентов раствора уксусной кислоты, если ее титр по едкому кали равен 0,0028 г/мл.

3. Рассчитать титр 0,2500 н раствора бензойной кислоты.

4. Определить титры хлорной кислоты по аммиаку и едкому кали, если раствор ее приготовлен из навески 0,201 г, растворенной в мерной колбе на 500 мл.

5. Сколько граммов уксусной кислоты содержится в 30,5 мл и 8,5 мл раствора, титр которого равен 0,00368 г/мл?

6. Рассчитать титр азотной кислоты по окиси кальция, если титр ее по растворенному веществу равен 0,00126 г/мл.

7. Рассчитать молярную концентрацию эквивалентов раствора циановой кислоты, если титр ее равен 0,01075 г/мл.

8. На титрование 21,5 мл раствора серной кислоты израсходовано 20 мл 0,1 н NaOH. Рассчитайте титр и молярную концентрацию эквивалентов раствора серной кислоты.

9. Рассчитать титр 0,25 н раствора бензойной кислоты.

10. Рассчитать массу серной кислоты, содержащуюся в 300 мл раствора, если титр его равен 0,0042 г/мл.

11. Рассчитать титр 0,08 М раствора серной кислоты.

12. Рассчитайте молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов, если известно, что $T_{H_2SO_4} = 0,0047$ г/мл.

13. Рассчитать титр йодноватой кислоты по аммиаку, если титр ее по растворенному веществу равен 0,00352 г/мл.

14. Рассчитать титр раствора хлорида натрия в 0,5 М растворе.

15. Рассчитать массу азотной кислоты, содержащейся в 500 мл раствора, если титр его равен 0,0063 г/мл.

16. Рассчитать массу серной кислоты, содержащейся в 300 мл раствора, если титр его равен 0,0042 г/мл.

17. Рассчитать массу HNO_3 , содержащуюся в 500 мл раствора, если $T = 0,0063$ г/мл.

18. Рассчитать C_m , C_N раствора $H_2C_2O_4$, если титр равен 0,0045 г/мл.

19. Найти молярную концентрацию эквивалентов раствора HCl, если титр его равен 0,003592 г/мл.

20. Чему равна молярная концентрация эквивалентов и титр раствора HNO_3 , если на титрование 20,0 мл его израсходовано 15 мл 0,12 н раствора NaOH ?

21. При стандартизации раствора соляной кислоты на титрование 0,09535 г тетрабората натрия ($M_s = 190,7$) израсходовано 35,0 мл этого раствора. Рассчитайте титр и молярную концентрацию эквивалентов HCl .

§4. РАСЧЕТ ЗНАЧЕНИЙ pH В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для сильной кислоты

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

для сильного основания

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH};$$

для слабой кислоты

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_k - \frac{1}{2} \lg C_k;$$

для слабого основания

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_o + \frac{1}{2} \lg C_o;$$

для буферной смеси (кислой)

$$\text{pH} = \text{pK}_k - \lg C_k / C_c;$$

для буферной смеси (щелочной)

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_o + \lg C_o / C_c;$$

для соли сильного основания и слабой кислоты

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_k + \frac{1}{2} \lg C_c;$$

для соли слабого основания и сильной кислоты

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_c;$$

для соли слабого основания и слабой кислоты

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_o - \frac{1}{2} \lg C_c;$$

для смеси двух слабых кислот, если $K_1 \approx K_2$ и $C_1 \approx C_2$,

$$pH = -\lg \sqrt{(K_1 + K_2) \cdot C};$$

для смеси двух слабых кислот, если $K_1 > K_2$ и $C_1 > C_2$,

$$pH = -\lg \sqrt{(K_1) \cdot C_1}.$$

4.1 СИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

ПРИМЕР 1. Рассчитать a_{H^+} и p_aH , pH 0,01 н, раствора соляной кислоты.

Решение. $a_{H^+} = [H^+] \cdot f_{H^+}$; $p_aH = -\lg[H^+] \cdot f_{H^+}$

Ионная сила μ 0,01 н раствора соляной кислоты равна

$$\mu = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01 = 10^{-2}.$$

Поэтому коэффициент активности можно рассчитать по расширенному уравнению Дебая–Хюккеля или найти в соответствующей справочной литературе.

$$\text{Для } \mu = 0,01; f_{a_{H^+}} = 0,89; a_{H^+} = 0,89 \cdot 0,01 = 0,0089;$$

$$p_aH = -\lg 0,0089 = 2,05.$$

Если рассчитать значение pH без учета коэффициента активности, получаем $pH = -\lg 10^{-2} = 2$; Разница составляет $\frac{0,05}{2,05} \cdot 100 = 2,44\%$.

ПРИМЕР 2. Рассчитать pH в 0,02 М растворе NaOH .

Решение: $NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$

$$[OH^-] = C_{NaOH} = 0,02 = 2 \cdot 10^{-2};$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = 1,7;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1,7 = 12,3.$$

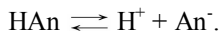
ЗАДАНИЯ

1. Вычислите pH , p_aH 0,1 % раствора NaOH.
2. Рассчитайте pH , p_aH 0,5 % раствора H_2SO_4 .
3. Вычислите pH , p_aH 0,05 н $Ba(OH)_2$.

4. Рассчитайте рОН и рН, р_аН едкого натра, если 250 мл раствора содержит 3,6 г NaOH.
5. Рассчитайте рН, р_аН 0,12 % раствора H₂SO₄ (ρ = 1,085 г/см³).
6. Вычислите рН, р_аН 0,02 н раствора соляной кислоты.
7. Вычислите рН, р_аН раствора, если в 150 мл его содержится 1,47 г H₂SO₄.
8. Вычислите рН, р_аН 0,03 н раствора гидроокиси калия.
9. Рассчитайте рН, р_аН раствора, полученного растворением 0,7875 г HNO₃ в 250 мл H₂O.
10. Рассчитайте рН, р_аН 0,05 % раствора едкого натра.
11. Вычислите рН, р_аН 0,05 н раствора серной кислоты.
12. Вычислите рН HCl с учетом коэффициента активности, если в 700 мл раствора содержится 9,15 г HCl.
13. Рассчитайте рН, р_аН 0,2 % раствора серной кислоты.
14. Вычислите рН, р_аН едкого кали, если в 200 мл раствора содержится 4 г его.
15. Рассчитайте рН, р_аН растворов, если к 10 мл 0,15 н раствора HCl прибавлено 8, 12, 20 мл 0,1 н раствора NaOH.
16. Вычислите рН 0,1 н раствора HCl (с учетом коэффициента активности).
17. Вычислите рН, р_аН раствора, если в 150 мл его содержится 1,47 г H₂SO₄.
18. Вычислите рН, р_аН 0,01 н раствора хромовой кислоты.
19. Вычислите рОН раствора, в 200 мл которого содержится 2,8 г едкого натра и 1,74 г K₂SO₄ (с учетом коэффициента активности).

4.2 СЛАБЫЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

В водном растворе слабая кислота диссоциирует согласно уравнению



Применим закон действующих масс:

$$K_{\text{HAn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}, \text{ так как } [\text{H}^+] = [\text{An}^-], \text{ то } \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HAn}]} = K_{\text{HAn}}$$

или

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HAn}}[\text{HAn}]} \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\sqrt{K_{\text{HAn}}[\text{HAn}]};$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{K}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{K}}.$$

Аналогично выводится уравнение для расчета $[\text{OH}^-]$ в слабых основаниях:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{KtOH}} [\text{KtOH}]};$$

$$\text{p}[\text{OH}^-] = -\lg \sqrt{K_{\text{KtOH}} [\text{KtOH}]} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}};$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}[\text{OH}^-];$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{о}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{о}}.$$

ПРИМЕР 3. Рассчитать pH в 0,1 М растворе уксусной кислоты.

Решение. $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

Уксусная кислота – слабый электролит, $K_{\text{д}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HAn}} [\text{HAn}]};$$

$$[\text{H}^+] = 1,32 \cdot 10^{-3};$$

$$\text{pH} = -\lg 1,32 \cdot 10^{-3} = 3,88.$$

ПРИМЕР 4. Рассчитать pH в 0,02 М растворе NH_4OH .

Решение. NH_4OH – слабый электролит, $K_{\text{д}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

В формулу подставляем значения и получаем

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{KtOH}} [\text{KtOH}]} = 1,88 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{p}[\text{OH}^-] = 3,7;$$

$$\text{pH} = 14 - 3,7 = 10,3.$$

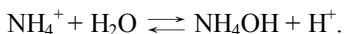
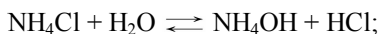
ЗАДАНИЯ

1. Рассчитайте pH 0,5 %-ного раствора HCOOH ($K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$).
2. Вычислите pH раствора, в литре которого находится 2,3 г NH_3 ($K_{\text{д}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).
3. Вычислите pH раствора, 200 мл которого содержит 0,45 г азотистой кислоты ($K_{\text{д}} = 5,1 \cdot 10^{-4}$).
4. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов в растворе NH_4OH , если $\text{pH} = 10,8$ ($K_{\text{д}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

5. Вычислите рН 0,02 н раствора дихлоруксусной кислоты ($K_d = 5 \cdot 10^{-2}$).
6. Определить концентрацию раствора уксусной кислоты, значение рН = 4,7 ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$).
7. Рассчитайте рН 0,1 н раствора азотистой кислоты ($K_d = 5,1 \cdot 10^{-4}$).
8. Рассчитайте рН 0,3 н раствора пиперидина ($K_d = 1,3 \cdot 10^{-3}$).
9. Рассчитайте рН раствора столового уксуса (9%-ного раствор уксусной кислоты) ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$).
10. Вычислите рН 0,215 н раствора уксусной кислоты ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$).
11. Вычислите рН и рОН 0,05 н и 0,0005 н раствора NH_4OH ($K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$).
12. Определить рН 0,015 н раствора валериановой кислоты ($K_d = 1,4 \cdot 10^{-5}$).
13. Определить рН 0,2 %-ного раствора NH_2OH ($K_d = 1,4 \cdot 10^{-5}$).
14. Чему равно значение рН 0,2 %-ного раствора $HCOOH$ ($K_{к-ты} = 1,8 \cdot 10^{-4}$)?
15. Вычислить рОН и рН раствора NH_4OH с концентрацией 0,001 М ($K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$).

4.3 ГИДРОЛИЗ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

Помимо кислот и оснований, растворы которых отличаются соответственно кислой и щелочной реакцией, растворы многих солей также имеют кислую или щелочную реакцию. Водные (и неводные) растворы солей подвергаются гидролизу. Кислая среда характерна для растворов солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот (NH_4Cl):



Применим закон действующих масс:

$$K[H_2O] = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]}; \quad K[H_2O] = K_r.$$

Умножим и разделим левую часть уравнения на $[OH^-]$, получим

$$\frac{[NH_4OH][H^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4^+] \cdot [OH^-]} = K_r;$$

$$K_w = [H^+][OH^-]; K_r = \frac{K_w}{K_{осн}}$$

Из уравнения следует, что

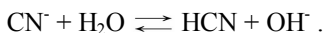
$$[NH_4^+] = [H^+],$$

тогда

$$\frac{K_w}{K_{осн}} = \frac{[H^+]^2}{[NH_4^+]}; [H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{соли}}{K_{д.осн}}} = \sqrt{K_2 \cdot C_{соли}};$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C_c.$$

Щелочная среда характерна для растворов солей, образованных катионами сильных оснований и анионами слабых кислот (KCN):



Аналогично выводится уравнение для расчета $[OH^-]$. В результате получим

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{соли}}{K_{д.кисл}}} = \sqrt{K_2 \cdot C_{соли}};$$

$$pOH = -\lg [OH^-];$$

$$pH = 14 - pOH;$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_k + \frac{1}{2} \lg C_c.$$

ЗАДАНИЯ

1. Вычислите pH 0,005 М раствора NH_4NO_3 .
2. Вычислите pH 0,082 %-ного раствора CH_3COONa .
3. Вычислите pH 0,5 %-ного раствора NH_4Cl .
4. Растворить pH раствора 0,03 н раствора соли K_3PO_4 .
5. Рассчитайте pH 0,1 н раствора $HCOONa$.
6. Вычислите pH 0,02 н раствора щавелевокислого натрия.
7. Вычислите pH 0,02 н раствора NH_4COOH .
8. Рассчитайте pH 0,2 н раствора $NaHCO_3$.
9. Вычислите pH 3 %-ного раствора $NaHS$.
10. Вычислите pH 0,06 н раствора $HCOOK$.
11. Определите pH 0,01 н раствора KCN.
12. Вычислите активность ионов H^+ и p_aH 0,05 н раствора NH_4Cl .

13. Рассчитайте pH 0,5 н Na₂HPO₄.
14. Вычислите pH 0,25 н KHCO₃.
15. Вычислите pH 0,3 н NaH₂PO₄.

4.4 БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Растворы, содержащие одновременно какую-либо слабую кислоту и ее соль и оказывающие буферное действие (способность поддерживать постоянное значение pH), называются кислыми буферными растворами (pH < 7).

Например:

ацетатный буфер (CH₃COOH + CH₃COONa) pH ≈ 5;

формиатный буфер (HCOOH + HCOONa) pH ≈ 2.

Растворы, содержащие одновременно какое-либо слабое основание и его соль и оказывающие буферное действие, называются основными буферными растворами (pH > 7).

Например:

аммиачно-аммонийный буфер (NH₄OH + NH₄Cl) pH ≈ 9.

В буферном растворе содержится слабая кислота HAn и ее соль MeAn. Запишем выражение для константы ионизации:

$$K_{HAn} = \frac{[H^+][An^-]}{[HAn]},$$

где HAn – слабая кислота. Она присутствует в растворе почти исключительно в виде неионизированных молекул, так как одноименные ионы (An⁻) практически полностью подавляют ее ионизацию, т. е. [HAn] = C_{HAn}.

С другой стороны, поскольку соль MeAn диссоциирована полностью, а кислота ионизирована очень слабо, почти все имеющиеся в растворе An⁻ – анионы получены в результате ионизации соли, причем каждая молекула соли дает один анион An⁻.

