

443
T-52



для
высшей
школы

В.Н.Толстоусов, С.М.Эфрос

**Задачник
по
количественному
анализу**

545
T-52



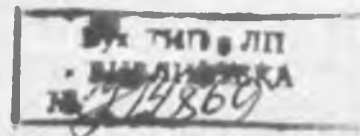
В.Н.Толстоусов, С.М.Эфрос

Задачник по количественному анализу

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
химико-технологических специальностей вузов*



Ленинград "ХИМИЯ"
Ленинградское отделение
1986



Толстоусов В. Н., Эфрос С. М.

Задачник по количественному анализу: Учеб. пособие для вузов. — Л.: Химия, 1986. — 160 с.

Содержит задачи по гравиметрическим и титриметрическим методам анализа. Задачи группируются в последовательности прохождения курса количественного анализа. Каждой главе предшествуют примеры решения типовых задач. В конце книги даны развернутые ответы — решения, облегчающие освоение материала при самостоятельном изучении методов решения задач. Физические величины представлены в соответствии с Международной системой единиц (СИ).

Предназначено для студентов высших учебных заведений; может быть использовано также учащимися техникумов, изучающими химию.

Табл. 13.

Рецензенты:

1. Кафедра физической, коллоидной и аналитической химии Ленинградского института текстильной и легкой промышленности имени С. М. Кирова (зав. кафедрой профессор Котельский В. В.).
- 2 Профессор, зав. кафедрой аналитической химии Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева Петрухин О. М.; доцент кафедры Оганесян Л. Б.

Вадим Николаевич Толстоусов

Семен Моисеевич Эфрос

ЗАДАЧНИК

ПО КОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ

Редактор Л. Ф. Травина

Техн. редактор Д. Д. Некрасова

Корректор Л. С. Александрова

ИБ № 1818

Сдано в набор 21.10.85. Подписано в печать 24.02.86. М-25403. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 10,0. Усл. кр.-отт. 10,31. Уч.-изд. л. 10,32. Тираж 35 000 экз. Зак. 767. Цена 40 к. Изд. № 2730.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». Ленинградское отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 29.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
1. Физические величины и единицы измерения. Основные соотношения	5
1.1. Элементарные объекты и стехиометрия. Молярные величины . . .	5
1.2. Соотношения между молярными и другими физическими величинами	10
1.3. Относительные физические величины	12
2. Основные особенности количественных измерений и вычислений. Обработка аналитических данных	14
2.1. Значащие цифры. Абсолютные и относительные недостоверности	14
2.2. Случайные погрешности. Доверительный интервал	15
3. Аналитические весы и взвешивание	19
4. Гравиметрический анализ	22
4.1. Расчет начальной навески или объема пробы	24
4.2. Расчет результатов анализа	26
4.2.1. Выражение состава минерала в виде суммы массовых долей оксидов или солей	31
4.2.2. Пересчет на сухое вещество	32
4.2.3. Выражение результатов анализа в виде молярного содержания компонентов	34
4.2.4. Косвенный анализ	35
4.2.5. Факторные навески	37
4.2.6. Вычисление эмпирических формул	37
4.3. Расчет равновесий растворимости осадков	39
4.3.1. Растворимость осадков в воде и в присутствии одноименных ионов	40
4.3.2. Растворимость осадков с учетом влияния ионной силы растворов	44
4.3.3. Влияние конкурирующих равновесий протонирования и комплексообразования на растворимость осадков	47
5. Титриметрические методы анализа	55
5.1. Общие задачи	55
5.2. Методы и приемы анализа	57
5.3. Методы кислотно-основного титрования	62
5.3.1. Приготовление рабочих растворов	62
5.3.2. Прямое и заместительное титрование	63
5.3.3. Титрование остатка	68
5.3.4. Расчет кислотно-основных равновесий. Ошибки титрования	72
5.4. Методы осаждения и комплексообразования	76
5.4.1. Рабочие растворы. Титрование	76
5.4.2. Равновесия в методах осаждения	80
5.5. Методы окисления-восстановления	80
5.5.1. Стехиометрия превращений	80
5.5.2. Приготовление рабочих растворов	81
5.5.3. Прямое и заместительное титрование	83
5.5.4. Титрование остатка	87
5.5.5. Расчет окислительно-восстановительных равновесий	90
5.5.6. Кривые титрования. Выбор редокс-индикатора	97
Ответы и решения	101
Приложения	184

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий задачник предназначен для самостоятельной работы студентов химико-технологических специальностей вузов с целью приобретения ими навыков расчетов, относящихся к химическим методам анализа.

Задачи сгруппированы по разделам, обычно составляющим курс количественного анализа.

В первом разделе даны современные определения физических величин и единиц измерений в соответствии с Международной системой единиц (СИ) и иллюстрации их использования на простейших примерах. Далее следует раздел, знакомящий с основными особенностями количественных измерений и вычислений. Закреплению навыков использования этих сведений способствует построение следующих глав.

К задачам основных разделов даны краткие предварительные указания. При этом предполагается, что изучающий знаком с соответствующими главами курса по лекциям или учебнику. Задачи, номера которых отмечены индексом (*), имеют развернутые решения в ответах. Это позволяет студентам осуществлять самоконтроль при подготовке к занятиям. К остальным задачам даны ответы.

В приложении представлен необходимый справочный материал.

Для приобретения навыков расчета весьма многообразных задач количественного анализа нужно овладеть сравнительно небольшим числом общих приемов.

Задачи расположены в порядке возрастания их трудности. При самостоятельной подготовке рекомендуется рассмотреть примеры, приведенные в начале раздела, и затем решать прежде всего задачи, отмеченные индексом (*), для которых в ответах даны развернутые решения.

Авторы благодарны рецензентам и коллективам кафедр аналитической химии Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева и Ленинградского института текстильной и легкой промышленности имени С. М. Кирова за ценные замечания, сделанные при просмотре рукописи.

Авторы будут признательны всем сотрудникам, использующим задачник в своей практике, за критические замечания и предложения по улучшению его содержания. Наш адрес: 198013, Ленинград, Загородный пр. 49, ЛТИ им. Ленсовета, кафедра аналитической химии.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

1.1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ОБЪЕКТЫ И СТЕХИОМЕТРИЯ. МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Расчеты в количественном анализе основаны на стехиометрии уравнений реакций. Например, в реакции



соотношение между числом прореагировавших молекул AgNO_3 и NaCl всегда одинаково независимо от их исходных количеств. При избытке одного из веществ избыточное количество его остается без изменения.

Уравнения реакций можно представлять в молекулярной, ионной и ионно-электронной формах.

Если при анализе проводят ряд последовательных превращений, то стехиометрические соотношения связаны всей цепью уравнений реакций.

Пример 1.1. При определении содержания CaCO_3 в минерале по количеству израсходованного KMnO_4 проведены реакции:



Количество затраченного KMnO_4 известно. Поэтому рассматривают реакции в обратной последовательности:

$$\text{Число молекул KMnO}_4 / \text{Число молекул H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2/5$$

Во всех остальных реакциях соотношение между числом рассматриваемых молекул составляет 1/1. В конечном итоге стехиометрию этой цепи превращений можно представить в виде:



$$\text{Число молекул KMnO}_4 / \text{Число молекул CaCO}_3 = 2/5$$

Логика расчетов в химии строится на рассмотрении числа элементарных объектов. Элементарными объектами могут быть атомы, молекулы, ионы, эквиваленты, радикалы, группы частиц и различные формульные единицы. Часто элементарные объекты выделяют искусственно, и они являются условными. Так, в приведенной в начале этого раздела реакции ни в растворе, ни в кристалликах осадка нет отдельных молекул AgNO_3 , NaCl , NaNO_3 и AgCl . AgNO_3 , NaCl и NaNO_3 — сильные электролиты и диссоциированы нацело в растворе на соответствующие ионы,

а в кристалликах AgCl чередуются ионы Ag^+ и Cl^- , и весь кристаллик как бы является одной молекулой.

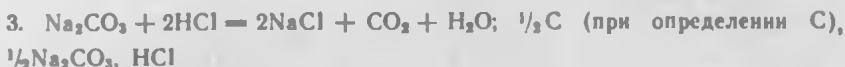
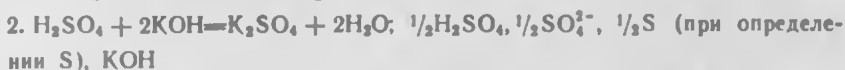
К условно выделяемым элементарным объектам относятся эквиваленты. Эквивалентом называют такую формульную единицу (часть атома, молекулы, иона), которая равноценна по химическому действию одному атому водорода в данной реакции¹.

В общем случае для некоторого вещества A формула эквивалента имеет вид $1/zA$, где $1/z$ называют фактором эквивалентности, а z — числом эквивалентности.

Применение эквивалентов удобно в ряде случаев и используется в количественном анализе чаще всего для кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций.

При рассмотрении взаимодействий кислотно-основного характера эквивалентом называют такую часть атома, молекулы, иона, на которую приходится один принимаемый или отдаваемый протон (H^+) в данной реакции.

Пример 1.2. Для следующих реакций справа представлены некоторые возможные формулы эквивалентов:



В случае окислительно-восстановительных процессов эквивалентом называют такую часть атома, молекулы, иона, на которую приходится один отдаваемый или принимаемый электрон в данной реакции (полуреакции).

Пример 1.3. Справа от реакций (полуреакций) представлены возможные формулы эквивалентов:



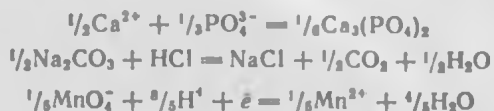
¹ Водород, самый легкий и простой по строению элемент, первоначально служил эталоном химического действия. Атом водорода может иметь только один заряд (H^+) и принимать — отдавать только один электрон. При протекании химических реакций система в целом остается электронейтральной, т. е. число взаимодействующих положительных и отрицательных зарядов или отданных и принятых электронов всегда одинаково. Таким образом, всегда одинаково и число взаимодействующих условных носителей этих единичных зарядов в данной реакции, то есть эквивалентов.

В реакциях осаждения число эквивалентности принимают равным заряду иона. Например, для реакции



возможны формулы эквивалентов: $1/2\text{Ca}$, $1/3\text{PO}_4$, $1/6\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Реакцию (или полуреакцию) можно представить в эквивалентной форме. Например, предыдущая реакция, а также реакция 3 примера 1.2 и полуреакция 2 примера 1.3 в такой форме примут вид:



Здесь стехиометрические коэффициенты представляют собой фактор эквивалентности.

Анализируемые макрообъекты обычно содержат очень большое число элементарных объектов. Например, в 1 г воды имеется около $3 \cdot 10^{22}$ молекул. Такие численные значения неудобны в практическом использовании. Для характеристики числа элементарных объектов служит физическая величина «количество вещества».

Количество вещества пропорционально числу элементарных объектов. Обозначают эту величину знаком $n(A)$ или $\nu(A)$, где A — химическая формула элементарного объекта.

Основной единицей измерения количества вещества является моль. 1 моль вещества содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ элементарных объектов. В количественном анализе широко используют и долю единицу — миллимоль (ммоль): 1 моль = 1000 ммоль.

Молярная масса² $M(A)$: это отношение массы $m(A)$ вещества A к его количеству $n(A)$

$$M(A) = m(A)/n(A) \quad (1.1)$$

Другими словами, $M(A)$ характеризует массу единицы количества вещества.

В количественном анализе массу обычно измеряют в граммах или миллиграммах, а молярную массу целесообразно выражать в г/моль или мг/ммоль. В этом случае численные значения $M(A)$ в указанных единицах совпадают со значениями

¹ Постоянная Авогадро $N(A)$; единица измерения — моль⁻¹. Является численным выражением числа элементарных объектов, содержащихся в 1 моль вещества. В настоящее время метрологическим эталоном этой величины, а также атомной единицы массы (а.е.м.) является нуклид ^{12}C . Масса $1/12$ части атома углерода-12 принята за а.е.м. и составляет $1,6605655 \cdot 10^{-24}$ г. В 1 г содержится $1/(1,6605655 \cdot 10^{-24}) = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ а.е.м. Относительная масса атома ^{12}C составляет точно 12 а.е.м., а масса 1 моль этих атомов равна 12 г.

² В литературе еще встречаются аналогичные по смыслу но рекомендуемые выражения «атомная масса, вес», «молекулярная масса, вес» и «эквивалентная масса, вес» вместо «молярная масса атома (молекулы, эквивалента, иона, формульной единицы и т. п.)».

относительной массы элементарных объектов в а.е.м., которые представлены в справочных таблицах. Поэтому численные значения молярной массы чаще не сопровождают единицей измерения, а для выражения результата расчета употребляют только г/моль¹.