Отсюда следует, что [An⁻] ≈ C_{An⁻} ≈ C_{MeAn};

$$[H^+] = \frac{K_p \cdot C_{An}}{C_{MeAn}} = \frac{K_p \cdot C_{кисл}}{C_{соли}};$$

$$-\lg C_{\text{H}^+} = -\lg K_p - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}};$$

$$\text{pH} = \text{p}K_p - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Аналогично выводится уравнение для расчета pH в щелочном буферном растворе:

$$\text{pOH} = \text{p}K_p - \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}};$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_p + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}.$$

ПРИМЕР 5. Рассчитать pH раствора, полученного при титровании 100 мл 0,08 н раствора уксусной кислоты 15 мл 0,1 н раствора едкого натра.

Решение. При титровании до точки эквивалентности образуется буферная смесь, состоящая из неоттитрованной CH_3COOH и образовавшегося CH_3COONa .

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{100 \cdot 0,08 - 15 \cdot 0,1}{100 + 15} = 0,057 \text{ н};$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{15 \cdot 0,1}{100 + 15} = 0,013 \text{ н};$$

$$\text{pH} = \text{p}K - \lg \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}} = 4,76 - \lg \frac{0,057}{0,013} = 4,76 - \lg 4,4 = 4,76 - 0,647 = 4,11.$$

ЗАДАНИЯ

1. Буферная смесь образована из 50 см³ 0,1 н CH_3COOH и 20 см³ 0,2 н CH_3COONa . Вычислите pH.

2. Во сколько раз изменится концентрация кислоты, если к 100 см³ 0,05 н CH_3COOH прибавить 0,082 г безводного CH_3COONa ?

3. Вычислите pH раствора, полученного смешиванием 150 мл 0,08 н HCOOH и 180 мл 0,15 н HCOOK .

4. Раствор содержит 0,05 н NH_3 и 0,1 н NH_4Cl . Определить pH раствора. Как изменился pH раствора при прибавлении к 1 дм³ этого раствора 0,01 моль: а) NaOH ; б) HCl ?

5. Вычислите pH раствора, полученного смешиванием 50 см^3 $0,1 \text{ н}$ CH_3COOH с 30 см^3 $0,1 \text{ н}$ NaOH .
6. Сколько граммов твердого HCOONa нужно растворить в 100 мл $0,05 \text{ н}$ HCOOH , чтобы получить раствор с $\text{pH} = 4,0$?
7. Вычислите pH смеси (1:1) $0,05 \text{ н}$ раствора уксусной кислоты и $0,01 \text{ н}$ раствора уксуснокислого натрия.
8. Вычислите pH раствора, приготовленного смешиванием 50 мл $0,05 \text{ н}$ раствора NH_4OH и 60 мл $0,01 \text{ н}$ раствора HCl .
9. Какова должна быть концентрация KCN в $0,1 \text{ н}$ растворе HCN , чтобы pH был равен 7?
10. Вычислите pH растворов, полученных при смешивании $0,1 \text{ н}$ раствора гидроокиси аммония и $0,1 \text{ н}$ хлористого аммония в соотношении 1:4.
11. Вычислите pH раствора, полученного смешиванием 45 мл H_2O , 3 мл $0,2 \text{ н}$ раствора муравьиной кислоты и 5 мл $0,5 \text{ н}$ гидроокиси аммония.
12. К 15 мл $0,05 \text{ н}$ раствора уксусной кислоты добавили 20 мл $0,02 \text{ н}$ раствора едкого кали. Определить pH полученного раствора.
13. Определите pH раствора, полученного после смешивания 25 мл $0,1 \text{ н}$ раствора гидроокиси аммония и 15 мл $0,1 \text{ н}$ раствора HNO_3 .
14. К 150 мл H_2O добавили 12 мл $0,3 \text{ н}$ раствора муравьиной кислоты и 15 мл $0,1 \text{ н}$ раствора аммиака. Вычислите pH смеси.
15. К 200 мл $0,25 \text{ н}$ раствора гидроокиси аммония прибавлено $0,67 \text{ г}$ безводного хлорида аммония. Вычислите pH полученного раствора.
16. К 400 мл $0,1 \text{ н}$ раствора уксусной кислоты прибавили $3,28 \text{ г}$ безводного ацетата натрия. Определите pH полученного раствора.
17. К 100 мл $0,15 \text{ н}$ раствора NH_4OH добавили 50 мл $0,1 \text{ н}$ раствора HCl . Рассчитайте pH смеси.
18. В 50 мл $0,1 \text{ н}$ NH_4OH растворено $0,535 \text{ г}$ безводного NH_4Cl . Чему равно pH полученного раствора?
19. К $0,2 \text{ н}$ раствору NH_4OH прилит равный объем $0,18 \text{ н}$ раствора HNO_3 . Рассчитайте pH полученного раствора.
20. Вычислите pH в $0,5 \text{ М}$ H_3PO_4 в присутствии $0,25 \text{ М}$ NaH_2PO_4 .

§5. ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

При использовании метода нейтрализации кривые титрования строятся в координатах рН – количество прибавленного рабочего раствора (мл).

ПРИМЕР. Построить кривую титрования 100 см³ 0,1 н раствора NH₄OH 0,1 н раствором HCl.

Решение. Определяем рН в точках кривой титрования.

1. До начала титрования. В растворе находится слабое основание NH₄OH. Для вычисления рН используем формулу для слабых оснований:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_o + \frac{1}{2} \lg C_o;$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \lg 1,76 \cdot 10^{-5} + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 11,12.$$

2. При титровании до точки эквивалентности. В титриметрической смеси присутствуют неоттитрованный NH₄OH и образовавшаяся при титровании соль NH₄Cl. Кислотно-основная пара NH₄⁺-NH₃ обладает буферными свойствами, рН в таких растворах вычисляют по формуле

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_o + \lg C_o/C_c.$$

Оттитрованная часть основания превратилась в соль, поэтому отношение C_o/C_c равно отношению числа миллилитров оттитрованного основания (или к равному ему числу миллилитров прибавленной кислоты).

В момент, когда оттитровано 50 % основания:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_o + \lg C_o/C_c;$$

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg 50/50 = 9,34.$$

Прибавлено 90 % кислоты: $\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg 10/90 = 8,24.$

Прибавлено 99 % кислоты: $\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg 1/99 = 7,24.$

Прибавлено 99,9 % кислоты: $\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg 0,1/99,9 = 6,24.$

3. В точке эквивалентности NH₄OH полностью оттитрован и переведен в соль NH₄Cl, которая подвергается гидролизу по катиону. рН в растворе этой соли можно вычислить с использованием формулы $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_c$;

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 5,12.$$

4. После точки эквивалентности в растворе появляется избыток 0,1 мл сильной кислоты HCl:

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pH = -\lg \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 4,3$$

Избыток соляной кислоты 1 мл:

$$pH = -\lg \frac{1 \cdot 0,1}{201} = 3,3.$$

Избыток соляной кислоты 10 мл:

$$pH = -\lg \frac{10 \cdot 0,1}{210} = 2,3.$$

Избыток соляной кислоты 100 мл:

$$pH = -\lg \frac{100 \cdot 0,1}{300} = 1,5.$$

Область скачка титрования лежит в пределах значений pH от момента, когда осталось 0,1 мл неоттитрованного свободного основания, до момента, когда прибавлено 0,1 мл сильной кислоты (в интервале pH 6,24–4,3).

Точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтрализации, из-за гидролиза соли она сдвинута в слабо-кислую область (pH = 5,12).

Для определения точки эквивалентности в процессе титрования нужно применить индикатор метиловый красный (pH = 4,2 – 6,2) или метиловый оранжевый (pH = 3,1 – 4,0). При использовании метилового оранжевого погрешность будет больше.

5.1 ОШИБКИ ТИТРОВАНИЯ

ПРИМЕР. Рассчитаем, чему равна индикаторная ошибка титрования 0,1 н раствора NH₄OH 0,1 н раствором HCl с различными индикаторами:

- метиловым красным;
- фенолфталеином;
- метиловым оранжевым.

Решение. Величина pH в точке эквивалентности равна 5,12.

а) При титровании NH₄OH с метиловым красным титрование заканчивается при pH = 6,2 вместо 5,12, поэтому возникает H⁺ - ошибка:

$$\text{H}^+ - \text{ошибка} = + \frac{10^{-5} \cdot 2V_1}{10^{-1} \cdot V_1} \cdot 100 = +0,02\% .$$

б) С фенолфталеином – при рН = 9. В растворе находится некоторое количество неоттитрованного NH_4OH , т. е. необходимо рассчитать основную ошибку:

$$\text{MeOH} - \text{ошибка} = \frac{10^{4,76+9-14} \cdot 100}{10^{4,76+9-14} + 1} = -35,9\% .$$

Из расчетов видно, что неоттитрованного NH_4OH останется в растворе 35,9 %.

в) При титровании NH_4OH с метиловым оранжевым титрование заканчивается при рН = 4 вместо 5,12, поэтому возникает H^+ – ошибка:

$$\text{H}^+ - \text{ошибка} = + \frac{10^{-4} \cdot 2V_1}{10^{-1} \cdot V_1} \cdot 100 = +0,2\% .$$

Как видно из расчетов, наименьшую погрешность мы получим при титровании в присутствии метилового красного, наибольшую – с фенолфталеином. Индикатор метиловый оранжевый тоже пригоден, погрешность лежит в пределах допустимой нормы.

ЗАДАНИЯ

1. Раствор 0,2 н H_2SO_4 оттитровали 0,2 н раствором NaOH на 90 %. Определить рН полученного раствора.
2. Рассчитать скачок титрования 0,2 н раствора HCl 0,2 н раствором NaOH при недостатке и избытке 0,1 % эквивалентного количества.
3. Рассчитать рН в точке эквивалентности при титровании 0,5 н раствора уксусной кислоты 0,5 н раствором NaOH .
4. Чему равно рН в нулевой точке при титровании раствора уксусной кислоты едким натрием?
5. 0,05 н раствор HCOOH нейтрализован на 50 % раствором KOH . Чему равно значение рН раствора?
6. Рассчитать скачок титрования 0,5 н раствора NH_4OH 0,5 н раствором соляной кислоты.
7. Рассчитать рН в точке эквивалентности при титровании 0,5 н NH_4OH 0,5 н раствором HCl .
8. Рассчитать скачок титрования 0,1 н раствора масляной кислоты 0,1 н раствором NaOH .
9. Рассчитать рН в точке эквивалентности и в нулевой точке при титровании 0,1 н раствора масляной кислоты 0,1 н раствором NaOH .

10. Рассчитать скачок титрования 0,15 н раствора дихлоруксусной кислоты 0,15 н раствором КОН.

11. Рассчитать pH в точке эквивалентности и в нулевой точке при титровании 0,15 н раствора дихлоруксусной кислоты 0,15 н раствором КОН.

12. При каком pH следует закончить титрование 0,025 н раствора NH_4OH 0,025 н раствором HCl ?

13. Рассчитать pH в точке эквивалентности при титровании 0,025 н раствора NH_4OH 0,025 н раствором HCl .

14. Титрование 0,3 н циановой кислоты 0,3 н едким натром. Рассчитать pH: в нулевой точке; при каком значении pH нужно закончить титрование?

15. Рассчитать скачок титрования 0,3 н циановой кислоты 0,3 н едким натром.

16. Определить pH раствора, если при титровании к 30 мл 0,1 н раствора КОН прибавили 20 мл 0,1 н раствора HCl .

17. Раствор 0,05 н муравьиной кислоты нейтрализован 0,05 н раствором КОН раствора на 90 %. Определить pH полученного раствора.

18. К 20 мл 0,1 н раствора HCl прибавили 30 мл 0,1 н раствор NaOH . Чему равно значение pH полученного раствора с учетом изменения объема?

Расчет результатов анализа проводят на основании закона эквивалентности.

В точке эквивалентности объемы исследуемого и рабочего растворов пропорциональны их нормальностям:

$$\frac{V}{V_x} = \frac{C_{н.х}}{C_n},$$

где V и C_n – объем и молярная концентрация эквивалентов рабочего раствора; V_x и $C_{н.х}$ – объем и молярная концентрация эквивалентов исследуемого раствора.

Поэтому по количеству эквивалентов рабочего раствора, затраченного на титрование, можно рассчитать количество эквивалентов исследуемого вещества.

Результаты прямого титрования в граммах рассчитываются по формуле

$$m_z = \frac{C_n \cdot M_z \cdot V}{1000}, \text{ или в процентах : } m_{\%} = \frac{C_n \cdot V \cdot M_z \cdot V_x \cdot 100}{V_x' \cdot 1000 \cdot b},$$

где C_n – молярная концентрация эквивалентов рабочего раствора; M_z – масса эквивалентная определяемого вещества; V_x' – аликвотная часть

исследуемого раствора, взятая для титрования; V_x – исходный объем раствора определяемого вещества; b – навеска определяемого вещества.

ПРИМЕР 1. На титрование раствора КОН до точки эквивалентности ушло 12 мл 0,08 н раствора соляной кислоты. Сколько граммов едкого кали содержится в растворе?

Решение.
$$m = \frac{0,08 \cdot 12 \cdot 56,1}{1000} = 0,0539 \text{ г}$$

ПРИМЕР 2. Рассчитать процентное содержание Na_2CO_3 в препарате, если на титрование 10 мл раствора соды, приготовленного растворением 2,0202 г навески ее в 250 мл воды, ушло 12 мл 0,1 н раствора соляной кислоты.

Решение.
$$m = \frac{12 \cdot 0,1 \cdot 53 \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot 10 \cdot 2,0202} = 78,7\%$$

ЗАДАНИЯ

Построить кривые титрования, подобрать индикатор, рассчитать индикаторную ошибку.

Вариант	Определяемое вещество	Титрант
1	0,1 М НСООН	0,1 М КОН
2	0,01 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	0,01 М NaOH
3	0,02 М $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,02 М HCl
4	0,1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,1 М HCl
5	0,01 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,01 М HCl
6	0,025 М CH_3COOH	0,025 М КОН
7	0,05 М NH_4OH	0,05 М HCl

Вариант	Определяемое вещество	Титрант
8	0,2 М $C_6H_5CH_2NH_2 \cdot H_2O$	0,2 М HCl
9	0,1 М HF	0,1 М NaOH
10	0,01 М $CH_3CH(OH)COOH$	0,01 М NaOH
11	0,03 М $C_6H_4(OH)COOH$	0,03 М KOH
12	0,2 М CH_2ClCH_2COOH	0,2 М NaOH
13	0,15 М NH_4OH	0,15 М HCl
14	0,3 М $CH_3(CH_2)_2NH_2 \cdot H_2O$	0,3 М HCl
15	0,1 М HOCN	0,1 М KOH
16	0,2 М HNO_2	0,2 М KOH

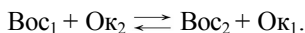
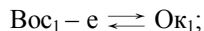
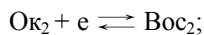
§6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

6.1 УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

В редоксометрии используются реакции окисления – восстановления, связанные с переходом электронов от одного иона (молекулы) к другому.