Из уравнения (1.1) получают выражение для вычисления количества вещества по известной массе:

$$n(A) = m(A)/M(A) \quad (1.2)$$

Молярная масса вещества A связана с молярной массой его эквивалента $1/zA$ простым соотношением:

$$M(1/zA) = 1/zM(A) \quad (1.3)$$

или

$$z = M(A)/M(1/zA) \quad (1.4)$$

Например, если известна молярная масса $K_2Cr_2O_7$ ($M(K_2Cr_2O_7) = 294,2$), то молярная масса его эквивалента в полуреакции 4 примера 1.3 составит:

$$M(1/6K_2Cr_2O_7) = 1/6M(K_2Cr_2O_7) = 294,2/6 = 49,03 \text{ г/моль}$$

Из уравнения (1.1) следует, что молярная масса обратно пропорциональна количеству вещества. Поэтому соотношение между количеством элементарного объекта A и количеством его эквивалентов имеет вид

$$n(1/zA) = m(A)/[1/zM(A)] = zm(A)/M(A) = zn(A) \quad (1.5)$$

или

$$z = n(1/zA)/n(A) \quad (1.6)$$

Пример 1.4. Рассчитать количество эквивалентов безводной соды в ее навеске массой 530 мг при проведении реакции с HCl до выделения CO_2 .

Решение. $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + 2H_2O$. Формула эквивалента соды — $1/2Na_2CO_3$. В справочных таблицах находим $M(Na_2CO_3) = 106,0$ и $M(1/2Na_2CO_3) = 53,00$.

$$n(Na_2CO_3) = m(Na_2CO_3)/M(Na_2CO_3) = 530/106 = 5,00 \text{ ммоль}$$

$$n(1/2Na_2CO_3) = m(Na_2CO_3)/M(1/2Na_2CO_3) = 530/53,0 = 10,0 \text{ ммоль}$$

Пример 1.5. Вычислить количество эквивалентов диоксида марганца как окислителя в кислой среде, если $n(MnO_2) = 0,12$ моль.

Решение. $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$. Формула эквивалента — $1/2MnO_2$.

$$n(1/2MnO_2) = 2n(MnO_2) = 2 \cdot 0,12 = 0,24 \text{ ммоль}$$

Молярная концентрация $c(A)$ — это отношение количества $n(A)$ растворенного вещества A к объему $V(A)$ его раствора:

$$c(A) = n(A)/V(A) \quad (1.7)$$

¹ В любых случаях не принято сопровождать результат расчета такими единицами измерения, в числителе и знаменателе которых имеются одинаковые приставки. Эти приставки сокращают.

Другими словами, $c(A)$ показывает количество вещества в единице объема раствора.

Численные значения молярной концентрации, выраженные в моль/л и ммоль/мл, равны между собой:

$$1 \text{ моль/л} = 1000 \text{ ммоль/1000 мл} = 1 \text{ ммоль/мл}$$

Растворы с молярной концентрацией атомов, молекул, ионов называют молярными. При этом используют следующие формы записи, например для раствора с концентрацией хлористоводородной кислоты 0,1 моль/л: $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$; 0,1 М раствор HCl (децимолярный раствор HCl); 0,1 М HCl. (Здесь буквой М обозначают «молярный».)

Растворы с молярной концентрацией эквивалентов называют нормальными. При этом, например, для серной кислоты в реакции



применяют такие формы записи: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/л}$; 1 н. раствор H_2SO_4 (однонормальный раствор H_2SO_4); 1 н. H_2SO_4 . Сокращение «н.» относится к слову «нормальный».

Применять сокращения М и н. для обозначения единиц измерения неправильно. Например, не следует писать $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ М}$ или $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ н.}$

Если численные значения молярной и нормальной концентраций совпадают ($z = 1$), то употребляют слово «молярный». Например, для 2 М раствора NaOH не нужно применять выражение 2 н. NaOH.

Пример 1.6. Рассчитать молярную концентрацию хлористоводородной кислоты, если в 200 мл ее раствора содержится 0,10 моль HCl.

Решение. Расчет проводим по уравнению (1.7):

$$c(\text{HCl}) = n(\text{HCl})/V(\text{HCl}) = 0,1/(200 \cdot 10^{-3}) = 0,5 \text{ моль/л}$$

Соотношение между молярной и нормальной концентрациями такое же, как и для количеств молекул и эквивалентов по уравнениям (1.5) и (1.6):

$$c(1/zA) = n(1/zA)/V(A) = zn(A)/V(A) = zc(A)$$

$$c(1/zA) = zc(A) \quad (1.8)$$

$$z = c(1/zA)/c(A) \quad (1.9)$$

Таким образом, нормальная концентрация всегда больше или равна молярной концентрации ($z \geq 1$).

Количество вещества может быть рассчитано по молярной концентрации и объему раствора из уравнения (1.7):

$$n(A) = c(A) V(A) \quad (1.10)$$

Рассмотренные в этом разделе величины называют молярными. Логика расчетов в аналитической химии построена на стехиометрии реакций, отражаемой с помощью молярных величин.

При решении задач, кроме простейших вычислений, обычно составляют одно или несколько уравнений баланса по количествам веществ. Уравнения должны соответствовать физическому смыслу проведенных операций или химических превращений. В ходе вычислений раскрывают каждый член уравнения баланса.

В табл. 1 приложения единицы измерения молярных и других физических величин представлены в двух колонках, каждая из которых содержит совместимые единицы измерения. Так, в одном расчете удобно употребить либо значения в моль, г/моль, моль/л, г, л, г/л, либо в дольных единицах — ммоль, мг/ммоль, ммоль/мл, мг, мл, мг/мл. Единицы измерения, не совместимые с указанными выше, помещены в одну неразделенную колонку (например, г/мл, г/см³).

Правильность применения единиц измерения полезно проверять подстановкой их в расчетное выражение вместо численных значений величин.

Пример 1.7. Какая масса CaCO_3 будет израсходована в реакции с 80,5 ммоль HCl ?

Решение. $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Используя эквиваленты, можно написать: $n(1/2\text{CaCO}_3) = n(\text{HCl})$. Раскрывая левую часть уравнения, применим уравнение (1.2). Молярную массу $1/2\text{CaCO}_3$ найдем в справочных таблицах.

$$m(\text{CaCO}_3)/M(1/2\text{CaCO}_3) = n(\text{HCl}); m(\text{CaCO}_3)/50,05 = 80,5$$

Проверка: мг/(мг/ммоль) = ммоль.

$$m(\text{CaCO}_3) = 4030 \text{ мг или } 4,03 \text{ г.}$$

Рассматривая соотношение между количествами реагирующих молекул, получим тот же результат:

$$n(\text{CaCO}_3)/n(\text{HCl}) = 1/2 \quad \text{или} \quad 2n(\text{CaCO}_3) = n(\text{HCl})$$

$$2m(\text{CaCO}_3)/100,1 = 80,5; \quad m(\text{CaCO}_3) = 4030 \text{ мг}$$

О количестве вещества в химических методах анализа судят по результатам измерения таких физических величин как масса, плотность, объем и др. Для проведения расчетов необходимо знать соотношения между молярными и другими физическими величинами.

1.2. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ МОЛЯРНЫМИ И ДРУГИМИ ФИЗИЧЕСКИМИ ВЕЛИЧИНАМИ

Связь между количеством вещества и его массой уже рассмотрена выше.

В практической работе часто пользуются массовой концентрацией.

Массовая концентрация $T(A)$ — это отношение массы $m(A)$ растворенного вещества к объему его раствора $V(A)$:

$$T(A) = m(A)/V(A) \quad (1.11)$$

Из этого соотношения можно вычислить массу вещества:

$$m(A) = T(A)/V(A) \quad (1.12)$$

Численные значения $T(A)$, выраженные в г/л и мг/мл, совпадают:

$$1 \text{ г/л} = 1000 \text{ мг/1000 мл} = 1 \text{ мг/мл}$$

В титриметрических методах анализа применяют также единицу измерения г/мл. В этом случае массовую концентрацию принято называть титром. Перевод численного значения титра в совместимые единицы:

$$\text{г} \cdot 10^3/\text{мл} = \text{мг/мл} = \text{г/л}$$

Молярную концентрацию можно вычислить из $T(A)$ и молярной массы с учетом уравнений (1.7) и (1.2):

$$c(A) = n(A)/V(A) = m(A)/(M(A) V(A)) = T(A)/M(A) \\ c(A) = T(A)/M(A) \quad (1.13)$$

Аналогично рассчитывают и молярную концентрацию эквивалентов (нормальную концентрацию):

$$c(1/2A) = T(A)/M(1/2A) \quad (1.14)$$

Количество вещества вычисляют по формуле:

$$n(A) = c(A) V(A) = [T(A)/M(A)] V(A) \\ n(A) = [T(A)/M(A)] V(A) \quad (1.15)$$

Пример 1.8. Рассчитать навеску $K_2Cr_2O_7$, если нужно выделить иод в концентрации 3,0 г/л окислением избыточного количества KI в кислой среде. Объем исходного раствора KI составляет 100 мл.
Решение.



избыток избыток

Формулы эквивалентов интересующих по условию задачи веществ: $1/6 K_2Cr_2O_7$ и $1/2 I_2$ (или I).

$$n(1/6 K_2Cr_2O_7) = n(I)$$

Используя уравнения (1.2) и (1.15), имеем:

$$m(K_2Cr_2O_7)/M(1/6 K_2Cr_2O_7) = [T(I)/M(I)] V(I)$$

В справочных таблицах находим: $M(1/6 K_2Cr_2O_7) = 49,03$ и $M(I) = 126,9$.

$$m(K_2Cr_2O_7)/49,03 = (3,0/127) \cdot 100 \cdot 10^{-3}$$

Проверка: $\text{г}/(\text{г/моль}) = (\text{г/л}) \cdot \text{мл} \cdot 10^{-3}/(\text{г/моль})$.

$$m(K_2Cr_2O_7) = 0,12 \text{ г.}$$

Практически просто измеряется еще одна массовая величина — плотность раствора.

Плотность раствора (ρ) — это отношение массы раствора к его объему

$$\rho = m/V \quad (1.16)$$

В справочных таблицах представлены плотности растворов наиболее распространенных веществ. При этом используют еди-

ницу измерения (г/см^3), совпадающую с единицей измерения титра раствора (г/мл). Не следует, однако, отождествлять эти понятия, так как масса раствора включает массу растворителя и растворенных веществ. Массовая же концентрация (титр) характеризует только массу растворенного вещества.

1.3. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Относительной физической величиной называется отношение какой-либо физической величины к одноименной физической величине, принимаемой за исходную. Размерности в таком отношении сокращаются, и эти величины являются безразмерными. Однако они имеют единицы измерения.

Основной единицей измерения является единица (число 1). Если значения относительной величины малы, то для получения удобных при записи чисел применяют дольные единицы (сотые, тысячные, миллионные).

Массовая доля¹ $\omega(A)$ вещества A — это отношение массы $m(A)$ вещества A к общей массе $m_{\text{общ}}$ раствора или смеси веществ:

$$\omega(A) = m(A)/m_{\text{общ}}$$

Возможные единицы измерения любой относительной величины показаны ниже на примере массовой доли:

Доли	Расчетное выражение	Единица измерения	
		обозначение	название
Единицы	$\omega(A) = m(A)/m_{\text{общ}}$	—	Единица
Сотые	$\omega(A) = [m(A)/m_{\text{общ}}] \cdot 10^2$	%	Процент
Тысячные	$\omega(A) = [m(A)/m_{\text{общ}}] \cdot 10^3$	‰	Промилле
Миллионные	$\omega(A) = [m(A)/m_{\text{общ}}] \cdot 10^6$	млн ⁻¹	Частей на миллион

В курсе количественного анализа массовую долю, как правило, измеряют в процентах. Она характеризует содержание компонента в твердом веществе или растворе:

$$\omega(A) = [m(A)/m_{\text{общ}}] \cdot 100 \quad (1.17)$$

При этом возможны, например, следующие варианты употребления терминов: реактив чистотой 98 % (по массе); соль, содержащая 3 % (масс.) примесей; содержание цинка в сплаве составляет по массе 23,56 %; образец минерала с массовой до-

¹ Современному термину «массовая доля» соответствуют устаревшие названия «процентная концентрация» и «процентное содержание».

лей SiO_2 8,4 %; $\omega(\text{SiO}_2) = 8,4$ %; раствор плотностью 1,28 г/см³ с массовой долей H_2SO_4 37 %; $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 37$ % и т. п.

Для расчета массы вещества А по его массовой доле в навеске, содержащей примеси, удобно выражение, которое вытекает из (1.17):

$$m(A) = [\omega(A)/100] m_{\text{нав}} \quad (1.18)$$

В справочных таблицах приведены соответствующие значения плотности растворов ρ (г/см³) и массовой доли вещества $\omega(A)$ (%). По этим величинам можно рассчитать массовую концентрацию вещества $T(A)$, используя уравнения (1.11), (1.16) и (1.18)

$$T(A) = m(A)/V = [\omega(A)/100] m_{\text{общ}}/V = [\omega(A)/100] \rho V \cdot 1000/V;$$

$$T(A) = \omega(A) \rho \cdot 10 \text{ [г/л]} \quad (1.19)$$

или молярную концентрацию с учетом (1.19)

$$c(A) = \omega(A) \rho \cdot 10/M(A) \quad (1.20)$$

В некоторых справочных таблицах приведены сразу три величины — ρ , $\omega(A)$ и $c(A)$. Зная одну из них — ρ или $\omega(A)$, можно без вычислений найти молярную концентрацию.