Окислитель – вещество, атомы которого принимают электроны, превращается в ионы с более низкой степенью окисления (процесс восстановления).

Восстановитель – вещество, атомы которого отдают электроны, превращается в ионы с более высокой степенью окисления (процесс окисления). Следует говорить не об отдельном окислителе или восстановителе, а об окислительно-восстановительных системах:



Для того чтобы в приведенных схемах реакция протекала слева направо, необходимо, чтобы Voc_1 был более сильным восстановителем, чем образованная из Ox_2 его сопряженная форма Voc_2 . Согласно всему сказанному Ox_1/Voc_1 , Ox_2/Voc_2 , являются соответственно окислительно-восстановительными системами.

Представить направление окислительно-восстановительной реакции можно, только зная количественную характеристику относительной силы окислительно-восстановительной системы. Такой характеристикой является величина окислительно-восстановительного потенциала.

Значение окислительно-восстановительного потенциала зависит от величины стандартного окислительно-восстановительного потенциала E^0 концентрации и реакции среды. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Voc]},$$

где E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал; R – газовая постоянная (8,313 дж/(моль·град)); T – абсолютная температура, К; F – число Фарадея (96 500 кулон/г-экв); n – число электронов (теряемых или получаемых).

Если подставить числовые значения констант и от натурального перейти к десятичному, то для комнатной температуры (20 °C) получим:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Voc]}.$$

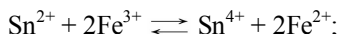
Очень часто превращение окисленной формы анионов кислородо-содержащих кислот в восстановленную сопровождается глубоким изменением их состава и происходит при участии H^+ -ионов:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ox] \cdot [H^+]}{[Voc]}.$$

6.2 КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Возможность изменения направления реакций окисления – восстановления на прямо противоположное является, очевидно, следствием обратимости этих реакций. Обратимые реакции, как известно, приводят к установлению химического равновесия. Константу равновесия нетрудно рассчитать, зная стандартные потенциалы обеих окислительно-восстановительных пар.

Сделаем такой расчет для реакции:



константа равновесия которой равна

$$K = \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2}.$$

Напишем прежде всего выражения для окислительно-восстановительных потенциалов пар $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]};$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

В результате течения реакции эти потенциалы сравниваются и устанавливается равновесие:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}};$$

$$0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,15 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}.$$

Решив это уравнение, получим

$$\lg \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2} = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,058},$$

$$\lg \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2} = \lg K; \lg K = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,058} \approx 21, \text{ откуда } K \approx 10^{21}.$$

Найденный результат показывает, что в состоянии равновесия произведение концентраций Sn^{4+} и Fe^{2+} в 10^{21} раз превышает произведение концентраций Sn^{2+} и Fe^{3+} .

Другими словами, большое числовое значение константы равновесия свидетельствует о том, что соответствующая реакция протекает практически до конца.

Используя приведенное вычисление константы равновесия K , получим для любого обратимого окислительно-восстановительного процесса (при 20 °С) следующее уравнение:

$$\lg K = \frac{(E_{ок}^0 - E_{вос}^0) \cdot n}{0,058},$$

где $E_{ок}^0$ и $E_{вос}^0$ – стандартные потенциалы пар, соответствующих взятым окислителю E_1^0 и восстановителю E_2^0 ; n – число электронов.

Из формулы видно, что константа равновесия должна быть тем больше, чем больше разность стандартных потенциалов обеих пар.

Если разность велика, реакция идет практически до конца. Наоборот, при малой разности потенциалов химическое превращение взятых веществ до конца не пойдет. Для использования подобной реакции необходимо подобрать концентрации участвующих в ней веществ или ионов так, чтобы реакция протекала более полно до конца.

ЗАДАНИЯ

а) Расчет концентрации в ОВР

1. Рассчитайте C_N раствора $KMnO_4$ в: кислой среде; нейтральной среде; щелочной среде, если его титр $0,0320 \text{ г/см}^3$.
2. Рассчитайте процентную, молярную концентрацию эквивалентов, титр раствора $KMnO_4$, приготовленного растворением 18 г препарата, предназначенного для титрования в кислой среде, в 500 мл H_2O .
3. Чему равен эквивалентный вес щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ как восстановителя в растворе $KMnO_4$ в кислой среде? Рассчитать нормальную и молярную концентрации.
4. Чему равен эквивалентный вес тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) в реакции с йодом?
5. Чему равен эквивалентный вес азотистой кислоты в растворе окисления ее до HNO_3 ?
6. Чему равен эквивалентный вес меди (II) при определении ее йодометрическим методом?
7. Вычислить эквивалентный вес $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в реакции окисления.
8. Какую навеску $KMnO_4$ необходимо взять для приготовления 500 мл 0,05 н раствора, используемого для титрования в кислой среде?

9. Какую навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 250 мл 0,05 н раствора, используемого для определения концентрации раствора KMnO_4 в методе окисления – восстановления?

10. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов раствора бихромата калия, приготовленного растворением 4,9 г соли в мерной колбе емкостью 2 л.

11. Какова молярная концентрация эквивалентов раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, если его титр по железу равен 0,00184 г/мл?

12. Навеска кристаллического йода, равная 3,221 г, растворена в мерной колбе емкостью 500 мл. Рассчитать молярную концентрацию эквивалентов раствора и его титр по сульфиту натрия.

13. Какую навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ необходимо взять для приготовления 750 мл раствора, титр которого по железу равен 0,002793 г/мл?

14. Какую навеску KMnO_4 необходимо взять для приготовления 2 л 0,05 н раствора, используемого для титрования при $\text{pH} \approx 6,5$?

15. Рассчитайте молярность и титр по железу 0,05 н раствора KMnO_4 .

16. Титр раствора KMnO_4 по железу равен 0,00271 г/мл. Какова молярная концентрация эквивалентов и молярная концентрации этого раствора?

17. Рассчитать C_{H} раствора перманганата калия, приготовленного растворением 18 г препарата, предназначенного для титрования: а) в кислой среде; б) в нейтральной среде; в) в щелочной среде.

б) Рассчитать константу равновесия

1. Вычислить K равновесия реакции

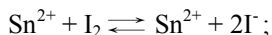


$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}; E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^+} = 0,79 \text{ В}.$$

2. Чему равна константа равновесия реакции взаимодействия $\text{CuSO}_4 + \text{KI}$?

$$E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,536 \text{ В}; E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,86 \text{ В}$$

3. Вычислить константу равновесия реакции



$$E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ В}; E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,536 \text{ В}.$$

4. Определите направление ОВР между $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ при концентрации:

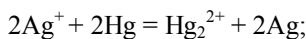
$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{Sn}^{2+}} = 0,001 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Sn}^{4+}} = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}.$$

5. Установить направление реакции



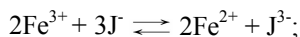
$$C_{\text{Ag}^+} = 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{Hg}_2^{2+}} = 10^{-1} \text{ моль/л};$$

$$E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^+} = 0,79 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ В}.$$

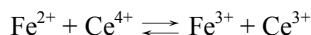
6. Рассчитайте константу равновесия



$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{J}_3^{3-}/\text{J}^-} = 0,536 \text{ В}.$$

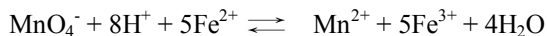
7. Рассчитайте константу равновесия



$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44 \text{ В}.$$

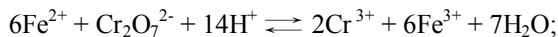
8. Чему равна константа равновесия



$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В};$$

$$E^0_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = 1,51 \text{ В}.$$

9. Чему равна константа равновесия ОВР:



$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В};$$

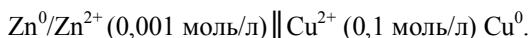
$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ В?}$$

10. Рассчитайте константу равновесия ОВР между Fe^{3+} и J_2 , приводящую к образованию Fe^{2+} и J_2 :

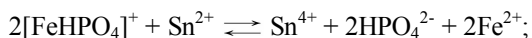
$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{J}_2/2\text{J}} = 0,536 \text{ В}.$$

11. Рассчитать потенциал водородного электрода в 0,5 М растворе CH_3COONa .
12. Вычислите потенциал водородного электрода в 5 %-ном растворе NH_4Cl .
13. Вычислите потенциал водородного электрода в растворе, 1 л которого содержит 0,65 г KCN .
14. Вычислите ЭДС гальванического элемента, построенного по следующей схеме:



15. Рассчитайте константу равновесия ОВР:



$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ В};$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}.$$

6.3 ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

При редоксиметрическом титровании концентрации участвующих в реакции веществ или ионов все время изменяются. Должен, следовательно, изменяться и окислительно-восстановительный потенциал раствора (E) подобно тому, как при титровании по методу кислотно-основного титрования все время изменяется рН раствора. Если величины окислительно-восстановительных потенциалов, соответствующие различным моментам титрования, наносить на график, то получатся кривые титрования, аналогичные кривым, получаемым по методу кислотно-основного титрования.

ЗАДАНИЯ

1. Вычислите область скачка при титровании 0,1 н раствора соли церия (III) 0,1 н раствором бертолетовой соли в кислой среде:

$$E^0(\text{CeO}_2/\text{Ce}^{3+}) = 0,63 \text{ В};$$

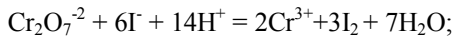
$$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ В}.$$

2. Рассчитайте значение электродного потенциала (E) в точке эквивалентности и нулевой точке при титровании 0,1 н раствора соли церия (III) 0,1 н раствором бертолетовой соли:

$$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ В};$$

$$E^0(\text{CeO}_2/\text{Ce}^{3+}) = 0,63 \text{ В}.$$

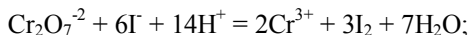
3. Вычислите область скачка при титровании:



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

$$E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,536 \text{ В}.$$

4. Рассчитайте значение электродного потенциала (В) в точке эквивалентности и нулевой точке:



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

$$E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,536 \text{ В}.$$

5. Вычислите область скачка при титровании:



$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В};$$

$$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ В}.$$

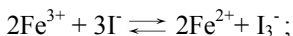
6. Рассчитайте значение электродного потенциала (В) в точке эквивалентности и нулевой точке:



$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В};$$

$$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ В}.$$

7. Вычислите область скачка при титровании:



$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В};$$

$$E^0(\text{I}_3^-/3\text{I}^-) = 0,536 \text{ В}.$$

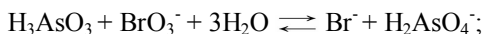
8. Рассчитайте значение электродного потенциала (В) в точке эквивалентности и нулевой точке:



$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В};$$

$$E^0(\text{I}_3^-/3\text{I}^-) = 0,536 \text{ В}.$$

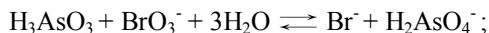
9. Вычислите область скачка при титровании:



$$E^0(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = 0,56 \text{ В};$$

$$E^0(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1,43 \text{ В}.$$

10. Рассчитайте значение электродного потенциала (В) в точке эквивалентности и нулевой точке



$$E^0(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = 0,56 \text{ В};$$

$$E^0(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1,43 \text{ В}.$$

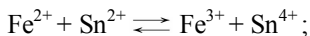
11. Вычислите область скачка при титровании:



$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В};$$

$$E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ В}.$$

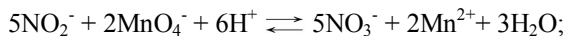
12. Рассчитайте значение электродного потенциала (В) в точке эквивалентности и нулевой точке:



$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В};$$

$$E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ В}.$$

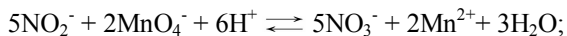
13. Вычислите область скачка при титровании:



$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,94 \text{ В};$$

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}.$$

14. Рассчитайте значение электродного потенциала (В) в точке эквивалентности и нулевой точке



$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,94 \text{ В};$$

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}.$$

§7. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

Циклические комплексные соединения с полидентантными лигандами называются *хелатами*. Хелаты, в которых замыкание цикла сопровождается вытеснением из кислотных групп лиганда одного или нескольких протонов ионом металла, называют внутрикислотными соединениями.

Органические реагенты, которые образуют с ионами металлов устойчивые и растворимые в воде внутрикислотные (клетшевидные, хелатные) соединения, называются *комплексонами*. Образующиеся при этом соединения называются *комплексонатами*.

В молекуле комплексонов должны присутствовать группы:

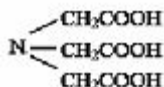
основные: $\equiv\text{N}$:

кислотные: $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$

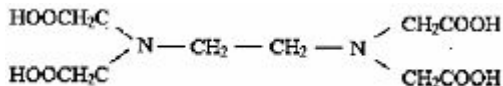
($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ – редко).

Хорошо известными комплексонами являются производные аминокислот. Простейший из них – комплексон I.

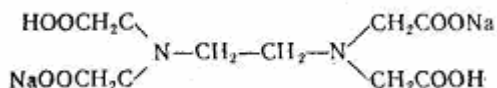
Комплексон I – это трехосновная нитрилотриуксусная кислота (НТА):



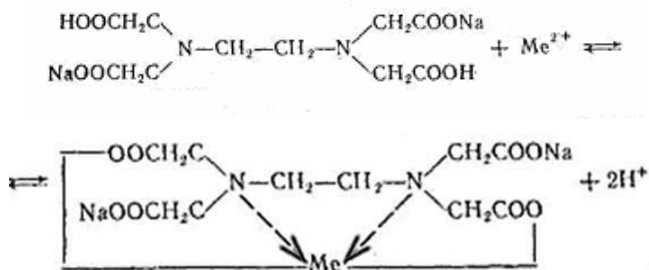
Наибольшее значение имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – комплексон II:



На практике применяют ее динатриевую соль, комплексон III или трилон Б (H_2Y^{2-}):



Образующиеся при этом соединения очень прочны, отличаются достаточно малыми величинами $K_{\text{н}}$ (например, для Ca^{2+} – 10^{-10} , Zn^{2+} – 10^{-16} , Fe^{3+} – 10^{-25}):

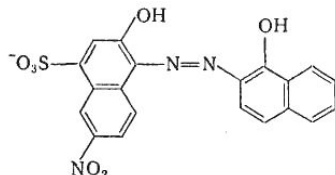


Очень важно для анализа то, что почти со всеми ионами металлов в различных условиях образуются комплексные соединения строго определенного состава, а именно такие, в которых отношение ионов металла к лиганду равно 1:1.

При комплексонометрических титрованиях нужно иметь в виду, что ЭДТА – четырехосновная кислота. Ступенчатые константы ее ионизации отвечают значениям $pK = 2,0; 2,7; 6,2; 10,3$. В образующихся комплексах ионы металла замещают водородные ионы двух или более карбоксильных групп реагента. Поэтому pH раствора имеет большое значение при титровании комплексом III.

В качестве индикаторов в комплексонометрии применяют так называемые металл-индикаторы, которые позволяют визуально определять точку конца титрования. Металл-индикаторы – органические красители, образующие окрашенные комплексные соединения с ионами металла, менее прочные, чем комплекс металла с комплексом ($\text{Me Y}^{2-} / \text{Me Ind} \geq 10^4$).

В качестве примера металл-индикатора можно рассмотреть эриохром черный Т (сокращенно ЭХЧ-Т), который очень широко применяется в комплексонометрии. Анион индикатора, который можно обозначить как H_2Ind^- , имеет формулу



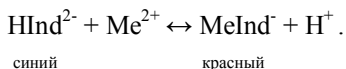
Этот ион проявляет себя как кислотно-основной индикатор:

$$pK = 6,3 \quad pK = 11,5$$

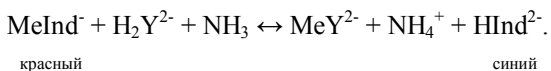


красный синий желто-оранжевый

При $\text{pH} = 7-11$, когда индикатор имеет синий цвет, многие ионы металлов образуют комплексы красного цвета, например такие ионы, как Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др. Реакции Ca^{2+} и Mg^{2+} с индикатором можно представить уравнением



Следовательно, если в раствор, например, соли кальция, при $\text{pH} = 7-11$ ввести эриохром черный Т, то раствор окрасится в красный цвет; если этот раствор титровать раствором комплексона Ш, который с Ca^{2+} дает бесцветный, более прочный комплекс Ca^{2+} с индикатором, то в конечной точке титрования раствор примет синий цвет.



ЗАДАНИЯ

1. Рассчитать pH 0,02 М раствора ЭДТА.
2. Чему равен эквивалентный вес трилона: а) в слабощелочной среде; б) в сильнощелочной среде?
3. Чему равен эквивалентный вес Mg в реакции с трилоном Б в слабощелочной среде?
4. Чему равен эквивалентный вес $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в реакции с трилоном Б в щелочной среде?
5. Какую навеску трилона Б необходимо взять для приготовления 250 мл 0,01 н раствора для титрования в присутствии аммонийного буфера?
6. Титрование раствора трилона Б по CaO равно 0,000560 г/мл. Рассчитать молярную концентрацию трилона Б.
7. Какому граммому содержанию магния соответствует 1 мл 0,05 М раствора трилона Б?
8. Какому граммому содержанию свинца соответствует 1 мл 0,001 М раствора трилона Б?
9. Раствор CaCl_2 , pH которого доведен до 12 едким натром, оттитрован 18,8 мл 0,05М раствора трилона Б в присутствии мурексида. Рассчитать граммовое содержание кальция в растворе.
10. Чему равен эквивалентный вес трилона Б в слабощелочной среде?
11. Чему равен эквивалентный вес трилона Б в сильнощелочной среде?
12. Навеска хлорида натрия, равная 0,2842 г растворена в мерной колбе емкостью 250 мл. На титрование 10 мл этого раствора израсхо-

довано 5,7 мл 0,0200 М раствора трилона Б. Рассчитать процентное содержание MgCl_2 в исследуемом образце соли.

РАЗДЕЛ 2.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Весовой анализ основан на законе сохранения веса веществ при химических превращениях. Анализ включает несколько стадий, основные из которых следующие:

- 1) превращение определяемого компонента в труднорастворимое соединение;
- 2) количественное отделение осадка от маточного раствора;
- 3) отмывание его от соосаждаемых примесей;
- 4) термическая обработка осадка;
- 5) взвешивание полученной весовой формы.

Одним из важнейших теоретических вопросов весового анализа является равновесие между осадком и его насыщенным раствором.

Равновесие в насыщенных растворах описывают исходя из правила растворимости. Если осадок переходит в раствор по схеме



Правило произведения растворимости выражается следующим образом:

$$PP_a = a_{Me}^{n \cdot m+} \cdot a_A^{m \cdot n-} = const',$$

а так как

$$a_{Me}^{n \cdot m+} = [Me^{m+}]^n \cdot f_+^n; \quad a_A^{m \cdot n-} = [A^{n-}]^m \cdot f_-^m,$$

то

$$PP_a = [Me^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m \cdot f_{\pm}^{n+m},$$

где f_{\pm} – средний коэффициент активности, который согласно предельному закону Дебая и Хюккеля учитывается в вычислениях, если ионная сила раствора больше 10^{-4} . Если произведение растворимости мало и в насыщенном растворе нет постороннего электролита, $f_{\pm} \rightarrow 1$, а активность приравнивается к концентрации.

В этом случае правило произведения растворимости записывается так:

$$PP = [Me^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m.$$

Зная растворимость осадка в воде, можно рассчитать его произведение растворимости.

§1. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

ПРИМЕР 1. Вычислить произведение растворимости сульфата кальция, если его растворимость при температуре 20 °С равна $4,3 \cdot 10^{-2}$ г в литре раствора.

Решение. Для вычисления произведения растворимости необходимо выразить растворимость вещества в молях на литр. Молекулярная масса CaSO_3 равна 120,2. Следовательно,

$$1 \text{ г-моль} - 120,2 \text{ г};$$

$$x \text{ г-моль} - 4,3 \cdot 10^{-2};$$

$$x = \frac{4,3 \cdot 10^{-2}}{120,2} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ г-моль} / \text{л};$$

$$PP_{\text{CaSO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_3^{2-}] = 3,6 \cdot 10^{-4} \cdot 3,6 \cdot 10^{-4} = 1,3 \cdot 10^{-7}.$$

ЗАДАНИЯ

1. Вычислить произведение растворимости фторида кальция, если массовая концентрация насыщенного раствора соли равна 0,017 г/л.
2. Вычислить произведение растворимости сульфата стронция, если его растворимость $4,3 \cdot 10^{-2}$ г/л раствора.
3. Рассчитать произведение растворимости фосфата магния, если его растворимость равна 0,001 моль/л.
4. Как изменится величина произведения растворимости сульфата бария, если его растворимость увеличится в два раза?
5. Определить величину произведения растворимости гидроксида хрома, если известно, что его растворимость $9 \cdot 10^{-7}$ г/л раствора.
6. Вычислить произведение растворимости хромата бария, если массовая концентрация насыщенного раствора соли равна 2,7 мг/л.
7. Рассчитать произведение растворимости хромата бария, если 400 г насыщенного раствора содержит $1,22 \cdot 10^{-3}$ г соли.

8. Определить величину произведения растворимости $MgNH_4PO_4$, если в 400 г насыщенного раствора содержится $3,4 \cdot 10^{-3}$ этой соли.

9. Найти произведение растворимости хромата серебра, если растворимость его $3,1 \cdot 10^{-4}$ г в 100 г раствора.

10. 400 мл насыщенного раствора хромата бария содержит $1,22 \cdot 10^{-3}$ г соли. Рассчитать произведение растворимости.

11. Вычислить произведение растворимости $MgNH_4PO_4$, если массовая концентрация насыщенного раствора соли равна 7,9 мг/л.

12. Определить величину произведения растворимости йодида свинца, если его растворимость равна $6 \cdot 10^{-1}$ г/л.

13. Рассчитать произведение растворимости карбоната магния, если его растворимость 0,003 г/л раствора.

14. Растворимость хлорида свинца 1,2 г в 100 г раствора. Вычислить произведение растворимости.

15. Рассчитать произведение растворимости хромата серебра, если в 500 мл воды растворяется 0,011 г соли.

16. Рассчитать произведение растворимости бромата серебра, если в 200 мл воды растворяется 0,35 г соли.

17. Вычислить произведение растворимости пиродифосфата бария, если в 100 мл воды растворяется $8,78 \cdot 10^{-3}$ г $Ba_2P_2O_7$.

18. Растворимость сульфида цинка равна $1,5 \cdot 10^{-6}$ г в 100 г раствора. Вычислить произведение растворимости.

19. Растворимость хлорида серебра равна 1,95 г/л. Определите величину произведения растворимости.

20. Определите величину произведения растворимости $Zn(OH)_2$, если растворимость гидроксида при некоторых условиях равна $2 \cdot 10^{-2}$ г/л.

§2. ВЫЧИСЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОСАДКА ПО ВЕЛИЧИНЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

Растворимость осадка может быть определена из произведения растворимости.

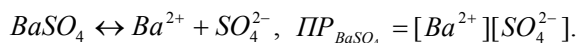
Расчет по формуле

$$S_{Me_nA_m} = \frac{1}{f_{\pm}} \sqrt{\frac{ПП_{Me_nA_m}}{n^n \cdot m^m}},$$

где S – растворимость осадка (в молях на литр); n, m – заряды ионов осадка.

ПРИМЕР 2. Вычислить растворимость сульфата бария в воде, если $ПП = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Ионы Ba^{2+} , SO_4^{2-} переходят в раствор согласно уравнению



Следовательно, растворимость

$$S = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{ПП_{BaSO_4}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

(поскольку растворимость менее 10^{-4} г-ион/л, нет необходимости учитывать коэффициент активности).

§3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ ОСАДКА

3.1 ВЛИЯНИЕ ОДНОИМЕННЫХ ИОНОВ

Согласно правилу произведение концентраций ионов какого-либо малорастворимого электролита в насыщенном растворе представляет собой величину постоянную при данной температуре и равную произведению растворимости. Если понижаем один из множителей, то необходимо повысить второй путем ввода избытка реагента.

ПРИМЕР 3. Рассчитать растворимость сульфата бария в растворе, в 1 л которого содержится 0,01 моля сульфата натрия.

Решение. Одноименным к иону осадка является сульфат-ион. Поэтому растворимость $BaSO_4$ вычисляется исходя из концентрации ионов бария:

$$S = [Ba^{2+}] = \frac{ПП_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}] + X}.$$

где X – избыточная концентрация одноименного иона.

Значит,

$$S = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{10^{-5} + 10^{-2}} \cong 10^{-8} \text{ моль / л},$$

где

$$[SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] = \sqrt{ПП} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Растворимость сульфата бария в присутствии сульфата натрия уменьшается по сравнению с растворимостью его в воде в $10^{-5}/10^{-8} = 1000$ раз.

3.2 ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ)

Присутствие в растворе различных сильных электролитов и слишком большое количество осадителя обычно повышают растворимость осадка.

Растворимость осадка в растворе электролита вычисляется с учетом коэффициентов активности. В этом случае оценивают ионную силу раствора μ , которая определяется общей солевой концентрацией по уравнению

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2.$$

Затем по закону Дебая и Хюккеля или по таблицам справочной литературы находят коэффициенты активности ионов осадка при данной ионной силе раствора. Найденный коэффициент активности используют для вычисления растворимости по формуле

$$S = [Me^+] = [A^-] = \sqrt{\frac{ПП_{MeA}}{f_{+}}}$$

ПРИМЕР 4. Вычислить растворимость оксалата кальция в 0,1 М растворе хлорида калия ($PP_{Ca_2C_2O_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$).

Решение. Находим концентрацию ионов Ca^{2+} и $C_2O_4^{2-}$ из величины PP оксалата кальция:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = \sqrt{PP_{Ca_2C_2O_4}} = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = 4,79 \cdot 10^{-5}$$

Ионная сила раствора

$$\mu = 1/2 (4,79 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2 + 4,79 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

Коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и $C_2O_4^{2-}$ в растворе с ионной силой 0,1 равны

$$f_{Ca^{2+}} = f_{C_2O_4^{2-}} = 0,33.$$

Следовательно, $S = \sqrt{\frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,33^2}} \cong 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л ;}$

$$\frac{1,26 \cdot 10^{-4}}{4,79 \cdot 10^{-5}} = 2,6.$$

Таким образом, растворимость осадка в 0,1 М растворе хлористого калия в 2,6 раза больше, чем в воде.

ЗАДАНИЯ

Рассчитать растворимость следующих веществ:

1. Хлорида серебра $PP = 1 \cdot 10^{-10}$
а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
в) в 0,1 М KCl ; г) в 0,1 М KNO_3
2. Йодида свинца $PP = 7,1 \cdot 10^{-9}$
а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
в) в 0,01 М KNO_3 ; г) в 0,1 М KI
3. Сульфата свинца $PP = 1,6 \cdot 10^{-8}$
а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
в) в 0,01 М H_2SO_4 ; г) 0,01 М $NaCl$
4. Сульфита стронция $PP = 4 \cdot 10^{-8}$
а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
в) в 0,1 М KCl ; г) в 0,1 М K_2SO_4

5. Оксалата калция $PR = 2,3 \cdot 10^{-9}$
 а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
 в) в 0,01 М KNO_3 ; г) в 0,1 М $(NH_4)_2C_2O_4$.
6. Карбоната никеля $PR = 6,6 \cdot 10^{-10}$
 а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
 в) в 0,1 М KNO_3 ; г) в 0,05 М Na_2CO_3 .
7. Йодата стронция $PR = 3,3 \cdot 10^{-7}$
 а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
 в) в 0,1 М KCl ; г) 0,05 М KI .
8. Карбоната марганца $PR = 1,8 \cdot 10^{-11}$
 а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
 в) в 0,1 М $NaCl$; г) в 0,1 М Na_2CO_3 .
9. Фосфата магния $PR = 1 \cdot 10^{-13}$
 а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
 в) в 0,1 М KCl ; г) в 0,01 М $MgCl_2$.
10. Карбоната меди $PR = 2,5 \cdot 10^{-10}$
 а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
 в) в 0,1 М $CuSO_4$; г) в 0,1 М KI .
11. Гидроксида магния $PR = 1,8 \cdot 10^{-11}$
 а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
 в) в 0,01 М $NaCl$; г) 0,001 М $MgCl_2$.
12. Фосфата цинка $PR = 4,3 \cdot 10^{-21}$
 а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде
 в) в 0,05 М KNO_3 ; г) 0,01М $ZnCl_2$.
13. Сульфида кобальта $PR = 7,9 \cdot 10^{-21}$
 а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде
 в) в 0,1 М KCl ; г) в 0,01 М K_2SO_4 .
14. Оксалата серебра $PR = 1 \cdot 10^{-11}$
 а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
 в) в 0,1 М KCl ; г) в 0,01 М $(NH_4)_2C_2O_4$.