Пример 1.9. Вычислить молярную и нормальную концентрации раствора H_2SO_4 по его массовой доле (30 %) и плотности (1,22 г/см³).

Решение. $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08$; $M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 49,04$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 \cdot 1,22 \cdot 10/98 = 3,7 \text{ моль/л}$$

$$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 \cdot 1,22 \cdot 10/49 = 7,5 \text{ моль/л}$$

Молярная доля (молярная доля) $x(A)$ вещества А — это отношение какой-либо молярной величины к одноименной молярной величине, принятой за исходную.

В количественном анализе $x(A)$ обычно измеряют в единицах или процентах. Широко используют эту величину при расчете равновесий в растворах.

Молярной относительной величиной, согласно уравнениям (1.4), (1.6) и (1.9), является число эквивалентности

$$z = M(A)/M(1/zA) = n(1/zA)/n(A) = c(1/zA)/c(A) \quad (1.21)$$

которое показывает, во сколько раз молярная масса молекулы (иона, атома) больше молярной массы его эквивалента или во сколько раз количество эквивалентов данного вещества больше количества самого вещества в его навеске или растворе, а также во сколько раз нормальная концентрация больше молярной.

Допустимы следующие равнозначные формы записи индексов к физическим величинам: $n_{\text{г.к. Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$, или $n_{\text{г.к.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$; $M_{1/2\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$, или $M(1/2\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$ и т. п.

2. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ И ВЫЧИСЛЕНИЙ. ОБРАБОТКА АНАЛИТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

2.1. ЗНАЧАЩИЕ ЦИФРЫ.

АБСОЛЮТНЫЕ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ НЕДОСТОВЕРНОСТИ

Одно и то же число может быть представлено в двух формах, например: $0,0231 = 2,31 \cdot 10^{-2}$. Слева от знака равенства дана обычная форма записи, справа — то же значение записано в виде произведения числа от 1 до 10 на 10 в соответствующей степени. Последний способ дает четкое представление о числе значащих цифр. Ниже приведены примеры численных значений, справа от которых в скобках указано число значащих цифр:

- | | | | |
|--|-----|-----------------------------------|-----|
| 1. $11 = 1,1 \cdot 10^1$ г | (2) | 5. $65005 = 6,5005 \cdot 10^4$ мл | (5) |
| 2. $0,00054 = 5,4 \cdot 10^{-4}$ г/мл | (2) | 6. $12100 = 1,21 \cdot 10^4$ мл | (3) |
| 3. $0,005 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л | (1) | 7. $12100 = 1,210 \cdot 10^4$ мл | (4) |
| 4. $153,67 = 1,5367 \cdot 10^2$ г/моль | (5) | 8. $100,0 = 1,000 \cdot 10^2$ | (5) |

Можно видеть, что при обычной форме записи число значащих цифр всегда больше или равно числу цифр, не равных нулю. Нули, предшествующие первой цифре отличной от нуля (примеры 2 и 3), не являются значащими, а лишь указывают на порядок числа. Нули в середине числа — всегда значащие (пример 5). Для целых чисел от 10 и выше последние нули могут быть значащими (пример 7) или незначащими (примеры 6 и 7). Последние нули, стоящие после запятой, всегда являются значащими (пример 8).

Измеряемые величины определяются с некоторой погрешностью. Правильной является приближенная форма записи численного значения величины, при которой только одна последняя значащая цифра является малодостоверной. Например, масса в 3,4 г правильна до десятых долей грамма. Следовательно, абсолютная недостоверность составляет здесь примерно одну десятую долю грамма. Аналогично, запись измеренного объема в 22,46 мл позволяет оценить абсолютную недостоверность в сотые доли миллилитра. Абсолютная недостоверность выражается в тех же единицах, что и измеряемая величина.

Относительная недостоверность — величина безразмерная и обычно выражается в процентах. Так, относительная недостоверность массы 3,4 г составляет приблизительно $100 \cdot 0,1/3,4 = 3\%$, а объема 22,46 мл — около $100 \cdot 0,01/22,46 = 0,05\%$.

Чтобы нагляднее показать разницу между абсолютной и относительной недостоверностями, рассмотрим взвешивание двух разных объектов на аналитических весах; масса одного объекта составила 0,0023 г, а второго — 0,4654 г. Абсолютные недосто-

верности взвешивания одинаковы в обоих случаях и составляют 0,0001 г, а относительные — значительно отличаются:

$$100 \cdot 0,0001/0,0023 = 5 \% \quad \text{и} \quad 100 \cdot 0,0001/0,4654 = 0,02 \%$$

При вычислениях абсолютная недостоверность результата определяется наибольшей недостоверностью компонентов. Так, в нижеприведенных случаях:

$$\begin{array}{r} 1. \quad 5,0116 \\ + 0,2432 \\ \hline 0,0003 \\ \hline 5,2551 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 2. \quad 1856 \\ \quad 1849 \\ \hline 7 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 3. \quad 0,2145 \\ + 0,0031 \\ \hline 0,12 \\ \hline 0,34 \end{array}$$

$$4. \quad 6,3345 \cdot 1,2 = 7,6$$

было бы неправильно выражать третий и четвертый результаты большим числом значащих цифр.

Относительные недостоверности измеряемых величин в гравиметрическом и титриметрическом методах анализа обычно составляют десятки доли процента. Поэтому в таких расчетах все численные значения должны быть представлены с четырьмя значащими цифрами, если первая из них не превышает 5, или с тремя значащими цифрами, если первая цифра больше 5. Например: 0,1115; 21,78; 4,530; 9,38; 0,00793.

2.2. СЛУЧАЙНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ. ДОВЕРИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ

В ходе анализа из каждой пробы обычно проводят несколько определений, которые характеризуются воспроизводимостью полученных результатов, зависящей от случайных погрешностей, и правильностью результатов, являющейся следствием систематической погрешности.

Для оценки воспроизводимости результатов анализа используют методы математической статистики, разработанные для малого числа измерений n .

Среднее арифметическое значение $\bar{x}$ измеренной величины вычисляют по формуле:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n)/n = \sum_{i=1}^{i=n} (x_i/n) \quad (2.1)$$

Здесь $x_1, x_2, \dots, x_n$ — результаты отдельных измерений.

Случайную погрешность анализа характеризуют с помощью стандартного отклонения S_n :

$$S_n = \sqrt{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \dots + \Delta x_n^2 / (n-1)} = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{i=n} \Delta x_i^2 \right) / (n-1)} \quad (2.2)$$

Здесь $\Delta x_1 = x_1 - \bar{x}$, $\Delta x_2 = x_2 - \bar{x}$, ..., $\Delta x_n = x_n - \bar{x}$ — отклонения от среднего арифметического.

Некоторые резко выделяющиеся отклонения могут быть результатом промахов. Такие значения необходимо выявить и исключить из расчета.

Одним из методов определения промахов является применение критерия $\pm 3S_n$. Отклонения величиной $\pm 3S_n$ появляются с вероятностью 1/90. Появление еще больших отклонений настолько маловероятно, что их относят к грубым ошибкам.

Пример 2.1. При титровании аликвотных порций навески получили следующие значения объемов в порядке их возрастания (мл): 4,310; 4,315; 4,325; 4,345. Является ли значение 4,345 результатом грубой ошибки?

Решение. Среднее арифметическое значений, не вызывающих подозрений, составляет:

$$\frac{4,310 + 4,315 + 4,325}{3} = 4,310 + \frac{0 + 5 + 15}{1000 \cdot 3} = 4,317 \text{ мл}$$

Значение S_3 для этих объемов вычисляем по формуле (2.2):

$$S_3 = \sqrt{\frac{(4,310 - 4,317)^2 + (4,315 - 4,317)^2 + (4,325 - 4,317)^2}{3 - 1}} = \\ = \sqrt{\frac{49 + 4 + 64}{2} \cdot 10^{-6}} = 0,0076. 3S_3 = 0,023$$

Отклонение подозрительного результата от среднего $4,345 - 4,317 = 0,028$ превышает 0,023. Таким образом, значение 4,345 следует признать результатом грубой ошибки и исключить из дальнейшей обработки

Наличие промахов может быть установлено также с помощью Q -критерия. Для этого вычисляют отношение:

$$Q = (x_1 - x_2)/R \quad (2.3)$$

Здесь x_1 — подозрительно выделяющееся значение; x_2 — соседнее значение; R — разность между крайними значениями, не вызывающими подозрений.

Вычисленное значение Q сопоставляют с табличным значением $Q_{P, n}$, допустимым для данного числа определений n и принятой доверительной вероятности P (см. табл. 3 приложения). Обычно принимают $P = 0,95$. Если $Q > Q_{P, n}$, то наличие грубой ошибки доказано.

Пример 2.2. Данные примера 2.1 обработать с помощью Q -критерия

Решение. $Q = (4,345 - 4,325)/(4,325 - 4,310) = 1,3$, что превышает табличное значение $Q_{0,95; 4} = 0,64$. Грубая ошибка имеет место.

Доверительный интервал. При отсутствии систематической погрешности среднее арифметическое значение $\bar{x}$ не совсем совпадает с истинным значением величины. Отличие носит вероятностный характер и может быть оценено с учетом несовпадения реального t -распределения погрешностей с распределением при бесконечно большом числе определений.

Численное значение ширины доверительного интервала δ зависит как от числа выполненных определений n , так и от выбранного значения доверительной вероятности P :

$$\delta_{P, n} = t_{P, n} S_n / \sqrt{n} \quad (2.4)$$

Здесь $t_{P, n}$ — коэффициент Стьюдента, численные значения которого приведены в табл. 4 приложения.

Результат анализа представляют обычно в виде интервального значения определяемой величины

$$\bar{x} \pm \delta_{p, n} \quad (2.5)$$

что равнозначно указанию четырех величин: $\bar{x}$, S_n , n , P .

Пример 2.3. Для характеристики содержания диоксида кремния выполнено семь определений и получены следующие, расположенные в порядке возрастания, значения массовой доли $\omega(\text{SiO}_2)$, %: 42,68; 42,99; 43,09; 43,10; 43,12; 43,15; 43,21. Вычислить интервальное значение $\omega(\text{SiO}_2)$ для доверительной вероятности $P = 0,95$.

Решение. Подозрение вызывает первый результат, который отличается от следующего значения на 0,3 %. Оценим, является ли это следствием грубой ошибки.

Вычислим значение Q -критерия по экспериментальным данным:

$$Q = (42,99 - 42,68)/(43,21 - 42,99) = 0,31/0,22 = 1,4$$

что значительно больше табличного значения $Q_{0,95; 7} = 0,51$. Результат 42,68 из дальнейшего расчета исключим

Для остальных результатов по формуле (2.1) находим:

$$\begin{aligned} \bar{\omega}(\text{SiO}_2) &= 43,00 + (-1 + 9 + 10 + 12 + 15 + 21)/(100 \cdot 6) = \\ &= 43,00 + 0,11 = 43,11 \% \end{aligned}$$

Вычислим стандартное отклонение:

$$S_0 = \sqrt{(0,12^2 + 0,02^2 + 0,01^2 + 0,01^2 + 0,04^2 + 0,10^2)/5} = 0,073$$

Для доверительной вероятности $P = 0,95$ и $n = 6$ находим в табл. 4 значение коэффициента Стьюдента $t_{0,95; 6} = 2,57$. Ширина доверительного интервала, вычисленная по формуле (2.4) составит:

$$\delta_{0,95; 6} = 2,57 \cdot 0,073/\sqrt{6} = 0,08 \%$$

Следовательно, при отсутствии систематической погрешности среднее арифметическое $\bar{\omega}(\text{SiO}_2)$ с вероятностью 0,95 находится в интервале значений содержания диоксида кремния $(43,11 \pm 0,08) \%$.

При выполнении расчетов сохраняют одну лишнюю значащую цифру, которую отбрасывают при записи конечного результата.

Воспроизводимость измерения иногда выражают в виде относительной погрешности прямого измерения Δx (%):

$$\Delta x = (\delta_{p, n}/\bar{x}) \cdot 100 \quad (2.6)$$

Относительная погрешность результата, полученного расчетом, зависит от относительных погрешностей измерения величин, входящих в расчетное выражение.

Если результат анализа (a) вычисляется из произведения измеренных величин (x и y), то относительная погрешность результата (Δa) равна сумме относительных погрешностей измеренных величин Δx и Δy . Так, если $a = kxy$, то

$$\Delta a = \Delta x + \Delta y$$

Здесь k — постоянная величина, практически не имеющая погрешности.

При делении измеренных величин $a = kx/y$ имеем:

$$\Delta a = \Delta x - \Delta y$$

Для суммы или разности $a = k(x \pm y)$ относительная погрешность выражается формулой:

$$\Delta a = k(x \Delta x \pm y \Delta y)/a$$

Δx и Δy могут иметь положительные и отрицательные значения, поэтому и при суммировании, и при вычитании суммарная погрешность Δa может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Все измерения, проводимые в данном анализе, следует выполнять с одинаковой относительной недостоверностью.

-
- 1*. Рассчитать количество Na, Cl и NaCl в 10,00 г NaCl.
 - 2*. Рассчитать количество молекул и эквивалентов, а также массу KMnO_4 , необходимых для окисления 1,0 г FeSO_4 .
 - 3*. Вычислить массу навески $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которую необходимо взять для приготовления 1,0 л 10 % (по массе Na_2HPO_4) раствора, если плотность такого раствора равна 1,09 г/см³.
 4. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ требуется для приготовления 1 л 1 М раствора?
 5. Вычислить массовую долю серной кислоты в ее 5,0 М растворе плотностью 1,29 г/см³.
 6. Рассчитать молярную концентрацию раствора фосфорной кислоты плотностью 1,335 г/см³, содержащего по массе 36,25 % H_3PO_4 .
 7. Сколько граммов щелочи, содержащей по массе 92 % NaOH и неактивные примеси, нужно взять для приготовления: а) 2,0 л 10 % раствора; б) 5,0 л 0,20 М раствора? Плотность раствора найти по таблице.
 - 8*. До какого объема следует разбавить 700 мл 0,25 н. раствора, чтобы получить 0,20 н. раствор? Какой объем воды следует добавить при этом?
 - 9*. Сколько миллилитров раствора ($\rho = 1,30$ г/см³) с массовой долей серной кислоты 39,2 % следует прибавить к 1200 мл 0,16 н. раствора, чтобы получить 0,20 н. раствор?
 - 10*. Сколько миллилитров аккумуляторной серной кислоты ($\rho_1 = 1,835$ г/см³) надо взять для приготовления (разбавлением водой) 1000 мл раствора электролита ($\rho_2 = 1,28$ г/см³)? Сколько миллилитров воды следует добавить при этом?
 - 11*. Сколько миллилитров 95,6 % (масс.) серной кислоты ($\rho_1 = 1,84$ г/см³) следует прибавить к 1,00 л 40 % раствора ($\rho_2 = 1,307$ г/см³) для получения 50 % раствора кислоты ($\rho_3 = 1,40$ г/см³)?

12. Какой объем воды надо добавить к 300 мл 5,0 М раствора NaOH для получения: а) 2,0 М раствора; б) 10 % (по массе) раствора?

13. Сколько значащих цифр в следующих числах:
а) 35,46 г/моль; б) 2,18 % (масс.); в) 0,0103 г; г) $2,3 \cdot 10^{-4}$; д) (96500 ± 10) Кл? Какова абсолютная и относительная недостоверность приведенных численных значений?

14. Сколько значащих цифр следует оставить в значении молярной массы атома водорода (1,0080 г/моль) при расчете результатов анализа, проводимого с допустимой относительной погрешностью 0,1 %, если: а) молярная масса атома водорода является множителем; б) это значение используют для вычисления молярной массы H_2SO_4 , которая является множителем?

15. Провести математическую обработку результатов параллельных измерений (мл): 25,37; 25,40; 25,35; 25,36; 25,34 (для $P = 0,95$).

3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ

Одним из основных приборов, применяемых в аналитической химии, являются аналитические весы. Перед решением задач этого раздела необходимо по учебнику получить четкое представление об устройстве аналитических весов, о требованиях, предъявляемых к ним и к разновесам, о технике взвешивания.

В настоящее время в лабораторной практике наиболее широко используют весы модели АДВ-260 (аналитические демпферные воздушного торможения с предельной нагрузкой 200 г). Погрешность измерения массы с их помощью находится в пределах 0,0002 г.

При работе с этими весами требуется вносить поправки на неточность разновесок, на потерю массы тела в воздухе, а также оценивать воспроизводимость показаний, чувствительность и неравноплечность весов. Регулировку весов разрешается проводить только преподавателям или квалифицированному персоналу.

Совпадение риски экрана с нулевым делением микрошкалы называют нулевой точкой (при ненагруженных весах). Установившееся значение микрошкалы против риски на экране при равновесии нагруженных весов называют точкой равновесия. Нулевая точка и точка равновесия характеризуются воспроизводимостью, которая проверяется несколько раз путем включения весов и считывания установившегося значения микрошкалы. Шкала состоит из двух частей — положительной и отрицательной, каждая из которых имеет 100 малых (и 10 больших) делений общим номиналом 10 мг. Цена одного малого деления микрошкалы составляет 0,1 мг.

Воспроизводимость считается удовлетворительной в пределах одного малого деления шкалы.

Установка нулевой точки достигается при равновесии перемещением экрана до совпадения риски с нулевым делением шкалы. Если это не удастся сделать, то с помощью балансировочных гаек, установленных на концах коромысла, смещают его центр тяжести в нужную сторону.

Пример 3.1. При повторных включениях арретира при взвешивании одного и того же предмета получили следующие значения точки равновесия по микрошкале (мг): +3,50, +3,45, +3,55. Оценить воспроизводимость точки равновесия.

Решение. Отклонение от среднего значения не превышает $\pm 0,5$ мг. Воспроизводимость точки равновесия удовлетворительная.

Весы должны находиться в состоянии устойчивого равновесия, т. е. центр тяжести системы коромысло — подвески должен быть ниже точки опоры центральной призмы на площадку. Чем ближе центр тяжести к точке опоры, тем чувствительнее весы. Чувствительность весов изменяют смещением вертикального балансира (гайка) и проверяют навешиванием эталонной гирьки (кольца) в 10 мг. При этом точка равновесия должна соответствовать показанию шкалы — 10,0 мг (при нулевой точке 0,0 мг).

Пример 3.2. Куда нужно сместить балансир чувствительности, если при навешивании эталонной кольцевой гирьки на правую часть коромысла весов точка равновесия соответствует по микрошкале: а) —10,8 мг; б) —9,1 мг?

Решение. а. Весы показывают перегруз по отношению к номиналу эталона. Чувствительность завышена. Балансировочную гайку (и центр тяжести системы) нужно сместить вниз.

б. Балансировочную гайку нужно сместить вверх.

Аналитический разновес сопровождается аттестатом поверки, в котором указаны поправки (в миллиграммах) к каждой гирьке. Для различения двух гирек одного номинала на одной из них около цифры, указывающей массу, выбита точка (например, гирьки 2 и 2* грамма). Поправку следует алгебраически прибавлять к номинальной массе гирьки.

Пример 3.3. При взвешивании предмета установлены гирьки 2; 2* и 5 г. Показание лимба миллиграммового разновеса 340 мг. Показание микрошкалы в точке равновесия +6,8 мг. Поправки к установленным гирькам равны соответственно +0,3; —0,1 и +0,2 мг. Вычислить массу предмета.

Решение. Сумма поправок к гирькам и показания микрошкалы $+0,3 - 0,1 + 0,2 + 6,3 = 6,7$ мг. Масса предмета $2 + 2 + 5 + 0,340 + +0,0067 = 9,3467$ г.

Под правильностью весов понимают расхождение между результатом взвешивания и истинной массой тела. Разница может вызываться неравноплечестью коромысла весов.

Неравноплечесть проверяют не реже одного раза в год. При этом определяют сначала массу m_d , помещая предмет на левую чашку весов, а затем m_n , переставляя предмет и гирьки местами (обратное взвешивание). Истинную массу тела m вычисляют как среднее арифметическое этих взвешиваний:

$$m = (m_d + m_n)/2$$

Если относительная погрешность (%) взвешивания

$$[(m_d - m_n)/(2m)] \cdot 100$$

соизмерима с допустимой погрешностью анализа, то необходимо вводить поправку на неравноплечность весов.

Пример 3.4. При нормальном взвешивании масса предмета составила 3,5628 г. Когда предмет и гирьки поменяли местами, получили значение массы 3,5622 г. Вычислить массу предмета с учетом неравноплечности коромысла (отношение длины правого плеча l_n коромысла к длине левого плеча l_d).

Решение. С учетом неравноплечности масса предмета равна:

$$(3,5628 + 3,5622)/2 = 3,5625 \text{ г}$$

Относительная погрешность измерения массы:

$$[(3,5628 - 3,5625)/3,6] \cdot 100 = 8 \cdot 10^{-3} \%$$

Неравноплечность весов:

$$l_n/l_d = 3,5622/3,5628 = 0,99983$$

Причиной неправильного измерения массы может быть неучтенная поправка на разность масс воздуха, вытесненного взвешиваемым предметом и гирьками разновеса. Эти поправки невелики и проявляются в случаях, когда плотность материала предмета значительно отличается от плотности обычно используемых латунных гирек ($8,4 \text{ г/см}^3$).

Плотность воздуха можно считать постоянной для комнатных условий ($0,0012 \text{ г/см}^3$). Учет влияния на плотность воздуха температуры, давления и влажности проводят только для прецизионных измерений.

Для вычисления массы m тела с учетом поправок на вытесненный воздух можно использовать выражение:

$$m = m_1 + (V_T - V_r) \cdot 0,0012 = m_1 + (m_1/\rho_T - m_1/8,4) \cdot 0,0012;$$

$$m = m_1 (1 + 0,0012/\rho_T - 0,0012/8,4)$$

Здесь m_1 — масса тела без учета поправок на вытесненный воздух; V_r — объем тела; V_T — объем латунных гирек; ρ_T — плотность материала тела.

Пример 3.5. Вычислить массу 5,0000 г воды с учетом поправок на вытесненный воздух водой и латунными гирьками. Оценить значимость поправок.

Решение. $m = 5(1 + 0,0012/1 - 0,0012/8,4) = 5,0055 \text{ г}$. Поправка составляет $5,0055 - 5,0000 = +0,0055 \text{ г}$ или $(0,0055/5) \cdot 100 = +0,11 \%$.

Таким образом, поправка значима при допустимой относительной погрешности взвешивания в десятые доли процента и менее.

16. При взвешивании прокаленного тигля на весах АДВ-200 на правую чашку весов поместили гирьки массой 9 г, а на планку навесили кольца номинальной массы $200 + 200 + 50 + 10 \text{ мг}$. Стрелка весов остановилась против деления 7,8 мг по микрошкале. Определить номинальную массу тигля (без учета поправок к гирькам).

17. Проверка части разновеса дала следующие результаты (масса гирьки 1 равна 1,0000 г):

Номинальная масса гирек на чашках весов, г		Показания микрошкалы (мг)	Номинальная масса гирек на чашках весов, г		Показания микрошкалы (мг)
левая	правая		левая	правая	
1	1*	-0,5	2°	2	-0,4
2	1 + 1*	+0,8	5	1° + 2 + 2°	-0,1

Рассчитать поправки к номинальной массе гирек.

18. При проверке части кольцевых гирек по эталонным (номинальная масса соответствует истинной) получены следующие результаты:

Масса эталонной гири (левая чашка весов), мг	Показания (мг)		Масса эталонной гири (левая чашка весов), мг	Показания (мг)	
	диска	микрошкалы		диска	микрошкалы
200	200	-0,4	100	90	+9,2
100	100	-0,2	50	50	-0,3

Рассчитать поправки к номинальной массе проверяемых кольцевых гирек.

19*. При взвешивании тигля на левой чашке весов зафиксирована масса 9,4625 г, а при перемещении его на правую чашку весов масса составила 9,4613 г. В чем причина разницы в результатах этих взвешиваний? Вычислить действительную массу тигля.

20*. Бюкс вместимостью 30 см³ после высушивания закрыт ригертой крышкой при 25 °С, а взвешен — при 20 °С. Определить погрешность измерения массы бюкса, вызванную преждевременным закрытием его крышкой.

21. При взвешивании латунными гирьками масса платины составила 15,0000 г. Вычислить массу платины с учетом поправки на вытесненный воздух. Плотность платины 21,2 г/см³.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

практических руководствах и ГОСТах обычно приведены готовые формулы для вычисления результатов анализа. При пользовании ими отпадает необходимость в составлении стехиометрических уравнений. В этих формулах применяют постоянный аналитический (стехиометрический) множитель, называемый фактором пересчета. Этот множитель справедлив для пересчета содержания одного компонента, выраженного какой-либо массовой величиной, на стехиометричное ему содержание другого компонента.

Например, зная массу оксида железа(III), выделенного в результате анализа, можно рассчитать массу железа в исходной навеске руды. Стехиометричное соотношение компонентов в данном случае выражается как $n(\text{Fe}_2\text{O}_3)/n(\text{Fe}) = 1/2$ или $2n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{Fe})$. Отсюда нетрудно получить формулу для расчета массы железа:

$$\frac{2m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})}; \quad m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) F$$

Здесь $F = 2M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ — стехиометрический множитель.

Для вычисления массовой доли железа в образце по известному значению массовой доли оксида железа аналогично имеем:

$$\omega(\text{Fe}) = \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) 2M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

В общем случае для веществ X и A, которые связаны стехиометрическим соотношением

$$n(X)/n(A) = x/a \quad (4.1)$$

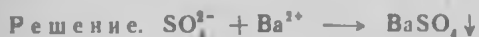
при расчете массовой величины для вещества X по известной массовой величине для вещества A стехиометрический множитель имеет вид:

$$F = xM(X)/[aM(A)] \quad (4.2)$$

Здесь x и a — стехиометрические коэффициенты.

При решении задач этого раздела для приобретения навыков расчетов рекомендуется выводить формулы самостоятельно на основе стехиометрии превращений.

Пример 4.1. Для определения сульфатной серы в минерале его навеску в 1,1850 г перевели в раствор и отделили мешающие примеси, а сульфат-ионы осадили в виде BaSO_4 . Осадок промыли, высушили и прокалили. Масса BaSO_4 составила 0,1321 г. Вычислить массу и массовую долю серы в навеске.