15. Гидроксида кадмия $PP = 1,8 \cdot 10^{-11}$
 а) выразить в моль/л и г/л; б) в чистой воде;
 в) в 0,1 М КСl; г) в 0,01 М CdCl₂.

3.3 УСЛОВИЯ ВЫПАДЕНИЯ ОСАДКА

Образование осадков происходит лишь при условии, что произведение концентраций (точнее, активностей) соответствующих ионов превысит величину произведения растворимости осаждаемого соединения при данной температуре.

В насыщенном растворе $[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = PP = 1,6 \cdot 10^{-8}$;

в ненасыщенном – $[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] < PP$;

в пересыщенном – $[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > PP$.

Из пересыщенных растворов выпадает осадок. При выпадении осадка постепенно уменьшается концентрация $[Pb^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$, т.е. раствор перестает быть пересыщенным, с течением времени устанавливается динамическое равновесие насыщенный раствор \leftrightarrow осадок.

Абсолютно нерастворимых веществ не существует, $PP > 0$. Следовательно, ни одно осаждение не бывает совершенно полным.

ПРИМЕР 5. Смешали равные объемы 0,0001 М растворов Pb(NO₃)₂ и Na₂SO₄. Выпадет ли осадок?

Решение. При смешивании равных объемов растворов концентрации каждого из указанных веществ уменьшаются вдвое и станут равными 0,00005 М или $5 \cdot 10^{-5}$ М. Поскольку соли как сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически нацело, а каждая молекула указанных солей, диссоциируя, образует по одному иону Pb²⁺ и SO₄²⁻, концентрации этих ионов после смешения будут равны:

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Г-ион/л,}$$

$$PP = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 25 \cdot 10^{-10} = 2,5 \cdot 10^{-9}.$$

Так как $2,5 \cdot 10^{-9} < 1,6 \cdot 10^{-8}$, т.е. величины PP_{PbSO_4} при данной температуре, раствор получается ненасыщенным относительно PbSO₄ и осадок этой соли не образуется.

Растворимость солей, образованных анионами слабых кислот, зависит от рН раствора, так как изменение содержания ионов водорода

оказывает влияние на диссоциацию слабых кислот и, следовательно, на концентрацию иона осадителя.

В этом случае для определения произведения растворимости используют выражение

$$PP = [K^+] \cdot C_{A^-} \cdot \alpha,$$

где C_A – общая концентрация аниона ($C_{A^-} = [A^-] + [HA]$); α – доля аниона осадителя, равная $\frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}$.

Если выразить концентрацию НА через константу диссоциации слабой кислоты и подставить значение в приведенную формулу, получим

$$\alpha_1 = \frac{K}{[H^+] + K}.$$

Зная α , можно рассчитать растворимость (при любом значении рН) по формуле

$$S = [K^+] = C_{A^-} = \sqrt{\frac{PP_{KA}}{\alpha}},$$

которая применима для осадков, содержащих равнозарядные ионы: осадок

$$M_2A, S = \sqrt[3]{\frac{PP}{4\alpha}}; M_3A, S = \sqrt[4]{\frac{PP}{27\alpha}};$$

$$MA_2, S = \sqrt[3]{\frac{PP}{4\alpha^2}}; M_3A_2, S = \sqrt[5]{\frac{PP}{108\alpha^2}}.$$

В общем случае для осадка M_nA_m , когда



$$[M = mS]; [A] = nS$$

и

$$PP = (mS)^m \cdot (nS)^n;$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{PP}{m^m \cdot n^n \cdot \alpha^n}}$$

ПРИМЕР 6. Рассчитать растворимость йодада серебра при

$$pH = 2, \text{ если } PP_{AgIO_3} = 3 \cdot 10^{-8}, \text{ а } K_{HIO_3} = 1,6 \cdot 10^{-1}.$$

Решение.

$$\alpha_1 = \frac{K}{[H^+] + K};$$

$$\alpha = \frac{1,6 \cdot 10^{-1}}{10^{-2} + 1,6 \cdot 10^{-1}} = 0,94;$$

$$S = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-8}}{0,94}} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

ЗАДАНИЯ

1. Смешали равные объемы 0,2 н раствора хлорида кальция и 0,2 н раствора сульфата натрия. Выпадет ли осадок?
2. При какой концентрации ионов бария (II) в растворе концентрация сульфат-ионов снизится до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л?
3. При каком значении pH выпадает осадок $Mg(OH)_2$?
4. При каком значении pH достигается выпадение осадка $Fe(OH)_3$?
5. Рассчитать концентрацию сульфат-ионов, необходимую для образования осадка при смешивании одинаковых объемов 0,005 н растворов $Ba(NO_3)_2$ и Na_2SO_4 .
6. К 150 мл раствора хлорида серебра прибавили 10 мл 3 %-ного хлорида натрия. Какова концентрация ионов серебра в растворе?
7. Смешали равные объемы 0,0001 М растворов $Pb(NO_3)_2$ и Na_2SO_4 . Выпадет ли осадок?
8. При какой концентрации гидроксид-ионов произойдет осаждение железа из 0,1 М раствора хлорного железа?
9. К 100 мл 0,1 М раствора сульфата меди прибавлено 5 мл сероводородной воды. Образуется ли осадок?
10. К 1000 мл 0,01 М $Ca(NO_3)_2$ прибавили 2,68 г оксалата натрия. Достигнута ли практическая полнота осаждения иона Ca^{2+} в виде оксалата кальция?

11. Выпадает ли осадок сульфата бария при смешивании 2 мл 10^{-5} М хлорида бария и 2 мл 10^{-5} М серной кислоты?
12. Какой осадок выпадет первым при действии AgNO_3 на раствор, содержащий Cl^- и Br^- – с 1 моль/л и 10^{-4} моль/л соответственно?
13. Выпадает ли осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при действии на 2 мл 0,2 М MgSO_4 равного объема 0,2 М NH_3 ?
14. Какой осадок выпадет первым при действии K_2CrO_4 на раствор, содержащий Ba^{2+} и Pb^{2+} ионы?
15. Какой осадок выпадет первым при действии сульфида натрия на раствор, содержащий ионы кадмия и ионы марганца в концентрации 0,01 и 0,001 моль/л соответственно?
16. Выпадет ли осадок при смешивании 10 мл 0,2 М раствора хлорида кальция и 5 мл 0,1 М раствора K_2CrO_4 ?
17. Можно ли разделить магний и железо в виде гидроксида из раствора, содержащего 0,01 М хлорид железа и хлорид магния?
18. К 15 мл 0,02 М раствора хлористого бария прибавлено 5 мл 0,01 М раствора серной кислоты. Выпадает ли осадок?

РАЗДЕЛ 3.

ОШИБКИ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

§1. СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ И СЛУЧАЙНЫЕ ОШИБКИ

К систематическим относятся методические и индивидуальные ошибки. Систематические ошибки сравнительно велики по абсолютному значению, характеризуются знаком, имеют размерность той величины, погрешность которой определяют, и при оценке результатов анализа могут быть учтены тем или иным способом.

Случайные ошибки малы по абсолютной величине, не определяются знаком, безразмерны, могут быть сведены к минимальному значению путем увеличения числа измерений и учтены с помощью методов математической статистики.

Способ выражения ошибок зависит от характера определения. Погрешность прямых определений может быть выражена в виде абсолютной или относительной ошибки. Для оценки погрешности косвенных методов измерения, где результат получается из сочетания нескольких значений, целесообразно рассчитывать относительную ошибку определения.

Абсолютная ошибка определяется разностью между полученным и истинным значением определяемой величины.

ПРИМЕР 1. В навеске стандартного образца стали содержится 0,0424 г марганца. Какова абсолютная ошибка определения (Δa), если найдено 0,0396 г марганца?

Решение. $\Delta a = 0,0424 \text{ г} - 0,0396 \text{ г} = 0,0028 \text{ г}$.

Если значение определяемой величины неизвестно, абсолютную ошибку рассчитывают исходя из среднего арифметического ряда определений (x_n) как наиболее достоверного значения.

ПРИМЕР 2. На титрование четырех одинаковых объемов кислоты израсходовано 12,50; 12,52; 12,48; 12,46 мл щелочи. Вычислите абсолютную ошибку определения.

Решение. Наиболее достоверным значением определяемой величины является среднее арифметическое измерений:

$$\chi = \frac{12,50 + 12,52 - 12,48 + 12,46}{4} = 12,49.$$

Абсолютные ошибки (Δ_a) каждого определения равны:

$$\Delta_{a1} = x_1 - \chi = 12,50 - 12,49 = + 0,01;$$

$$\Delta_{a2} = x_2 - \chi = 12,52 - 12,49 = + 0,03;$$

$$\Delta_{a3} = x_3 - \chi = 12,48 - 12,49 = - 0,01;$$

$$\Delta_{a4} = x_4 - \chi = 12,46 - 12,49 = - 0,03.$$

Полученные величины отклонений отдельных измерений от среднего арифметического называются остаточными погрешностями. Алгебраическая сумма остаточных погрешностей равна нулю.

Относительная ошибка измерения (Δ_0) определяется отношением абсолютной ошибки к истинному значению определяемой величины или к среднему арифметическому измерений, выраженному в процентах.

Для примера 1 относительная ошибка:

$$\Delta_0 = \frac{0,0424 - 0,0396}{0,0424} \cdot 100 = \frac{0,0028}{0,0424} \cdot 100 = 6,6\%$$

Для примера 2 относительные ошибки вычисляются для каждого определения:

$$\Delta_{o1} = \frac{\Delta_{a1}}{\chi} \cdot 100 = \frac{0,01}{12,49} \cdot 100 = 0,08\% ;$$

$$\Delta_{o2} = \frac{\Delta_{a2}}{\chi} \cdot 100 = \frac{0,03}{12,49} \cdot 100 = 0,23\% \text{ и т. д.}$$

§2. ИНДИКАТОРНЫЕ ОШИБКИ ТИТРОВАНИЯ

2.1. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Индикаторные ошибки относятся к систематическим ошибкам и возникают тогда, когда изменение окраски индикатора не соответствует точке эквивалентности реагирующих веществ.

При титровании по методу нейтрализации индикаторные ошибки обусловлены несовпадением рН в точке эквивалентности с показателем титрования (рТ) применяющегося индикатора. Различают водородную, гидроксильную, кислотную, щелочную и солевую ошибки титрования.

Водородная ошибка (x_{H^+}) определяется наличием в системе в момент изменения окраски индикатора неоттитрованной сильной кислоты и рассчитывается по уравнению

$$x_{H^+} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{C_H \cdot V_1} \cdot 100,$$

где C_H – молярная концентрация эквивалентов титруемой кислоты; V_1 – объем титруемой кислоты; V_2 – объем раствора в конце титрования.

ПРИМЕР 1. Рассчитать индикаторную ошибку титрования 0,1 н раствора соляной кислоты раствором едкого натра той же концентрации в присутствии метилового оранжевого, рТ которого равен 4.

Решение. При титровании сильной кислоты сильным основанием рН в точке эквивалентности должно быть равно 7, но так как показатель титрования метилового оранжевого 4, титрование заканчивается в кислой среде (рН = 4) в присутствии некоторого количества неоттитрованной сильной кислоты. Поэтому

$$x_{H^+} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1}{10^{-1} \cdot V_1} \cdot 100 = -0,2\%.$$

Минус поставлен потому, что исследуемый раствор соляной кислоты недотитрован.

Гидроксильная ошибка (x_{OH^-}) определяется наличием в системе в момент изменения окраски индикатора неоттитрованного сильного основания, которое полностью диссоциирует на ионы. Ошибка рассчитывается по уравнению

$$x_{OH^-} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{C_H V_1} \cdot 100.$$

ПРИМЕР 2. Рассчитать индикаторную ошибку титрования 0,1 н раствора соляной кислоты раствором едкого натра той же концентрации в присутствии фенолфталеина, рТ которого равен 9.

Решение. В присутствии фенолфталеина титрование заканчивается при рН = 9, т. е. в щелочной среде. Следовательно, в момент изме-

нения окраски индикатора в растворе находится избыток гидроксильных ионов. Поэтому ошибка вычисляется по уравнению

$$x_{OH^-} = + \frac{10^{-(14-9)} \cdot 2V_2}{10^{-1} \cdot V_1} \cdot 100 = +0,02 \%$$

Ошибка имеет положительное значение, так как раствор перетитрован.

Кислотная ошибка определяется наличием в системе в момент изменения окраски индикатора неоттитрованной слабой кислоты и рассчитывается по уравнению

$$x_{HA} = \frac{[\text{неоттитрованная кислота}]}{[\text{оттитрованная кислота}]} = 10^{pK - pT}.$$

ПРИМЕР 3. Вычислить ошибку титрования 0,1 н раствора уксусной кислоты раствором едкого натра той же концентрации в присутствии метилового оранжевого ($pT = 4$).