На каждый атом серы в минерале приходится один ион SO_4^{2-} , из которого получается одна молекула осадка BaSO_4 :

$$n(\text{S}) = n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{BaSO}_4) \quad \text{или} \quad n(\text{S}) = n(\text{BaSO}_4)$$

Используя уравнение (1.2), имеем:

$$m(\text{S})/M(\text{S}) = m(\text{BaSO}_4)/M(\text{BaSO}_4), \text{ откуда } m(\text{S}) = m(\text{BaSO}_4) M(\text{S})/M(\text{BaSO}_4)$$

Для вычисления массовой доли серы в навеске нужно применить уравнение (1.17):

$$\omega(\text{S}) = [m(\text{S})/m_{\text{нав}}] \cdot 100 = [m(\text{BaSO}_4)/m_{\text{нав}}] \cdot 100 [M(\text{S})/M(\text{BaSO}_4)]$$

Подставляя численные значения величин, вычисляем результат: $m(\text{S}) = 0,01815$ г и $\omega(\text{S}) = 1,532\%$.

Для данного анализа фактор пересчета равен: $F = 32,06/233,39 = 0,1374$.

Эмпирические факторы следует отличать от стехиометрических. Первые применяют в тех случаях, когда состав осадка не вполне отвечает его формуле и стехиометрический расчет не

даст точного результата. Эмпирические факторы находят экспериментально анализом стандартных образцов. Так, при определении аммиака в виде гексахлорплатината аммония стехиометрическое значение фактора составляет

$$2M(\text{NH}_3)/M((\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6) = 2 \cdot 17,03/444,1 = 0,07671$$

а для вычисления результатов анализа пользуются эмпирическим фактором, имеющим значение 0,07642.

4.1. РАСЧЕТ НАЧАЛЬНОЙ НАВЕСКИ ИЛИ ОБЪЕМА ПРОБЫ

Масса навески пробы для анализа должна быть такой, чтобы массу взвешиваемой (весовой, гравиметрической) формы осадка можно было бы определить на аналитических весах с погрешностью, не превышающей допустимого значения.

Обычно по техническим условиям допустимая погрешность анализа составляет десятые доли процента. Для соблюдения такого требования масса весовой формы осадка должна быть не менее 100 мг. При очень большой массе осадка возрастает количество реактивов и объем растворов, что затрудняет работу. Поэтому массу гравиметрической формы осадка ограничивают в пределах нескольких десятых долей грамма путем выбора соответствующей исходной навески анализируемого вещества.

Аналогичными рассуждениями руководствуются и при расчете начального объема жидкой пробы, отбираемой для анализа. Расчет начальной навески или объема пробы носит приближенный характер, что обеспечивается численными значениями величин с двумя значащими цифрами.

Пример 4.2. Какую навеску $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ надо взять для анализа, чтобы получить около 0,20 г прокаленного осадка CaO . Вычислить массу $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, которую можно получить из этой навески.

Решение. $n(1/3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = n(\text{CaO})$ или $3n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = n(\text{CaO})$;
 $3m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)/M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 0,20/M(\text{CaO})$; $m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 0,37 \text{ г.}$

$n(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$; $m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,37M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)/M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 0,27 \text{ г.}$

22*. В вакууме при высокой температуре металлическим алюминием восстанавливают оксид бария до металлического бария. Вычислить, сколько граммов металлического алюминия потребуется для восстановления 0,80 г оксида бария. Написать уравнение реакции и вычислить массу образовавшегося оксида алюминия.

23*. Смесь содержит по массе около 50 % Cl . Какую навеску этой смеси надо взять, чтобы получить 0,50 г AgCl ?

24*. Какую навеску карналлита ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) надо взять для анализа, чтобы получить 0,12 г прокаленного осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$? Известно, что карналлит содержит по массе около 20 % прочих примесей.

25*. Какую навеску смеси, содержащей по массе 40 % MgSO_4 и 60 % CoSO_4 , надо взять для получения 0,25 г прокаленного осадка BaSO_4 ?

26. Металлический кремний при высокой температуре в вакууме восстанавливает оксид бария до бария. Написать уравнение реакции. Вычислить: а) массу полученного металлического бария, если для этой операции взято 0,080 г металлического кремния и избыток оксида бария; б) массу образовавшегося BaSiO_3 .

27. Какую навеску $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ надо взять, чтобы получить 0,093 г сухого осадка оксихинолята алюминия $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$?

28. В каменном угле содержится по массе 0,5 % серы. Какую навеску угля надо взять для получения не более 0,1 г прокаленного осадка BaSO_4 ?

29*. Рассчитать объем раствора осадителя (массовая доля $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 2,0 %, плотность 1,0 г/см³), стехиометричный сумме определяемых количеств калия и аммония в смеси 0,12 г K_2SO_4 и 0,03 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Весовая форма осадка — тетрафенилбораты калия и натрия.

30. Какую навеску смеси, содержащей по массе 80 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и индифферентные примеси, надо взять, чтобы получить не более 0,10 г прокаленного осадка Al_2O_3 ?

31. Какой объем 0,10 М раствора AgNO_3 потребуется для осаждения хлорид-ионов из навески NaCl массой 0,12 г?

32*. Сколько миллилитров 1,0 М раствора H_2SO_4 потребуется для растворения 3,0 г смеси, содержащей по массе 90 % CaCO_3 и индифферентные примеси?

33. 0,40 г сплава, содержащего по массе 20 % серебра, растворили, и ионы серебра осаднили 0,30 М раствором KSCN . Какой объем осадителя затратили на эту операцию?

34. Для анализа каннита ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), не содержащего примесей, взята навеска массой 0,60 г.

а*. Какой объем раствора гексанитрокобальтата(III) натрия с массовой долей $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 4,0 % потребуется для осаждения калия в виде $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$?

б. Сколько миллилитров раствора с массовой долей AgNO_3 1,5 % нужно взять для осаждения хлоридов в виде AgCl ?

в. Вычислить объем 4,0 % (по массе) раствора оксина ($\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$), необходимого для осаждения магния в виде $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$.

г. Сколько миллилитров 4,0 % (по массе) раствора нитрата бария потребуется для осаждения сульфат-ионов в виде BaSO_4 ?

Плотность всех растворов принять равной 1,0 г/см³.

35. Для контрольного анализа сплава Дебарда, содержащего по массе 50 % Cu , 45 % Al и 5 % Zn , взята навеска 0,50 г. Вычислить, сколько миллилитров раствора с массовой долей аммиака 3,0 % (а) и раствора с массовой долей гидрофосфата натрия 1 % (б) потребуется для осаждения цинка в виде ZnNH_4PO_4 . Плотность растворов принять равной 1,0 г/см³.

36. Какой объем азотной кислоты плотностью $1,30 \text{ г/см}^3$ потребуется для окисления и растворения $0,42 \text{ г}$ пирита (FeS_2)? Принять, что HNO_3 восстанавливается до NO_2 . Написать уравнение реакции.

4.2. РАСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При решении задач этого раздела следует обратить внимание, что достоверность вычисленного результата должна соответствовать наименьшей достоверности измеренных величин.

37. Из азотнокислого раствора выделили свинец в виде хромата свинца. Масса высушенного осадка составила $0,2136 \text{ г}$. Вычислить массу свинца в исходном растворе. Написать реакцию осаждения.

38. Из раствора сульфата цинка выделен осадок ZnNH_4PO_4 , масса которого после высушивания оказалась равной $0,1625 \text{ г}$. Написать уравнения реакций. Вычислить: а) массу ZnSO_4 и Zn в растворе; б) массу $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ после прокаливания осадка ZnNH_4PO_4 .

39*. Из раствора сульфата железа (II) сульфат-ионы осадили в виде BaSO_4 . Осадок отфильтровали, прокалили и взвесили. Масса осадка составила $0,2836 \text{ г}$.

Ионы Fe(II) окислили до Fe(III) азотной кислотой и осадили гидроксидом аммония. Осадок Fe(OH)_3 высушили, прокалили и взвесили. Масса полученного Fe_2O_3 равна $0,0970 \text{ г}$.

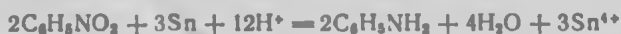
Вычислить массу: а) SO_4^{2-} ; б) FeSO_4 ; в) Fe в анализируемом растворе.

40*. Минерал, содержащий ряд оксидов, обработали смесью плавиковой и серной кислот для удаления SiO_2 . Масса минерала уменьшилась на $0,1848 \text{ г}$. Написать уравнение реакции и вычислить массу кремния в минерале.

41. Из образца, содержащего Al , Mg и Pb , получили $0,5620 \text{ г}$ $\text{Al(C}_6\text{H}_5\text{ON)}_3$, $0,4380 \text{ г}$ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $0,5220 \text{ г}$ PbSO_4 . Вычислить массу каждого компонента в образце.

42. Из $25,00 \text{ мл}$ раствора AgNO_3 выделили $0,1248 \text{ г}$ AgCl . Вычислить: а) массовую концентрацию AgNO_3 в растворе; б) массу NaCl , необходимую для осаждения серебра.

43*. Для определения массовой доли нитробензола в продукте к его навеске $0,2448 \text{ г}$ добавили $0,6214 \text{ г}$ металлического химически чистого олова, а также избыток хлористоводородной кислоты и метанола. При нагревании смеси в колбе с обратным холодильником прошла реакция:



Масса непрореагировавшего олова составила $0,5103 \text{ г}$. Рассчитать результат анализа.

44. Масса прокаленного осадка BaSO_4 составила 0,4128 г. Какова масса навески химически чистого FeS , из которой получен осадок BaSO_4 ?
45. Какова должна быть масса навески химически чистого железа, чтобы масса прокаленного осадка Fe_2O_3 составила 0,4136 г?
46. Из раствора, содержащего 0,2146 г кальция, выделен осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислить массу осадка.
47. 0,1526 г молибдата аммония обработали избытком нитрата свинца. Вычислить массу сухого осадка PbMoO_4 .
48. Вычислить массу оксихинолина, необходимого для получения 0,22 г оксихинолята циркония $\text{Zr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$. Какой объем раствора с массовой долей оксихинолина 20 % потребуется для получения оксихинолята циркония такой же массы?
49. Из раствора соли калия получен осадок KClO_4 . Масса сухого осадка равна 0,1528 г. Вычислить массу калия в растворе.
50. Из раствора платинохлористоводородной кислоты (H_2PtCl_6) восстановлением выделена металлическая платина, масса которой составила 0,2436 г. Вычислить массу H_2PtCl_6 в растворе. Какая масса осадка K_2PtCl_6 могла бы получиться из этого раствора?
51. Смесь химически чистых хлоридов калия и натрия осадили в виде AgCl . Масса осадка равна 0,2638 г. После удаления избытка ионов серебра из раствора выделен осадок KClO_4 , масса которого составила 0,0853 г. Вычислить: а) массу исходной навески смеси; б) массу хлорида калия в навеске; в) массу хлорида натрия в навеске; г) массовую долю каждой соли в смеси.
52. Масса сухого осадка PbMoO_4 равна 0,3624 г. Вычислить массу свинца в осадке.
53. Вычислить массу нитроанилина ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, $M = 138,13$ г/моль), если при восстановлении нитрогруппы по реакции, аналогичной реакции в задаче 43, затрачено 0,1567 г олова.
54. Из 25,00 мл раствора сульфата меди получен осадок CuSCN массой 0,2144 г. Вычислить массовую концентрацию меди в растворе.
55. Свинец может быть определен в виде оксида (PbO), диоксида (PbO_2), вольфрамата (PbWO_4). Вычислить массу каждой из указанных гравиметрических форм осадка, которые могут быть получены при обработке 0,25 г металлического свинца.
56. Из 25,00 мл раствора медь выделена в виде осадка Cu_2S , масса которого после высушивания составила 0,1403 г. Рассчитать массовую концентрацию меди в растворе.
57. Образец чугуна испытали на содержание серы. После соответствующей обработки получили осадок CuS , масса которого равна 0,0985 г. Вычислить массу серы в образце чугуна.

58. Из навески 0,4267 г сплава получено 0,2304 г SnO_2 , 0,0204 г PbO_2 и 0,3245 г PbSO_4 . Вычислить массовую долю олова и свинца в навеске сплава.

59. Из смеси сульфатов NiSO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ после соответствующей обработки получили 0,1024 г Ni_2O_3 и 0,1116 г Cr_2O_3 . Вычислить массу указанных сульфатов никеля и хрома в навеске.

60. Из раствора, содержащего соли марганца и железа, получили 0,2836 г MnS и 0,1823 г Fe_2O_3 . Вычислить массу марганца и железа в растворе.

61. Дихромат калия при нагревании восстановлен до Cr(III) и осажден в виде гидроксида. Масса прокаленного осадка Cr_2O_3 составила 0,2136 г. Вычислить массу исходного дихромата калия.

62. При нагревании до высокой температуры хлорида натрия с серной кислотой образуется сульфат натрия. Вычислить массу навески хлорида натрия для получения 0,4824 г сульфата натрия.

63. При анализе образца стали фосфор количественно перевели в $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, из которого получили 0,3825 г PbMoO_4 . Никель выделили в виде диметилглиоксимата $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$, масса которого равна 0,2628 г. Вычислить массу фосфора и никеля в образце стали.

64. Вычислить массу навески силиката с $\omega(\text{SiO}_2) = 21,74\%$, которую надо взять для получения 0,0724 г прокаленного осадка SiO_2 .

65. Из навески соли марганца получили 0,3562 г прокаленного осадка $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Рассчитать массу: а) Mn ; б) MnO ; Mn_2O ; г) MnS ; д) MnCO_3 , которые можно получить из такой навески.

66. Из раствора сульфата кадмия выделено 1,2638 г осадка $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$. Определить массу кадмия в растворе.

67. Из раствора, содержащего 0,1234 г нитрата ртути(II), получили осадок хромата ртути. Вычислить: а) массу осадка HgCrO_4 ; б) объем раствора с концентрацией K_2CrO_4 5,46 г/л, затраченный на осаждение ртути.

68. Из 0,5000 г сплава, содержащего свинец, после соответствующей обработки получили 0,3566 г PbMoO_4 . Вычислить массовую долю свинца в сплаве.

69. Из навески чугунных стружек массой 1,5462 г получены гравиметрические формы осадков: 0,1436 г SiO_2 и 2,114 г Fe_2O_3 . Вычислить массовую долю кремния и железа в чугуне.

70. Из 0,6422 г доломита получили 0,4623 г CaMoO_4 . Вычислить массовую долю кальция и карбоната кальция в доломите.

71. Для анализа взято 0,4328 г фосфорного удобрения. Масса прокаленного осадка пирофосфата магния составила 0,1823 г. Вычислить массовую долю P_2O_5 в удобрении.

72. Из 0,6254 г глины после обработки и прокаливания по-

лучили 0,2484 г СаО и 0,0754 г MgO. Вычислить массовую долю кальция и магния в глине.

73. 0,2864 г смеси хлоридов калия и натрия растворили в воде и добавили спиртовой раствор HClO_4 . Вычислить массовую долю хлорида калия в смеси, если масса осадка KClO_4 составила 0,2642 г.

74. Из навески 0,3528 г карбоната марганца, выделили осадок MnNH_4PO_4 , после прокаливания которого получили 0,4326 г пирофосфата марганца. Вычислить массовую долю MnCO_3 в препарате.

75. Для анализа сплава на содержание серебра и никеля взяли две навески. Путем обработки одной из них массой 0,3285 г получено 0,4236 г AgCl , а из другой навески 1,0540 г выделено 0,1536 г $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$ (диметилглиоксимата никеля). Вычислить массовую долю серебра и никеля в сплаве.

76. Вычислить массовую долю компонентов в дуралюмине, если из его навески 0,5000 г получили 0,8937 г Al_2O_3 , 0,0091 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0,0025 г Mn_3O_4 и 0,0385 г CuS .

77. Из 0,5000 г сплава, содержащего магний, алюминий и цинк, получили после обработки 5,8489 г оксихинолята магния $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, 0,1288 г AlPO_4 и 0,0904 г $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$. Вычислить массовые доли компонентов сплава.

78. Из навески баббита, содержащего сурьму, олово, медь, свинец и цинк, получили 0,0915 г Sb_2S_3 , 0,2107 г SnO_2 , 0,0229 г CuSCN , 0,0093 г PbCrO_4 и 0,0046 г $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массу навески баббита, взятой для анализа, считая анализ полным. Определить массовые доли компонентов сплава.

79. Из 0,6000 г латуни, содержащей медь, цинк и свинец, получено 3,1880 г $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ и 0,4911 г NH_4ZnPO_4 . Определено также, что в сплаве содержится 2,00 % (по массе) свинца. Вычислить массовые доли меди и цинка в латуни и проверить суммарный баланс массовых долей компонентов.

80. Для определения влажности взяли навеску 0,5436 г образца. После высушивания масса составила 0,5246 г. Вычислить массовую долю воды в образце (влажность).

81. Навеску глины массой 1,4638 г испытали на содержание влаги и потери при прокаливании. После высушивания при 105°C масса составила 1,3424 г, а после прокаливания — 1,2971 г. Вычислить влажность глины и массовую долю компонентов, определяющих потери при прокаливании.

82. Вычислить массовую долю Fe_2O_3 в магнитном железняке, если из 0,6000 г технического железняка получили 0,4326 г Fe_2O_3 .

83. Вычислить массовую долю гигроскопической влаги в поваренной соли по следующим данным: масса пустого тигля — 5,1234 г; масса тигля с навеской соли до высушивания — 5,4826 г; масса тигля с навеской соли после высушивания — 5,4754 г.

84. При сжигании 4,0 г угля осталось 0,20 г золы. Вычислить массовую долю золы в угле (зольность топлива).

85. Изделие из сплава, содержащего свинец, растворили и выделили осадок $PbMoO_4$ массой 0,2378 г. Сколько граммов свинца в изделии?

86. Вычислить массу каждого из элементов в навеске 0,3648 г химически чистого $Ca_3(PO_4)_2$.

87. Раствор нитрата алюминия обработали оксихинолином в соответствующих условиях и получили 1,7325 г высушенного осадка оксихинолята алюминия $Al(C_9H_6ON)_3$. Вычислить массу алюминия в растворе.

88. Из образца технического сульфида натрия окислением и последующей обработкой получено 0,4621 г $BaSO_4$. Вычислить массу сульфида натрия и серы в образце.

89. Из навески карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), не содержащего других примесей, получили 0,1236 г $KClO_4$ и 0,0993 г $Mg_2P_2O_7$. Вычислить массу навески карналлита, а также массу калия и магния в навеске.

90. Вычислить массу цинка в 0,4628 г химически чистого фосфата цинка-аммония

91. Вычислить массу иода в 0,1923 г химически чистого AgI .

92. Вычислить массу хрома в 0,5844 г химически чистого $BaCrO_4$.

93. Из навески химически чистого $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ получено 0,4424 г хлорплатината калия. Вычислить массы: а) исходной навески соли; б) хлорида серебра, который можно получить из такой начальной навески; в) калия в навеске; г) платины в осадке хлорплатината калия.

94. Из раствора, содержащего марганец, выделили соответствующей обработкой $MnNH_4PO_4$ и после прокаливании получили 0,1928 г $Mn_2P_2O_7$. Вычислить массы: а) марганца в растворе; б) фосфора в осадке.

95. К раствору, содержащему 0,080 г Na_2HPO_4 , добавили избыток $Al(NO_3)_3$. Вычислить массу осаждаемой формы осадка.

96. Сколько граммов $MgCO_3$ потребуется для получения 0,2133 г прокаленного осадка $Mg_2P_2O_7$?

97. При анализе образца латуни найдено 0,1984 г цинка, 0,0634 г свинца и 0,0572 г меди. Вычислить массу каждой из солей $ZnNH_4PO_4$, $PbMoO_4$ и CuS , которые получены в ходе анализа образца латуни.

98. 0,1325 г химически чистого хлорида натрия превратили количественно в сульфат натрия и из последнего получили осадок $BaSO_4$. Вычислить массы Na_2SO_4 и $BaSO_4$.

99. Фосфор, содержащийся в руде, переведен в фосфорную кислоту и затем в фосфат-молибдат аммония $(NH_4)_3PO_4 \times \times 12MoO_3$, масса которого равна 0,3865 г. Вычислить массу $(NH_4)_3PO_4$ и MoO_3 в осадке.

100. При выяснении качества образца хлорида магния получено 0,1260 г $AgCl$. Вычислить массы: а) хлорида магния

в образце; б) оксихинолята магния $Mg(C_9H_6ON)_2$, который можно получить при соответствующей обработке образца соли; в) хлора в образце.

101. Получен осадок $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$ массой 0,2134 г. Вычислить стехиометричные этому осадку массы: а) Na; б) Na_2O ; в) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$.

102. Масса осадка оксихинолята цинка $Zn(C_9H_6ON)_2$, полученного из анализируемого раствора соли цинка, равна 0,1628 г. Вычислить стехиометричные этому осадку массы: а) Zn; б) ZnO; в) ZnS; г) $Zn_2P_2O_7$ и д) $ZnHg(SCN)_4$.

4.2.1. Выражение состава минерала в виде суммы массовых долей оксидов или солей

Результаты анализа кислородсодержащих минералов обычно выражают в виде массовых долей оксидов элементов, входящих в него¹.

Многие элементы по ходу анализа выделяют в виде оксидов. Например, обычно получают такие гравиметрические формы осадков, как CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 и т. д. При получении других гравиметрических форм, например фосфора в виде $Mg_2P_2O_7$, рассчитывают массовую долю P_2O_5 в навеске минерала, как это рассмотрено выше.

Сумма массовых долей оксидов должна быть равна или близка к 100 %.

Если минерал содержит также соли бескислородных кислот, как, например, апатит $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaFCl$, то сумма массовых долей CaO , P_2O_5 , F^- и Cl^- превысит 100 %. Это объясняется тем, что часть кальция не входит в минерал в виде CaO , а связана с хлором и фтором ($CaFCl$). В таких случаях нужна корректировка общего состава, в ходе которой вычисляют массовую долю «лишнего» кислорода, эквивалентного фтору и хлору, и вычитают из полученной суммы массовых долей.

Пример 4.3. При анализе 0,7810 г апатита найдено 0,4328 г CaO , 0,2740 г P_2O_5 , 0,0684 г Cl и 0,0366 г F . Представить: 1) состав апатита в виде суммы массовых долей CaO , P_2O_5 , Cl и F ; 2) минералогический состав апатита в виде массовых долей $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCl_2$ и CaF_2 .

Решение. 1. $\omega(CaO) = (0,4328/0,7810) \cdot 100 = 55,42 \%$. Аналогично $\omega(P_2O_5) = 35,08 \%$; $\omega(Cl) = 8,76 \%$ и $\omega(F) = 4,70 \%$. $\sum \omega(i) = 55,42 + 35,08 + 8,76 + 4,70 = 103,96 > 100,00 \%$.

Завышенный результат обусловлен кислородом, входящим в CaO вместо Cl и F . Вычислим массовую долю кислорода, эквивалентную замещенному хлору в $CaCl_2$:

$$n(Cl) = n(1/2O); \quad [\omega(Cl)/100] m_{\text{нзл}}/M(Cl) = [\omega(O)/100] m_{\text{нзл}}/M(1/2O)$$

$$\omega(O) = \omega(Cl) M(O)/[2M(Cl)] = 1,98 \%$$

¹ Исторические корни такого способа выражения состава лежат в существовавшей ранее дуалистической теории солей, согласно которой соль представляли в виде соединения оксидов основного и кислотного характера. Например, соду писали в виде $Na_2O \cdot SO_3$, сульфат натрия — $Na_2O \cdot SO_3$, фосфат кальция — $3CaO \cdot P_2O_5$ и т. д.

Аналогично для фтора в CaF_2 :

$$\omega(\text{O}) = 4,70M(\text{O})/[2M(\text{F})] = 1,98 \%$$

Истинная сумма массовых долей компонентов: $103,96 - 1,98 - 1,98 = 100,00 \%$.

$$2. \omega/(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \omega(\text{P}_2\text{O}_5)M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)/M(\text{P}_2\text{O}_5) = 76,65 \%; \omega(\text{CaCl}_2) = \omega(\text{P}_2\text{O}_5)M(\text{CaCl}_2)/[2M(\text{Cl})] = 13,71 \%; \omega(\text{CaF}_2) = 9,64 \%$$

$$\text{Сумма массовых долей компонентов: } 76,65 + 13,71 + 9,64 = 100,00 \%$$

Результаты анализов реальных горных пород при суммировании массовых долей компонентов редко дают 100,0 %. Считается допустимым, если сумма лежит в пределах 99,50—100,75 %. Результаты, дающие в сумме меньше 100 %, менее надежны, так как можно предположить, что содержание какого-либо компонента вовсе упущено.

103. Из навески 0,1834 г глины получено 0,1886 г Al_2O_3 , 0,1736 г Fe_2O_3 , 0,1834 г CaC_2O_4 , 0,1262 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и 0,3264 г SiO_2 . Потери при прокаливании составили 0,0225 г. Вычислить массовые доли оксидов в глине.

104. При обработке 0,5328 г известняка получено 0,2236 г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и 0,3346 г $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$. Рассчитать содержание оксидов кальция и магния в известняке в процентах по массе.

105. Из навески 0,4427 г соли, содержащей калий и натрий, выделили 0,0863 г смеси KCl и NaCl . Затем калий перевели в KClO_4 , масса которого равна 0,0427 г. Вычислить массовые доли оксидов калия и натрия в соли.

106. Определить массовые доли компонентов в следующих минералах: а) тавностките $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; б) диопсиде $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$; в) известковоглинистом граните $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

107. Из сухой навески 0,1526 г глины получено 0,0823 г SiO_2 , 0,0243 г Fe_2O_3 и 0,0114 г MgO . Вычислить сумму массовых долей остальных компонентов в глине.

4.2.2. Пересчет на сухое вещество

Во влажном или воздушно-сухом состоянии в веществе присутствует внешняя или гигроскопическая вода.