Решение. При титровании слабой кислоты сильным основанием в точке эквивалентности

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_K + \frac{1}{2} \lg C_K = 7 + 4,73/2 + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 8,72.$$

Так как титрование заканчивается при $pH = pT = 4$, в системе остается некоторое количество неоттитрованной слабой кислоты и

$$x_{HA} = 10^{pK - pT} = 10^{4,73 - 4} = 10^{0,73};$$

$$\lg x_{HA} = 0,73; x_{HA} = 5,4.$$

С другой стороны,

$$x_{HA} = \frac{[\text{неоттитрованная кислота}]}{[\text{оттитрованная кислота}]} = 10^{pK - pT} = 5,4.$$

Если всего было $(5,4 + 1)$ частей кислоты, а осталось неоттитрованной 5,4 части, то

$$(5,4 + 1) \text{ ----- } 100\%;$$

$$X = \frac{5,4 \cdot 100}{6,4} \approx -84\%.$$

$$5,4 \text{ ----- } x \%$$

Щелочная ошибка имеет тот же смысл, что и кислотная, и рассчитывается по уравнению

$$X_{MeOH} = 10^{pK} + pT - 14.$$

ПРИМЕР 4. Вычислить ошибку титрования 0,1 н раствора гидроксида аммония раствором соляной кислоты той же концентрации в присутствии фенолфталеина, рТ которого 9.

Решение. В точке эквивалентности должно быть

$$pH = 7 - 1/2 pK_0 - 1/2 \lg C_0 = 7 - 4,75/2 - \lg 0,05 = 5,28.$$

Так как титрование в присутствии фенолфталеина заканчивается при pH = 9, раствор недотитрован и

$$X_{MeOH} = 10^{4,75+9-14} = 10^{-0,25};$$

$$\lg X_{MeOH} = -0,25; X_{MeOH} = 0,56.$$

Следовательно, (0,56 + 1) ----- 100 % ;

$$0,56 \text{ ----- } x \% ; X = \frac{0,56 \cdot 100}{1,56} \cong -36\%.$$

При титровании многоосновных кислот и их солей в зависимости от рТ применяемого индикатора возможны так называемые солевые ошибки титрования, которые учитываются аналогичным образом по схеме:

- рассчитывают pH в точке эквивалентности;
- сопоставляют значение pH в точке эквивалентности с рТ применяемого индикатора;
- выражают ошибку в виде отношения соответствующих концентраций ионов, находящихся в системе до конца титрования, и вычисляют ошибку.

ПРИМЕР 5. Рассчитать ошибку титрования карбоната натрия до гидрокарбоната в присутствии фенолфталеина (рТ = 9).

$$\text{Решение. } pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,33.$$

рТ фенолфталеина больше значения pH в точке эквивалентности, следовательно, карбонат полностью не оттитрован до гидрокарбоната и

$$x_{MeAn} = \frac{[\text{неоттитрованная соль}]}{[\text{оттитрованная соль}]} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}.$$

Исходя из констант диссоциации угольной кислоты находим концентрации $[CO_3^{2-}]$ и $[HCO_3^-]$:

$$x_{MeAn} = \frac{[\text{неоттитрованная соль}]}{[\text{оттитрованная соль}]} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_2}{[H^+]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-11}}{10^{-9}} = 4,8 \cdot 10^{-2} (4,8 \%).$$

2.2. МЕТОД ОКИСЛЕНИЯ – ВОССТАНОВЛЕНИЯ

При использовании метода окисления – восстановления индикаторные ошибки обусловлены несовпадением величины нормального окислительно-восстановительного потенциала индикатора с потенциалом системы в точке эквивалентности. Если в качестве рабочего раствора применяется раствор окислителя, до точки эквивалентности ошибка Δ рассчитывается из уравнения

$$E = E_0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{-\Delta}{100 - (-\Delta)},$$

где E – потенциал системы в конечной точке титрования; E_0 – нормальный потенциал титруемого восстановителя.

После достижения точки эквивалентности для вычисления ошибки применяется уравнение

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\Delta}{100}.$$

Для выяснения вопроса о том, перетитрован или недотитрован раствор, вычисляется потенциал системы в точке эквивалентности по уравнению

$$E_s = \frac{aE_0' + bE_0''}{a + b},$$

где a и b – количество электронов окислителя и восстановителя соответственно, принимающих участие в реакции; E_0' и E_0'' – значения нормальных окислительно-восстановительных потенциалов.

Полученное значение потенциала сравнивается с потенциалом системы в момент окончания титрования.

ПРИМЕР 1. Рассчитать ошибку титрования двухвалентного железа перманганатом калия до потенциала 910 мВ.

Решение. В точке эквивалентности

$$E_s = \frac{1 \cdot 770 + 5 \cdot 1520}{1 + 5} = 1395 \text{ мВ}.$$

Поскольку 1395 мВ > 910 мВ, при $E = 910$ мВ раствор двухвалентного железа недотитрован и ошибку нужно рассчитывать из уравнения

$$E = E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} - \frac{0,058}{1} \lg \frac{-\Delta}{100 - (-\Delta)};$$

$$910 = 770 - 58 \lg \frac{-\Delta}{100 - (-\Delta)};$$

$$\frac{910 - 770}{58} = -\lg \frac{-\Delta}{100 - (-\Delta)};$$

$$\lg \frac{-\Delta}{100 - (-\Delta)} = 3,59;$$

$$\Delta = -0,39\%.$$

2.3. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ И КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

При титровании по методу осаждения в качестве индикаторов используют вещества, которые с рабочим раствором образуют трудно-растворимые осадки. Если индикатор выбран правильно, осадок выпадет после достижения точки эквивалентности, поэтому ошибка титрования имеет положительное значение.

Абсолютная ошибка определяется разностью между концентрацией металл-иона в конце титрования $[Me]_к$ и его концентрацией в точке эквивалентности $[Me]_э$. Концентрации $[Me]_к$ и $[Me]_э$ рассчитываются из величин произведений растворимости соответствующих труднорастворимых осадков.

ПРИМЕР 1. Вычислить индикаторную ошибку титрования 25 мл раствора хлорида натрия в присутствии 2 мл 0,01 М раствора хромата калия 0,05 М раствором азотнокислого серебра ($PP_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$; $PP_{Ag_2CrO_4} = 2 \cdot 10^{-12}$).

Решение. Концентрация хромата калия в титруемом растворе

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 0,01}{25} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Осадок хромата серебра из $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствора начинает выпадать при

$$[Ag^+]_к = \sqrt{\frac{PP_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{8 \cdot 10^{-4}}} = 0,5 \cdot 10^{-4}.$$

В точке эквивалентности

$$[Ag^+]_k = \sqrt{ПП_{AgCl}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,27 \cdot 10^{-5}.$$

Тогда относительная ошибка титрования

$$\Delta_0 = \frac{0,5 \cdot 10^{-4} - 1,27 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = 0,075\%.$$

Для вычисления индикаторных ошибок в **комплексометрии** Рингбом предложил уравнение*

$$\Delta(\%) = \frac{460 \cdot \Delta pM}{([M] \cdot K'_{MY})^{1/2}},$$

где K'_{MY} – эффективная константа устойчивости трилоната; $[M]$ – общая концентрация металлического иона в растворе; ΔpM – разность между концентрациями Me -иона в конечной точке титрования (pM_k) и в точке эквивалентности ($pM_э$). (Опытным путем установлено, что при визуальном способе установлении точки эквивалентности $\Delta pM = 0,5$.)

Эффективная константа устойчивости K'_{MY} вычисляется по уравнению

$$K'_{MY} = \frac{K_{MY}}{a_{H^+} \cdot \beta_{NH_3}},$$

где K'_{MY} – константа устойчивости трилоната; a_{H^+} – доля ЭДТА-иона, не связанного с водородом, при определении pH; β_{NH_3} – доля Me -иона, не связанного в комплекс с аммиаком.

Значения $\lg a_{H^+}$ для этилендиаминтетрауксусной кислоты при различных pH приведены ниже:

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\lg a_{H^+}$	18,0	13,5	10,6	8,4	6,5	4,7	3,3	2,3	1,3	0,45	0,07	0,01

Величина β рассчитывается по уравнению

$$\beta = \frac{1}{1 + K_1[X] + K_1K_2[X]^2 + \dots + K_n[X]^n},$$

где $[X]$ – концентрация иона комплексобразователя.

ЗАДАНИЯ

ОШИБКИ В ВЕСОВОМ АНАЛИЗЕ

1. Масса стеклянного бюкса равна 12,5852 г. При взвешивании на аналитических весах получено значение 12,5848 г. Рассчитать относительную ошибку взвешивания. (Ответ: 0,0032 %)

2. Какова относительная ошибка округления молекулярной массы хлорида натрия 58,443 до 58,4? (Ответ: 0,074 %)

3. Какова относительная ошибка определения хлорид-иона в хлориде серебра, если известно, что вместо 75 получено 73,9 %? (Ответ: 1,47 %)

4. В стандартном образце сплава вместо 1,2 найдено 1,18 % никеля. Рассчитайте относительную ошибку определения. (1,67 %)

5. В химически чистом хлориде натрия определено 60,5 % хлорид-ионов. Чему равны абсолютная и относительная ошибки определения? (0,18 %; 0,29 %).

6. При анализе медного сплава сделано несколько параллельных определений, в результате которых обнаружено 0,5648; 0,5642; 0,565; 0,5652; 0,5647 г меди. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки определения.

7. При определении железа в виде Fe_2O_3 после прокаливания в 0,1930 г осадка оказалось 3 % $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Какая относительная ошибка определения за счет недостаточного прокаливания осадка? (0,77 %).

8. При определении никеля с помощью диметилглиоксима в 0,0988 г весовой формы NiO после прокаливания осталось 2 % диметилглиоксимата никеля. Рассчитайте относительную ошибку определения за счет недостаточного прокаливания осадка? (1,5 %).

9. В результате анализа доломита в пяти пробах обнаружено 0,8473; 0,8465; 0,8467; 0,8469; 0,847 г окиси кальция. Вычислить абсолютную и относительную ошибки определения.

10. При определении магния в семи параллельных пробах обнаружено 0,685; 0,6855; 0,6858; 0,6848; 0,6852; 0,6849; 0,6845 г пиррофосфата магния. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки определения.

11. В пяти пробах раствора определен барий в виде сульфата. После прокаливания масса осадка оказалась равной 0,43754; 0,4389; 0,4372; 0,4385; 0,4382 г. Чему равны абсолютная и относительная ошибки определения?

12. В результате пяти определений в природном силикате обнаружено 79,05; 78,7; 78,9; 80,1; 80,05 % SiO_2 . Вычислить абсолютную и относительную ошибки определения.

ЗАДАНИЯ

МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

1. Чему равна абсолютная ошибка определения, если 5 мл исследуемого раствора титровать с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ мл? Как изменится ошибка, если объем титруемого раствора увеличить до 25 мл? ($4 \cdot 10^{-3}$ мл; уменьшится в 5 раз)

2. Относительная ошибка титрования 10 мл исследуемого раствора, проведенного с точностью до $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ мл, равна 0,2 %. Какой нужно взять объем исследуемого раствора, чтобы уменьшить ошибку в 5 раз? (50 мл)

3. При проверке градуировки мерной колбы емкостью 100 мл установлено, что истинный объем ее равен 101,3 мл. Какая ошибка будет допущена при приготовлении растворов, если не учитывать эту погрешность? (1,28 %)

4. Масса воды, отобранной 10-миллиметровой пипеткой при 20 °С, равна 10,1351 г. Рассчитать истинный объем пипетки и ошибку, которая возникает при использовании этой пипетки без учета погрешности градуировки ($\rho_{\text{но}}$ при 20 °С 0,9982).

5. Для определения концентрации раствора едкого натра в качестве установочного вещества используется щавелевая кислота, содержащая две молекулы кристаллизационной воды ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Какая будет ошибка, если использовать для этой цели кислоту с 0,5 молекулами кристаллизационной воды? (21 %)

6. Чему равна ошибка определения молярной концентрации эквивалентов раствора едкого натра, если в навеске 20,00 г исходного препарата, растворенной в 500 мл воды, содержится 5,00 % карбоната натрия? (1,21 %)

7. При титровании раствора едкого натра затрачено 12,25 мл; 12,30 мл; 12,19 мл; 12,22 мл; 12,2 мл раствора соляной кислоты. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки определения.

8. Вычислить ошибку титрования 10 мл 0,1 н раствора хлорной кислоты 0,1 н раствором NaOH в присутствии индикатора с $pT = 9$. (+ 0,02 %)

9. Вычислить ошибку титрования 20 мл 0,01 н раствора H_2SO_4 0,01 н раствором NaOH в присутствии метилового красного, pT которого равен 5. (-0,2 %)

10. При определении концентрации щелочи на титрование 20 мл ушло 25 мл 0,01 н раствора соляной кислоты. Рассчитать ошибку титрования, если в качестве индикатора использовался фенолфталеин. (0,22 %)

11. Рассчитать индикаторную ошибку титрования 0,1 н фтористоводородной кислоты едким кали той же концентрации в присутствии метилового красного. ($pT = 5$); $pK_{HF} = 3,13$. (1,34 %)

12. Титрование 0,01 н уксусной кислоты проводилось 0,01 н раствором едкого кали в присутствии лакмуса ($pT = 7$). Рассчитать индикаторную ошибку. (0,53 %)

13. Рассчитать индикаторную ошибку титрования 0,1 н раствора гидроксида аммония 0,1 н раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. (0,2 %)

14. 20 мл приблизительно 0,1 н раствора соляной кислоты титровали 0,07 н раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина ($pT = 9$). Рассчитать индикаторную ошибку определения. (+ 0,028 %)

15. Во сколько раз индикаторная ошибка титрования серной кислоты в присутствии метилового оранжевого больше, чем в присутствии метилового красного? (в 10 раз)

16. С каким индикатором феноловым красным ($pT = 8$) или фенолфталеином ($pT = 9$) можно получить меньшую (во сколько раз?) ошибку при титровании 0,1 н раствора соляной кислоты раствором едкого натра той же концентрации? (с феноловым красным в 10 раз)

17. Рассчитать индикаторную ошибку титрования 20 мл 0,1 н раствора фосфорной кислоты 0,1 н раствором едкого натра до образования одно- и двузамещенного фосфата натрия, если титрование до NaH_2PO_4 велось в присутствии метилового оранжевого ($pT = 4$), а до Na_2HPO_4 – в присутствии фенолфталеина ($pT = 9$). (6,2 %; 4,4 %)

18. Какая индикаторная ошибка будет допущена, если соляную кислоту, находящуюся в смеси с эквивалентным количеством хлорида аммония, определять титрованием 0,1 н раствором едкого натра в присутствии метилового оранжевого ($pT = 4$)? (-0,2 %)

19. На титрование 20 мл 0,1 н раствора едкого натра в присутствии фенолфталеина израсходовано 20 мл 0,1 н раствора соляной кислоты. Как изменится индикаторная ошибка, если раствор NaOH загрязнен карбонатом натрия? (в 240 раз)

20. Вычислите индикаторную ошибку титрования 0,2 н раствора H_2SO_4 0,2 н раствором NaOH с индикатором фенолфталеином ($pT = 9$). (+ 0,01 %)

21. Вычислите индикаторную ошибку титрования 0,2 н раствора HCl 0,2 н раствором NaOH с индикатором фенолфталеином ($pT = 9$). (-0,01 %)

22. Вычислите индикаторную ошибку титрования 0,2 н раствора HCl 0,2 н раствором NaOH с индикатором метиловым красным ($pT = 5$). (-0,01 %)

23. Рассчитать индикаторную ошибку титрования 0,3 н раствора HCOOH 0,3 н раствором NaOH с индикатором метиловым красным ($\text{pT} = 5$). (-5,26 %)

24. Вычислить ошибку титрования 0,2 н раствора NH_3 0,2 н раствором H_2SO_4 в присутствии фенолфталеина ($\text{pT} = 9$). (36,5 %)

25. Чему равна индикаторная ошибка титрования 0,2 н раствора HCOOH 0,2 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина ($\text{pT} = 9$)? (+ 0,01 %)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев, В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – М. : Высшая школа, 1972. – Ч. 1. – 504 с.
2. Баев, А. К. Химические методы анализа / А. К. Баев [и др.]. – Минск : МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2005. – 54 с.
3. Васильев, В. П. Аналитическая химия / В. П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1989. – Ч. 1. – 320 с.
4. Золотов, Ю. А. Очерки аналитической химии / Ю. А. Золотов. – М. : Химия, 1977. – 240 с.
5. Крешков, А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1976. – Кн. 1. – 498 с.
6. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье – М. : Химия, 1989. – 447 с.
7. Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 1996. – Кн. 1. – 382 с.
8. Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 1996. – Кн. 2. – 382 с.
9. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.
10. Янсон, Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон, Я. К. Путнинь. – М. : Высшая школа, 1980. – 268 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Приближенные значения средних коэффициентов активности ионов при различной силе раствора

Ионная сила	Коэффициент активности ионов			
	Однозарядные	Двухзарядные	Трехзарядные	Четырехзарядные
0,0001	0,99	0,95	0,90	0,83
0,0002	0,98	0,94	0,87	0,77
0,0005	0,97	0,90	0,80	0,67
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,002	0,95	0,81	0,64	0,45
0,0025	0,95	0,81	0,63	0,44
0,005	0,93	0,74	0,52	0,33
0,01	0,90	0,67	0,42	0,23
0,025	0,86	0,56	0,29	0,13
0,05	0,84	0,50	0,21	0,06
0,1	0,81	0,44	0,16	0,04
0,2	0,80	0,41	0,14	0,03
0,3	0,81	0,42	0,14	0,03
0,4	0,82	0,45	0,17	0,04
0,5	0,84	0,50	0,21	0,06
0,6	0,87	0,56	0,27	0,01
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85

Таблица 2

Произведения растворимости некоторых малорастворимых веществ

Формула	ПР	Формула	ПР	Формула	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-2}$	Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂	$2,3 \cdot 10^{-25}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ Br ₂	$5,8 \cdot 10^{-3}$	Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$8,3 \cdot 10^{-20}$	Mn(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-36}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Mn(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-56}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ag ₃ Fe(CN) ₆	$1,0 \cdot 10^{-22}$	FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	(NH ₄) ₃ Co(NO ₂) ₆	$7,6 \cdot 10^{-6}$
Ag ₄ Fe(CN) ₆	$8,5 \cdot 10^{-45}$	FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Na ₂ SiF ₆	$2,8 \cdot 10^{-4}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Fe(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-16}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$	NiC ₂ O ₄	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ S	$2,0 \cdot 10^{-50}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	Ni(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-18}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
Ag ₂ SO ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$	Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ SO ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	KClO ₄	$1,1 \cdot 10^{-2}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	KIO ₄	$8,3 \cdot 10^{-4}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	K ₂ SiF ₆	$8,7 \cdot 10^{-7}$	Sc(OH) ₃	$5,0 \cdot 10^{-37}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$
CoCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Mg(IO ₃) ₂	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Sn(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-57}$
Co(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$	Mg(OH) ₂	$2,6 \cdot 10^{-9}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$	Ti(OH) ₄	$6,3 \cdot 10^{-52}$
CuBr	$5,3 \cdot 10^{-9}$	MgSO ₃	$3,0 \cdot 10^{-3}$	W(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-50}$
CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	ZnCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-11}$
CuC ₂ O ₄	$3,0 \cdot 10^{-8}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$	ZnC ₂ O ₄	$2,8 \cdot 10^{-8}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	MnC ₂ O ₄	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Zn(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-17}$
CuCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-6}$	Mn ₂ Fe(CN) ₆	$7,9 \cdot 10^{-13}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Таблица 3

Плотности и концентрации растворов в воде при 20 °С

а) растворы гидроксида натрия

Плотность, г/см ³	ω, % масс.	Плотность, г/см ³	ω, % масс.	Плотность, г/см ³	ω, % масс.
1,000	0,059	1,180	16,44	1,360	33,06
1,005	0,602	1,185	16,89	1,365	33,54
1,010	1,045	1,190	17,345	1,370	34,03
1,015	1,49	1,195	17,80	1,375	34,52
1,020	1,94	1,200	18,255	1,380	35,01
1,025	2,39	1,205	18,71	1,385	35,505
1,030	2,84	1,225	20,53	1,390	36,00
1,035	3,29	1,230	20,98	1,395	36,495
1,040	3,745	1,235	21,44	1,400	36,99
1,045	4,20	1,240	21,90	1,405	37,49
1,050	4,655	1,245	22,36	1,410	37,99
1,055	5,11	1,250	22,82	1,415	38,49
1,060	5,56	1,255	23,275	1,420	38,99
1,065	6,02	1,260	23,73	1,425	39,495
1,070	6,47	1,265	24,19	1,430	40,00
1,075	6,93	1,210	19,16	1,435	40,515
1,080	7,38	1,215	19,62	1,440	41,03
1,085	7,83	1,220	20,07	1,445	41,55
1,090	8,28	1,270	24,645	1,450	42,07
1,095	8,74	1,275	25,10	1,455	42,59
1,100	9,19	1,280	25,56	1,460	43,12
1,105	9,645'	1,285	25,02	1,465	43,64
1,110	10,10	1,290	26,48	1,470	44,17
1,115	10,555	1,295	26,94	1,475	44,695
1,120	11,01	1,300	27,41	1,480	45,22
1,125	11,46	1,305	27,87	1,485	45,75
1,130	11,92	1,310	28,33	1,490	46,27
1,135	12,37	1,315	28,80	1,495	46,80
1,140	12,83	1,320	29,26	1,500	47,33
1,145	13,28	1,325	29,73	1,505	47,85
1,150	13,73	1,330	30,20	1,510	48,38
1,155	14,18	1,335	30,67	1,515	48,905
1,160	14,64	1,340	31,14	1,520	49,44
1,165	15,09	1,345	31,62	1,525	49,97
1,170	15,54	1,350	32,10	1,530	50,50
1,175	15,99	1,355	32,58		

б) растворы соляной кислоты

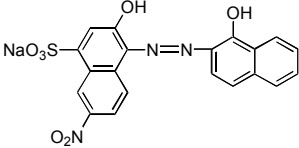
Плотность, г/см ³	ω, % масс.	Плотность, г/см ³	ω, % масс.	Плотность, г/см ³	ω, % масс.
1,000	0,3600	1,070	14,495	1,140	28,18
1,005	1,360	1,075	15,485	1,145	29,17
1,010	2,364	1,080	16,47	1,150	30,14
1,015	3,374	1,085	17,45	1,155	31,14
1,020	4,388	1,090	18,43	1,160	32,14
1,025	5,408	1,095	19,41	1,165	33,16
1,030	6,433	1,100	20,39	1,170	34,18
1,035	7,464	1,105	21,36	1,175	35,20
1,040	8,490	1,110	22,33	1,180	36,23
1,045	9,510	1,115	23,29	1,185	37,27
1,050	10,52	1,120	24,25	1,190	38,32
1,055	11,52	1,125	25,22	1,195	39,37
1,060	12,51	1,130	26,20	1,198	40,00
1,065	13,50	1,135	27,18		

Таблица 4

Константы ионизации некоторых кислот и оснований

а) кислоты

Название	Формула	K_i	K_a	pK_a
Адипиновая	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	K_1	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
		K_2	$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
Азотистая α -Аланин	$\begin{array}{c} \text{HNO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{array}$	K_1	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
			$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
Аскорбиновая	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC}-(\text{HO})\text{C}=\text{C}(\text{OH})=\text{CO} \\ \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array}$	K_1	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
		K_2	$4,6 \cdot 10^{-12}$	11,34
Бензойная Борная (орто)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \\ \text{H}_3\text{BO}_3 \end{array}$	K_1	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
		K_1	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		K_2	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
(тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	K_3	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
		K_1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		K_2	$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Вольфрамовая	H_2WO_4	K_1	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
		K_2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70
Глутаровая	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	K_1	$4,6 \cdot 10^{-5}$	4,34
		K_2	$5,4 \cdot 10^{-6}$	5,27
Иодная	H_3IO_4	K_1	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,61
		K_2	$4,3 \cdot 10^{-9}$	8,33
		K_3	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,0
Лимонная	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2 \end{array}$	K_1	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
		K_2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66
		K_3	$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
		K_4	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,0
Малеиновая	HOOCCH=CHCOOH	K_1	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
		K_2	$6,0 \cdot 10^{-7}$	6,22
Молочная	CH ₃ CH(OH)COOH		$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	HCOOH		$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	H_3AsO_4	K_1	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
		K_2	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
		K_3	$2,9 \cdot 10^{-12}$	11,53
Пикриновая	HOС ₆ H ₂ (NO ₂) ₃		$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,38

Название	Формула	K_i	K_a	pK_a
Салициловая	$C_6H_4(OH)COOH$	K_1	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
		K_2	$2,6 \cdot 10^{-14}$	13,59
Селенисто- водородная	H_2Se	K_1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
		K_2	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Сернистая	H_2SO_3	K_1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	H_2S	K_1	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
Синильная Теллуристая	H_2TeO_3	K_1	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
		K_2	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Теллури- водородная	H_2Te	K_1	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,57
		K_2	$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74
Угольная	H_2CO_3	K_1	$2,3 \cdot 10^{-3}$	2,64
		K_2	$6,9 \cdot 10^{-13}$	12,16
Уксусная Фосфорная (орто)	CH_3COOH H_3PO_4	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		K_2	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Фтороводородная Хлорноватистая Хромовая	HF $HClO$ H_2CrO_4	K_1	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
		K_1	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
		K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Циановая Щавелевая	$HOCN$ $H_2C_2O_4$	K_3	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
		K_1	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Эриохром черный Т		K_1	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
		K_1	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
Этилендиамин- тетрауксусная	$(CH_2N)_2(CH_2COOH)_4$	K_2	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
		K_1	$2,7 \cdot 10^{-4}$	3,57
		K_1	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		K_2	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
		K_1	$5,0 \cdot 10^{-7}$	6,3
		K_2	$2,8 \cdot 10^{-12}$	11,55
		K_1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
		K_2	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
		K_3	$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
		K_4	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26

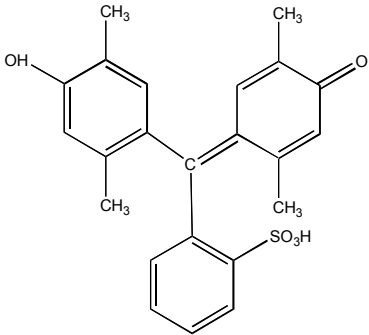
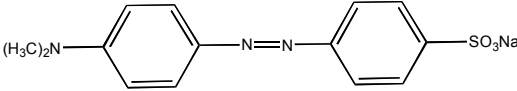
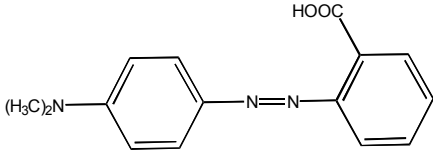
Название	Формула	K_i	K_a	pK_a
Яблочная	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	K_1	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,46
		K_2	$8,9 \cdot 10^{-6}$	5,05
н-Хлорпропановая	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$	K_1	$1,14 \cdot 10^{-4}$	3,98

б) основания

Название	Формула	K_a	pK_a
Аммиака раствор	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
н-Бензиламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Бутиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,22
Гидроксиламин	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Гуанидин	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$	$3,55 \cdot 10^{-1}$	0,55
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Пиперидин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,88
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19

Таблица 5

Некоторые кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Формула	Интервал перехода pH и окраска индикатора
Тимоловый синий, 1-й переход		1,2–2,8 Красная – желтая
Метилловый оранжевый		3,1–4,0 Красная – желтая
Метилловый красный		4,2–6,2 Красная – желтая

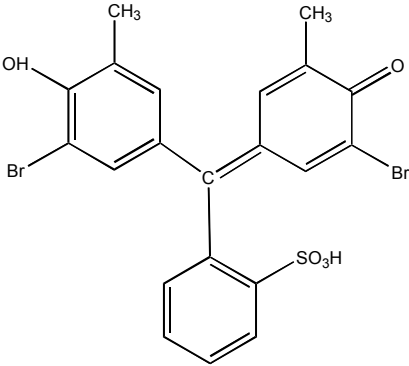
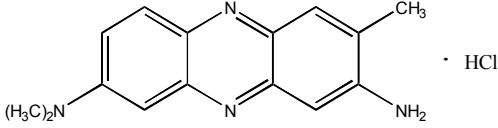
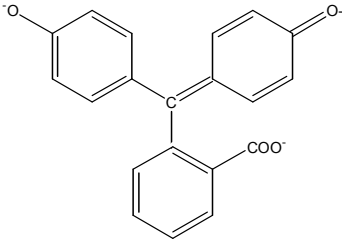
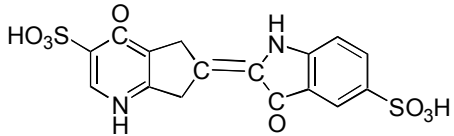
Индикатор	Формула	Интервал перехода pH и окраска индикатора
Бромкрезоловый пурпурный		5,2–6,8 Желтая – пурпурная
Нейтральный красный		6,8–8,4 Красная – желтая
Тимоловый синий, 2-й переход	См. №1	8,0–9,6 Желтая – синяя
Фенолфталеин		8,2–10,0 Нет – пурпурная
Индигокармин		11,6–14,0 Синяя – желтая