Сухое (или абсолютно сухое) вещество получают высушиванием при 105—110 °С. При этом удаляется гигроскопическая и внешняя влага. Для вычисления содержания компонента в сухом веществе массу определяемого компонента относят к массе сухой пробы.

Пример 4.4. Анализ пробы технического хлорида магния дал следующие значения массовых долей (%) компонентов во влажном образце: MgCl_2 — 83,24; Na_2SO_4 — 2,38; NaCl — 1,16; влага — 13,22. Итого 100,00 %. Рассчитать массовую долю компонентов в сухой пробе.

Решение. Масса влажной навески больше сухой в $100/(100 - 13,22) = 1,1523$ раз. Во столько же раз увеличатся и массовые доли компонентов после высушивания, что составит: MgCl_2 — 95,92; Na_2SO_4 — 2,74; NaCl — 1,34. Итого 100 %.

108. Медная руда содержит по массе 3,93 % меди и 12,44 % влаги. Вычислить массовую долю меди в сухой пробе.

109. Из исходной навески 0,3427 г влажного суперфосфата получено 0,1028 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Влажность суперфосфата составляет 12,36 %. Вычислить массовую долю P_2O_5 во влажном и сухом суперфосфате.

110. Для анализа взяли 0,1534 г технического сульфата натрия и после обработки хлоридом бария получили 0,2233 г сульфата бария. Рассчитать массовую долю сульфата натрия во влажной и сухой навеске соли, если влажность составляет 4,25 %.

111. Воздушно-сухая соль содержит 7,50 % влаги. Вычислить массу начальной навески, если после высушивания она составила 0,3736 г.

112. Образец сырого угля, высушенного при 105°C , потерял 10,60 % начальной массы. При анализе сухого образца получены следующие значения массовых долей: 21,60 % летучих продуктов, 60,04 % кокса и 18,36 % золы. Влажность воздушно-сухого образца составляет 1,35 %. Вычислить массовую долю золы в сыром и воздушно-сухом угле.

113. При анализе влажной горной породы получены следующие значения массовых долей (%) компонентов: Fe_2O_3 — 18,60; Al_2O_3 — 22,48; SiO_2 — 50,21; CaO — 1,15; MgO — 0,53; потери при прокаливании — 1,28; влага — 5,75 (всего 100,00 %).

Рассчитать массовые доли компонентов в сухой породе.

114. Навеску 1,0824 г глины высушили при 105 — 110°C до постоянной массы 1,0526 г. При анализе другой навески 0,2425 г той же глины получили 0,1034 г SiO_2 , 0,0462 г CaO и 0,0124 г MgO . Вычислить массовые доли оксидов в сухой глине.

115*. Воздушно-сухой образец доломита имеет следующий массовый состав (%): CaCO_3 и MgCO_3 — 90,35; SiO_2 — 8,32; H_2O — 1,33 (всего 100,00 %). При этом оксида магния содержится 10,28 %.

Анализ прокаленной навески показал присутствие 1,10 % (масс.) CO_2 и отсутствие воды. Вычислить массовую долю оксидов кальция, магния и кремния в прокаленном образце доломита по отношению к сухому.

116. В выветрившемся образце квасцов исходного состава $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ найдено 8,33 % (по массе) кристаллизационной воды. Какова формула кристаллогидрата выветрившегося образца? Рассчитать массовые доли оксидов Cr_2O_3 , K_2O и SO_3 в таком кристаллогидрате.

117. Заводом принят уголь на следующих условиях (по массовой доле, %): горючих летучих продуктов (г. л. п.) — 23; золы (не более) — 13; влаги (не выше) — 6.

Анализ угля дал следующие результаты: г. л. п. — 23,36; зола — 12,65; кокс — 59,64; влага — 4,35 (всего 100,00 %).

Определить: а) будет ли соответствовать условиям приемки сухой уголь; б) уголь с максимально допустимой влажностью.

4.2.3. Выражение результатов анализа в виде молярного содержания компонентов

В ряде случаев удобным оказывается выражать результаты анализа в молярных величинах. Например, жесткость воды определяется содержанием таких катионов, как кальций, магний и др. Для устранения жесткости используют процессы, в которых формулы эквивалентов катионов указанных элементов имеют вид $1/2\text{Ca}$, $1/2\text{Mg}$ и т. д. Одному значению суммарной нормальной концентрации этих ионов соответствует много значений их массовых концентраций (при разном молярном соотношении компонентов). Это обусловлено разными значениями молярных масс ионов. Поэтому в качестве показателя жесткости воды используют суммарную нормальную концентрацию этих ионов. Из-за малой концентрации солей применяют единицу измерения ммоль/л.

Анализ технических проб сложного состава обычно считают хорошо выполненным, если суммы количеств (концентраций) эквивалентов для катионов и анионов различаются не более чем на 1 %, и удовлетворительно — при разнице не более 2—3 %.

Составление баланса по количествам эквивалентов катионов и анионов в ряде случаев позволяет не проводить анализ трудноопределяемого компонента (обычно натрия). Его содержание находят по разности количеств эквивалентов анионов и катионов.

Пример 4.5. Сумма нормальных концентраций анионов в пробе воды составила 8,60 ммоль/л, а катионов (кроме натрия) — 6,10 ммоль/л. Вычислить молярную и массовую концентрации ионов натрия в пробе.

Решение. $s(\text{Na}) = 8,60 - 6,10 = 2,50$ ммоль/л; $T(\text{Na}) = 2,50M(\text{Na}) = 57,5$ мг/л. В сводной таблице указывают, что натрий вычислен «по разности».

При анализе водных вытяжек из почв, например, содержание ионов выражают в виде мольных долей (%) от суммы количеств эквивалентов всех ионов или от суммарной нормальной концентрации.

Так, если суммарное количество эквивалентов катионов и анионов равно 17,20 ммоль, а для кальция найдено $n(1/2\text{Ca}) = 4,56$ ммоль, то $x(1/2\text{Ca}) = (4,56/17,20) \cdot 100 = 26,51$ %.

118. При анализе 100 мл природной воды найдено следующее содержание (г) катионов и анионов: Ca^{2+} — 0,4080; Mg^{2+} — 0,1339; Na^+ — 0,2070; K^+ — 0,0586; SO_4^{2-} — 0,9990; Cl^- — 0,3763; HCO_3^- — 0,6322.

Представить результат в виде нормальной концентрации ионов (ммоль/л) и рассчитать погрешность анализа.

119. Анализ природной воды дал следующие результаты¹ (мг/л): SiO_2 — 18; Fe_2O_3 — 0,4; Ca^{2+} — 36; Mg^{2+} — 10; Na^+ — 4, 6; K^+ — 0,8; HCO_3^- — 1,44; SO_4^{2-} — 10; Cl^- — 13; NO_3^- — 0,8.

Вычислить: а) сумму нормальных концентраций отдельно катионов и анионов; б) погрешность анализа.

120*. Анализ речной воды дал следующие результаты (мг/л): Ca^{2+} — 61,1; Mg^{2+} — 13,7; HCO_3^- — 219,6; SO_4^{2-} — 46,5; Cl^- — 17,9.

Кроме того, в воде содержатся еще ионы натрия, которые непосредственно не определяли. Вычислить массовую концентрацию ионов натрия в анализируемой пробе воды.

121. В серии анализов водных вытяжек проб грунтов один из анализов дал следующие значения массовых долей (%): CO_3^{2-} — нет; HCO_3^- — 0,0610; SO_4^{2-} — 0,0768; Cl^- — 0,0461; Ca^{2+} — 0,0210; Mg^{2+} — 0,0060; Na^+ — 0,0725. Ионы H_2PO_4^- не определяли.

Составить молярный баланс эквивалентов анионов и катионов и вычислить погрешность анализа.

4.2.4. Косвенный анализ

Иногда на промежуточном этапе анализа удается выделить и взвесить смесь химически чистых соединений, количества которых стехиометричны (эквивалентны) количествам определяемых компонентов. Такие сведения позволяют упростить анализ и, не выделяя весовую форму одного из определяемых компонентов, рассчитать результаты анализа.

Пример 4.6. Из исходной навески 0,4500 г вещества в ходе анализа выделена смесь сульфатов калия и натрия, масса которой равна 0,1634 г. После осаждения сульфат-ионов смеси раствором хлорида бария получен осадок BaSO_4 массой 0,2626 г. Вычислить массовую долю K_2O и Na_2O в исходной навеске вещества.

Решение. Из стехиометрии превращений следует:

$$n(\text{K}_2\text{SO}_4) + n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = n(\text{BaSO}_4)$$

$$\frac{0,1634 - m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{K}_2\text{SO}_4)} + \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,2626}{M(\text{BaSO}_4)}$$

¹ Оксиды железа и кремния находятся в коллоидном состоянии и в сумму концентраций не включаются.

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1442 \text{ г. } m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,1634 - 0,1442 = 0,0192 \text{ г}$$

$$\omega(\text{K}_2\text{O}) = \frac{0,0192}{0,4500} \cdot 100 \frac{M(\text{K}_2\text{O})}{M(\text{K}_2\text{SO}_4)} = 2,30 \%$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{0,1442}{0,4500} \cdot 100 \frac{M(\text{Na}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 13,98 \%$$

Пример 4.7. При анализе 1,0000 г глины получено 0,0563 г смеси Fe_2O_3 и CaO . При дальнейшем анализе найдено, что массовая доля FeO в глине составляет 3,45 %. Вычислить массовую долю оксида кальция в глине.

Решение. $m(\text{FeO}) = 3,45 \cdot 1,0000/100 = 0,0345 \text{ г; } m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,0345 M(\text{Fe}_2\text{O}_3)/[2M(\text{FeO})] = 0,0383 \text{ г; } m(\text{CaO}) = 0,0563 - 0,0383 = 0,0180 \text{ г; } \omega(\text{CaO}) = (0,0180/1,0000) \cdot 100 = 1,80 \%$.

122. Из 0,8425 г полевого шпата выделили 0,1934 г смеси KCl и NaCl . Затем калий осадили в виде K_2PtCl_6 , масса которого равна 0,3928 г. Вычислить массовую долю Na_2O в полевом шпате.

123*. В ходе термографического анализа образца, содержащего только $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получено 753,9 мг смеси CaCO_3 и MgO и далее 473,1 г смеси CaO и MgO . Вычислить молярные доли компонентов в исследуемом образце.

124. Масса смеси химически чистых KCl и NaCl равна 0,1426 г. Калий осажден в виде K_2PtCl_6 , и осадок восстановлен при нагревании в токе водорода. Масса восстановленной платины составила 0,0487 г. Вычислить массовые доли оксидов калия и натрия в исходной смеси.

125*. Смесь бромида и иодида серебра содержит по массе 55,25 % серебра. Вычислить массовые доли каждой соли в смеси.

126*. В ходе элементорганического анализа некоторого вещества, состоящего из углерода, водорода и кислорода, его навеску сожгли до CO_2 и H_2O . При пропускании полученного газа через трубку щелочного состава ее масса возросла на 0,5633 г за счет поглощения CO_2 , а масса хлоркальциевой трубки, поглотившей H_2O , увеличилась на 0,3459 г. Вычислить молярные соотношения элементов в анализируемом веществе и составить простейшую эмпирическую формулу соединения.

127. Какова простейшая формула органического соединения, состоящего из углерода, водорода и кислорода, если после сжигания его навески 90,8 мг найдено 199,4 мг CO_2 и 109,0 мг H_2O ?

128*. Из навески 0,9684 г соли выделили смесь хлоридов натрия и калия, масса которой равна 0,1024 г. Дальнейшим анализом определено, что масса элементарного хлора составляет 0,0518 г. Вычислить массовые доли оксидов калия и натрия в исходной навеске соли.

129*. При анализе 0,6528 г вещества получили 0,2825 г смеси сульфатов калия и магния. Масса $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, выделенного из этой смеси, составила 0,1536 г. Вычислить массовые доли оксидов калия и магния в анализируемом веществе.

130. Из 0,4625 г вещества получили 0,4045 г смеси бромидов натрия и калия. При дальнейшей обработке выделили 2,9536 г $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вычислить: а) массовые доли Na_2O и K_2O в исходной навеске вещества; б) массовые доли KBr и NaBr в их смеси.

4.2.5. Факторные навески

При проведении однотипных анализов с целью экономии времени при расчете массовой доли компонента иногда применяют начальные навески массой, численно равной (или кратной) фактору пересчета. В этом случае формула (4.2) упрощается

$$\omega(X) = [m(A/m_{\text{нав}})] \cdot 100F = m(A) \cdot 100k \quad (4.3)$$

$$k = F/m_{\text{нав}} \quad (4.4)$$

Такие навески анализируемой пробы называют факторными.

131. Вычислить массу факторной навески при определении массовой доли Pb_3O_4 для гравиметрической формы осадка PbO_2 .

132. Чему равна факторная навеска при вычислении массовой доли Al_2O_3 и BaSO_4 ?

133. В ходе анализа калий осаждают в виде хлорплатината, а последний восстанавливают до металлической платины. Чему равна факторная навеска для такого анализа?

134. Какую навеску руды следует брать для анализа на олово, чтобы при умножении массы прокаленного осадка SnO_2 на 200 получить значение массовой доли олова в руде?