Таблица 6

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы

Элемент	Высшая степень окисления	+ne ⁻	Низшая степень окисления	E ^o , В
Ag	Ag ⁺	+e ⁻	Ag	+0,7994
	AgCl	+e ⁻	Ag + Cl ⁻	+0,222
	AgI	+e ⁻	Ag + I ⁻	-0,152
Al	Al ³⁺	+3e ⁻	Al	-1,66
	Al(OH) ₃	+3e ⁻	Al + 3OH ⁻	-2,29
	AlF ₆ ³⁻	+3e ⁻	Al + 6F ⁻	-2,07
Br	Br ₂	+2e ⁻	2Br ⁻	+1,087
	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+6e ⁻	Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,45
	BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+6e ⁻	Br ⁻ + 6OH ⁻	+0,61
C	C ₆ H ₄ O ₂ (хинон) + 2H ⁺	+2e ⁻	C ₆ H ₄ (OH) ₂ (гидрохинон)	+0,6994
	HCHO + 2H ⁺	+2e ⁻	CH ₃ OH	+0,19
	CH ₃ CHO	+2e ⁻	C ₂ H ₅ OH	+0,19
	HCOOH + 2H ⁺	+2e ⁻	HCHO + H ₂ O	-0,01
	CH ₃ COOH + 2H ⁺	+2e ⁻	CH ₃ CHO + H ₂ O	-0,12
	HCOO ⁻ + 2H ₂ O	+2e ⁻	HCHO + 3OH ⁻	-1,07
	CO ₂ + N ₂ + 6H ⁺	+6e ⁻	CO(NH ₂) ₂ + H ₂ O	+0,1
	CO ₂ + 2H ⁺	+2e ⁻	HCOOH	-0,20
	2CO ₂ + 2H ⁺	+2e ⁻	H ₂ C ₂ O ₄	-0,49
	Ce	Ce ⁴⁺	+e ⁻	Ce ³⁺
	CeOH ³⁺	+e ⁻	Ce ³⁺ + H ₂ O	+1,70
Cl	Cl ₂	+2e ⁻	2Cl ⁻	+1,359
	ClO ₄ ⁻ + H ₂ O	+2e ⁻	ClO ₃ ⁻ + 2OH ⁻	+0,36
	ClO ₄ ⁻ + H ⁺	+8e ⁻	Cl ⁻ + 4H ₂ O	+1,38
Co	Co ³⁺	+e ⁻	Co ²⁺	+1,95
	Co ²⁺	+2e ⁻	Co	-0,29
Cr	Cr ³⁺	+e ⁻	Cr ²⁺	-0,41
	Cr ³⁺	+3e ⁻	Cr	-0,74
	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺	+6e ⁻	Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
	CrO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O	+3e ⁻	Cr(OH) ₃	-0,13
Cu	Cu ²⁺	+2e ⁻	Cu	+0,345
	Cu ²⁺ + I ⁻	+e ⁻	CuI	+0,86
F	F ₂	+2e ⁻	2F ⁻	+2,77
Fe	Fe ³⁺	+e ⁻	Fe ²⁺	+0,771
H	2H ⁺	+2e ⁻	H ₂	0,000

Элемент	Высшая степень окисления	+ne ⁻	Низшая степень окисления	E ^o , В
	2H ⁺ (10 ⁻⁷ М)	+2e ⁻	H ₂	-0,414
	2H ₂ O	+2e ⁻	H ₂ + 2OH ⁻	-0,828
	HO ₂ ⁻ + H ₂ O	+2e ⁻	3OH ⁻	+0,88
Hg	Hg ²⁺	+2e ⁻	Hg	+0,85
I	I ₂	+2e ⁻	2I ⁻	+0,621
	IO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+6e ⁻	I ⁻ + 3H ₂ O	+1,08
	IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+6e ⁻	I ⁻ + 6OH ⁻	+0,26
Mn	MnO ₂ + 4H ⁺	+2e ⁻	Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,23
	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺	+3e ⁻	MnO ₂ + 2H ₂ O	+1,69
	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O	+3e ⁻	MnO ₂ + 4OH ⁻	+0,60
	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	+5e ⁻	Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
N	NO ₂ ⁻ + H ₂ O	+e ⁻	NO + 2OH ⁻	-0,46
	2HNO ₂ + 6H ⁺	+6e ⁻	N ₂ + 4H ₂ O	+1,44
	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺	+e ⁻	NO ₂ + H ₂ O	+0,80
	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺	+3e ⁻	NO + 2H ₂ O	+0,96
	2NO ₃ ⁻ + 12H ⁺	+10e ⁻	N ₂ + 6H ₂ O	+1,24
	NO ₃ ⁻ + 10H ⁺	+8e ⁻	NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	+0,87
Ni	Ni ²⁺	+2e ⁻		-0,228
O	O ₂ + 4H ⁺	+4e ⁻	2H ₂ O	+1,229
	O ₂ + 2H ₂ O	+4e ⁻	4OH ⁻	+0,401
	O ₂ + 2H ⁺	+2e ⁻	H ₂ O ₂	+0,682
	H ₂ O ₂ + 2H ⁺	+2e ⁻	2H ₂ O	+1,77
P	H ₃ PO ₄ + 5H ⁺	+5e ⁻	P + 4H ₂ O	-0,41
Pb	Pb ²⁺	+2e ⁻	Pb	-0,126
S	2H ⁺	+2e ⁻	H ₂ S	+0,171
	S ₄ O ₆ ²⁻	+2e ⁻	2S ₂ O ₃ ²⁻	+0,09
	H ₂ SO ₃ + 4H ⁺	+4e ⁻	S + 3H ₂ O	+0,45
	SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺	+2e ⁻	H ₂ SO ₃ + H ₂ O	+0,17
	SO ₄ ²⁻ + 8H ⁺	+6e ⁻	S + 4H ₂ O	+0,36
	SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺	+8e ⁻	H ₂ S + 4H ₂ O	+0,31
	S ₂ O ₈ ²⁻	+2e ⁻	2SO ₄ ²⁻	+2,01
Sn	Sn ²⁺	+2e ⁻	Sn	-0,140
Zn	Zn ²⁺	+2e ⁻	Zn	-0,764

Таблица 7

Важнейшие окислительно-восстановительные индикаторы

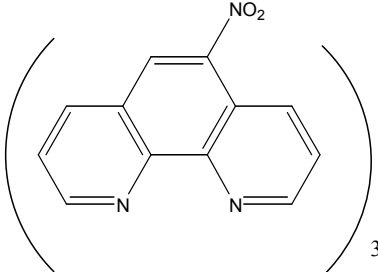
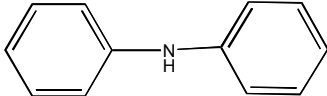
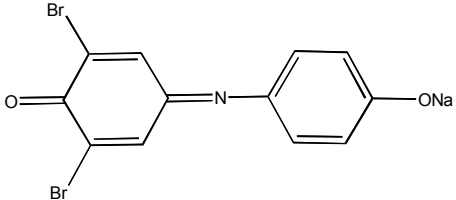
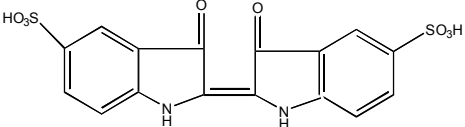
Индикатор	Окислительная форма	E°, В	Окраска	
			Окисленной формы	Восстановленной формы
Нитроферроин, комплекс с Fe ²⁺		+1,25	Голубая	Красная
Дифениламин		+0,76	Фиолетовая	Нет
2,6-Дибромфенол-индофенол, Na-соль		+0,668 (pH=0); +0,216 (pH=7)	Синяя	Нет
Индигокармин		+0,291 (pH=0); -0,125 (pH=7)	Синяя	Нет

Таблица 8

Константы устойчивости комплексных ионов

Центральный ион	$\lg K_1$	$\lg K_{1,2}$	$\lg K_{1,2,3}$	$\lg K_{1,2,3,4}$	$\lg K_{1,2,3,4,5}$	$\lg K_{1,2,3,4,5,6}$	Ионная сила
Комплексы с аммиаком (NH ₃)							
Co ²⁺	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39	0
Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,9	0
Ni ²⁺	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01	0
Zn ²⁺	2,18	4,43	6,93	9,08	9,46	12,75	0
Гидроксокомплексы (OH)							
Al ³⁺	9,03	18,7	27	33	-	-	0
Cr ³⁺	10	18,3	24	28,6	-	-	0
Cu ²⁺	6,0	10,7	14,2	16,4	-	-	0
Pb ²⁺	7,5	10,5	13,9	-	-	-	0
Фторидные комплексы (F)							
Al ³⁺	7,1	11,9	15,8	18,5	20,2	20,67	0
Fe ³⁺	6,0	10,7	13,7	15,7	16,1	16,1	0
Sc ³⁺	7,0	12,9	17,3	20,8	-	-	0
Этилендиаминтетраацетатные комплексы (Y ⁴⁻)							
Al ³⁺	16,5	-	-	-	-	-	0,1
Ba ²⁺	7,8	-	-	-	-	-	0
Ca ²⁺	10,6	-	-	-	-	-	0,1
Co ²⁺	16,3	-	-	-	-	-	0,1
Cr ³⁺	23,4	-	-	-	-	-	0,1
Cu ²⁺	18,8	-	-	-	-	-	0,1
Fe ³⁺	24,2	-	-	-	-	-	0
Mg ²⁺	9,12	-	-	-	-	-	0
Pb ²⁺	18,0	-	-	-	-	-	0,1
Zn ²⁺	16,3	-	-	-	-	-	0,1
Этилендиаминтетраацетатные комплексы (NY ³⁻)							
Al ³⁺	3,4	-	-	-	-	-	0,1
Ca ²⁺	3,5	-	-	-	-	-	0,1
Co ²⁺	9,2	-	-	-	-	-	0,1

Центральный ион	$\lg K_1$	$\lg K_{1,2}$	$\lg K_{1,2,3}$	$\lg K_{1,2,3,4}$	$\lg K_{1,2,3,4,5}$	$\lg K_{1,2,3,4,5,6}$	Ионная сила
Cu^{2+}	11,5	-	-	-	-	-	0,1
Fe^{3+}	14,6	-	-	-	-	-	0
Mg^{2+}	2,28	-	-	-	-	-	0
Pb^{2+}	10,6	-	-	-	-	-	0,1
Zn^{2+}	9,0	-	-	-	-	-	0,1

Примечание. Две и более цифр индекса поставлены у констант полной диссоциации комплексов с соответствующим числом групп лиганда, например для комплекса Fe^{3+} с хлорид-ионами

$$K_{1,2} = \frac{c_{\text{FeCl}_2^+}}{c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{\text{Cl}^-}^2}; \quad K_{1,2,3} = \frac{c_{\text{FeCl}_2^+}}{c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{\text{Cl}^-}^3}.$$

Таблица 9

Наиболее распространенные индикаторы в комплексонометрии

Индикатор, концентрация	Определяемые ионы, условия определения
Арсенazo I, 0,1 % водный раствор	Ca^{2+} , Mg^{2+} – pH = 10, фиолетовая – оранжевая
Дитизон, 0,075 % раствор в этиловом спирте	Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , – pH = 4–6, 50 %-ный спирт, розовая – голубая, зеленая или желтая в зависимости от pH Al^{3+} – обратное титрование солью цинка, зеленая – красная.
Ксиленоловый оранжевый, 0,5 % раствор в этаноле	Cd^{2+} , Fe^{2+} – pH = 5–6, уротропиновый буфер; красная – желтая Zn^{2+} , Pb^{2+} – pH = 5, ацетатный буфер, красная – желтая
Мурексид, 0,2 % смесь индикатора с твердым хлоридом натрия	Ca^{2+} – pH \geq 12; Co^{2+} – pH = 8, NH_3 ; Cu^{2+} – pH = 7–8, NH_3 , красная – фиолетовая Ni^{2+} – pH = 8,5 – 9,5, NH_3 , оранжевая – фиолетовая
Сульфосалициловая кислота, 5 % водный раствор	Fe^{3+} – pH = 2–3, ацетатный буфер, горячий раствор, красная – желтая
Эриохром черный Т, 1 % смесь индикатора с твердым хлоридом натрия	Al^{3+} – pH = 7–8, обратное титрование солью цинка в присутствии пиридина; Ba^{2+} – pH = 10, титрование в присутствии комплексоната магния; Cd^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} – pH = 10, винно-красная – синяя

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
РАЗДЕЛ 1. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	4
§1. ИОННАЯ СИЛА, АКТИВНОСТЬ, КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ	4
§2. РАСЧЕТ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ МАСС	7
§3. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ.....	11
§4. РАСЧЕТ ЗНАЧЕНИЙ pH В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ22	
§5. ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ	31
§6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ..	36
§7. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ.....	45
РАЗДЕЛ 2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	49
§1. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ	50
§2. ВЫЧИСЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОСАДКА ПО ВЕЛИЧИНЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ	51
§3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ ОСАДКА	52
РАЗДЕЛ 3. ОШИБКИ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ.....	60
§1. СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ И СЛУЧАЙНЫЕ ОШИБКИ.....	60
§2. ИНДИКАТОРНЫЕ ОШИБКИ ТИТРОВАНИЯ	61
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	72
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	73

Учебное издание

Подобед Людмила Фадеевна,
Баев Алексей Кузьмич.

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Химические методы анализа

Редактор *М. И. Авхимович*
Корректор *С. О. Сараева*
Компьютерная верстка *М. Л. Юркова*

Подписано в печать 5.12.07. Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 5,75. Уч.-изд. л. 2,51. Тираж 100 экз. Заказ № 42.

Издатель и полиграфическое исполнение
учреждение образования «Международный государственный
экологический университет имени А. Д. Сахарова»
ЛИ № 02330/0131580 от 28.07.2005 г.
ул. Долгобродская, 23, 220009, г. Минск, Республика Беларусь
E-mail: info@iseu.by
URL: <http://www.iseu.by>