4.2.6. Вычисление эмпирических формул

Эмпирической формулой называют простейшую из возможных формульных единиц, отражающую стехиометрический состав соединения. Так, если молярные доли меди и хлора в соединении составляют соответственно 64,19 % и 35,81 %, то из возможных формульных единиц CuCl и Cu_2Cl_2 выбирают CuCl .

При анализе, например, полупроводниковых материалов стехиометрические коэффициенты могут иметь нецелочисленные значения. Это объясняется присутствием структур, имеющих разный стехиометрический состав. Эмпирические формулы имеют важное значение для характеристики качества таких материалов.

Пример 4.8. При анализе сульфида сурьмы получены значения массовых долей: 72,29 % Sb и 27,63 % S . Вычислить эмпирическую формулу соединения.

Решение.

$$\frac{n(\text{Sb})}{n(\text{S})} = \frac{72,29m_{\text{нав}}}{100M(\text{Sb})} : \frac{27,63m_{\text{нав}}}{100M(\text{S})} = \frac{0,59}{0,88}$$

Далее находят наименьшее общее кратное,

$$\frac{0,59}{0,59} : \frac{0,86}{0,59} = 1 : 1,5 = 2 : 3$$

Эмпирическая формула — Sb_2S_3 .

При установлении эмпирических формул минералов обычно известны значения массовых долей оксидов, найденные в результате анализа. Для вычисления мольных долей нужно массовую долю компонента разделить на его молярную массу. Определяя эмпирическую формулу, учитывают только главный минерал.

Следует иметь в виду, что некоторые минералы представляют собой изоморфные соединения, т. е. такие, в которых один металл частично замещен другим. Например, в цинковой обманке ZnS часть цинка может быть замещена железом, что обозначается формулой $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$. В этом случае стехиометрические коэффициенты при изоморфно замещаемых металлах (или оксидах) складываются.

Предметом количественного фазового анализа является установление содержания отдельных соединений одного элемента, входящих в анализируемый объект. Так, медь может содержаться в руде одновременно в виде куприта Cu_2O , халькозина Cu_2S , ковеллина CuS , халькопирита CuFeS_2 и самородной меди Cu . Формулы, выражающие состав минерала в виде таких соединений, называют рациональными. Для выяснения рациональной формулы применяют особые методы, позволяющие раздельно определить содержание каждой фазы (соединения).

135*. При анализе некоторого реактива соли меди найдено, что массовые доли составляют для меди 64,19 % и для хлора 35,81 %. Вычислить эмпирическую формулу этой соли.

136. В результате анализа получены значения массовых долей: 69,94 % железа и 30,06 % кислорода (по разности). Вычислить эмпирическую формулу этого оксида.

137. Найти эмпирические формулы оксидов марганца, содержащих по массе: а) 63,2 % Mn ; б) 72,1 % Mn (остальное — кислород).

138. В веществе, содержащем только магний, фосфор и кислород, при анализе найдено 36,23 % (масс.) MgO и 63,77 % (масс.) P_2O_5 . Найти эмпирическую формулу вещества.

139. При анализе оксида железа неизвестной формулы, не содержащего примесей других элементов, получена гравиметрическая форма Fe_2O_3 . Масса Fe_2O_3 по отношению к массе исходной навески составляет 103,45 %. Какова эмпирическая формула оксида в исходной навеске?

140*. Вычислить формулу некоторого силиката, имеющего следующий массовый состав (%): H_2O — 3,04; CaO — 18,92; Al_2O_3 — 17,23; SiO_2 — 60,81.

141. Массовая доля цинка в силикате составляет 58,6 %. Установить эмпирическую формулу силиката, принимая, что сумма массовых долей оксидов цинка и кремния равна 100 %.

142. Хромистый железняк имеет состав $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Соответствует ли его составу минерал, в котором при анализе найдено (по массе) 35,67 % Fe_2O_3 и 67,90 % Cr_2O_3 ?

143. По результатам анализа массовые доли компонентов в медной руде составляют (%): Fe — 27,25; Cu — 31,00; S — 31,20; SiO_2 — 5,10; CaO — 5,45. Вычислить эмпирическую формулу главного минерала руды, приняв, что оксиды кремния и кальция в его формулу не входят.

144. Массовый состав цинковой руды (%): Zn — 61,35; Fe — 4,40; S — 32,60; прочие — 1,65. Установить ее эмпирическую формулу, учитывая, что цинк изоморфно замещен железняком. Прочие компоненты в формулу не входят.

145*. Для получения полупроводниковых пленок методом напыления в вакууме испаряют сульфид кадмия. По техническим условиям в исходном реактиве соотношение количеств элементов не должно отличаться от стехиометрического более чем на 0,3 %. При анализе реактива CdS найдено, что массовые доли кадмия и серы составляют соответственно 77,65 и 22,35 %. Удовлетворяет ли реактив техническим условиям?

4.3. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ РАСТВОРИМОСТИ ОСАДКОВ

Задачи этого раздела решают на основе закона действия масс применительно к равновесиям растворимости осадков в водных растворах. При этом учитывают сопряженные с ними побочные равновесия комплексообразования и кислотно-основного характера.

Термодинамическую константу K_s° равновесия растворимости часто называют произведением растворимости (ПР). Численные значения этой константы для наиболее распространенных малорастворимых соединений приведены в табл. 6 приложения, а также в таблицах справочников.

Равновесие¹ растворимости некоторой соли $M_m A_n$



в соответствии с законом действия масс описывается выражением:

$$K_s^\circ(M_m A_n) = a(M)^m a(A)^n \quad (4.6)$$

Здесь $a(M)$ и $a(A)$ — активности соответственно катиона и аниона в растворе.

¹ Здесь и далее заряды для простоты опущены.

4.3.1. Растворимость осадков в воде и в присутствии одноименных ионов

При выполнении грубых оценочных расчетов, которые проводятся в этом разделе, активности отождествляют с равновесными концентрациями ионов $a(M) \approx [M]$, $a(A) \approx [A]$, и уравнение (4.6) представляют в виде:

$$K_S^o(M_m A_n) = [M]^m [A]^n \quad (4.7)$$

В чистой воде равновесные концентрации катиона и аниона определяются молярной величиной растворимости S соли и стехиометрией равновесия

$$[M] = mS \quad \text{и} \quad [A] = nS$$

При подстановке этих значений в выражение константы (4.7)

$$K_S^o(M_m A_n) = (mS)^m (nS)^n \quad (4.8)$$

получим формулу для расчета растворимости осадка в чистом растворителе

$$S = \sqrt[m+n]{K_S^o(M_m A_n) / (m^m n^n)} \quad (4.9)$$

Уравнение (4.8) позволяет рассчитать ориентировочное значение константы по экспериментально найденному значению растворимости соли.

Если в раствор введено избыточное количество осадителя, например аниона в концентрации $c(A)$, то равновесные концентрации ионов будут составлять:

$$[M] = mS \quad \text{и} \quad [A] = nS + c(A)$$

Подставляя эти значения в выражение константы (4.7)

$$K_S^o(M_m A_n) = (mS)^m [nS + c(A)]^n \quad (4.10)$$

можно вычислить растворимость осадка по известным величинам $K_S^o(M_m A_n)$ и $c(A)$.

Если $c(A) \gg nS$, то выражение (4.10) упрощается:

$$K_S^o(M_m A_n) = (mS)^m c(A)^n \quad (4.11)$$

и

$$S = \sqrt[m]{K_S^o(M_m A_n) / [m^m c(A)^n]} \quad (4.12)$$

Уравнения (4.10) — (4.12) позволяют рассчитать растворимость осадка в присутствии избытка осадителя или вычислить необходимую избыточную концентрацию осадителя, обеспечивающую требуемое значение растворимости осадка.

С увеличением избыточной концентрации осадителя растворимость осадка уменьшается. Это используют для понижения

потерю осадка вследствие растворимости при его промывании. При расчете необходимой концентрации осадителя в промывной жидкости задаются значением допустимой растворимости осадка. Обычно принимают допустимую потерю массы осадка не более 0,1 мг, чтобы она не сказывалась на результате взвешивания. При объеме промывной жидкости около 0,5 л и молярной массе осадка примерно 200 г/моль значение растворимости не должно превышать

$$S \leq 0,1 \cdot 10^{-3} / (0,5 \cdot 200) = 10^{-6} \text{ моль/л}$$

При решении задач рекомендуется расчетные выражения выводить самостоятельно, рассматривая равновесие растворимости и используя данные задачи.

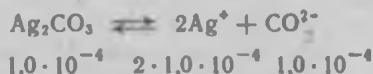
Поскольку численные значения констант растворимости известны с погрешностью порядка $5 \div 10 \%$, удовлетворительную достоверность численных значений в расчетах получают при использовании одной-двух значащих цифр.

Пример 4.9. Для насыщенного при 20°C раствора Ag_2CO_3 найдено, что концентрация соли составляет $2,7 \cdot 10^{-3}$ г/л. Вычислить приближенное значение константы растворимости Ag_2CO_3 .

Решение. Выражения констант равновесий справедливы для молярных концентраций. Рассчитаем молярную растворимость соли в воде:

$$S(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 2,7 \cdot 10^{-2} / M(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Напишем равновесие растворимости, указав под каждым компонентом значение его молярной концентрации с учетом стехиометрических коэффициентов:



В выражение константы равновесия подставим численные значения соответствующих величин:

$$K_S^\circ(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] = (2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-12}$$

Пример 4.10. Константа растворимости $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ составляет $6,0 \cdot 10^{-39}$. Вычислить массовую концентрацию соли и каждого из ионов в насыщенном растворе.

Решение. Исходя из равновесия растворимости и его стехиометрия, выразим равновесные концентрации ионов через молярную растворимость S соли



и подставим их в выражение константы растворимости $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:

$$K_S^\circ(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 (2S)^2 = 6,0 \cdot 10^{-39}$$

$$S = \sqrt[5]{6,0 \cdot 10^{-39} / (3^3 \cdot 2^2)} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 3S = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}; \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2S = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Вычислим значения массовых концентраций:

$$T(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 9 \cdot 10^{-9} M(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 9 \cdot 10^{-9} \cdot 602 = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$$

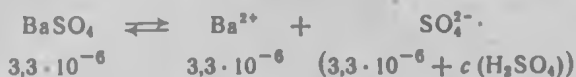
$$T(\text{Ba}^{2+}) = 2,7 \cdot 10^{-8} M(\text{Ba}) = 2,7 \cdot 10^{-6} \cdot 137 = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$$

$$T(\text{PO}_4^{3-}) = 1,8 \cdot 10^{-8} M(\text{PO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-8} \cdot 95 = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$$

Пример 4.11. При какой концентрации серной кислоты в промывной жидкости относительная ошибка, вызванная растворимостью осадка BaSO_4 , не превысит 0,1 %? Масса осадка составляет 230 мг, объем промывной жидкости — 300 мл.

Решение. Допустимая растворимость осадка:

$$S \leq (0,1/100) \cdot 230/[M(\text{BaSO}_4) \cdot 300] = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$



$$K_S(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10} = 3,3 \cdot 10^{-6} [3,3 \cdot 10^{-6} + c(\text{H}_2\text{SO}_4)];$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

146*. Вычислить произведение растворимости CaF_2 , если массовая концентрация насыщенного раствора соли составляет 0,017 г/л.

147*. Рассчитать массовую концентрацию BaCO_3 в насыщенном растворе этой соли.

148*. Определить относительную ошибку анализа, вызванную промыванием 225,3 мг осадка BaSO_4 250 мл воды (при условии полного насыщения воды солью).

149. Какая из двух сравниваемых солей более растворима и во сколько раз: а) BaSO_4 или BaCO_3 ; б) AgCl или Ag_3PO_4 ; в) PbSO_4 или PbI_2 ; г) $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ или ZnCO_3 ?

150. Чему равно ориентировочное значение константы растворимости MgNH_4PO_4 , если при анализе 1000 мл насыщенного раствора найдено 7,9 мг этой соли?

151. $K_S(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,0 \cdot 10^{-29}$; $K_S(\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3) = 2,5 \cdot 10^{-29}$. Вычислить массовую концентрацию катиона в насыщенном растворе каждой из этих солей.

152. Массовая концентрация соли в насыщенном растворе BaCrO_4 составляет 2,7 мг/л. Вычислить константу растворимости этой соли.

153. Рассчитать массу Pb^{2+} в 10 мл насыщенного раствора PbI_2 , если $K_S(\text{PbI}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$.

154*. Вычислить молярную растворимость осадка CaC_2O_4 в $1,0 \cdot 10^{-4} M$ растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

155. Вычислить равновесную концентрацию ионов Ba^{2+} в $3 \cdot 10^{-5} M$ растворе H_2SO_4 , насыщенном относительно BaSO_4 .

156. Какова будет потеря массы осадка PbSO_4 при промывании его 200 мл $3 \cdot 10^{-3} M$ раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$?

157. 5,0 мл 0,10 н. раствора H_2SO_4 разбавили водой до 1 л, и 300 мл полученного раствора затратили на промывание 0,45 г осадка сульфата бария. Рассчитать массовую долю осадка, растворенного в ходе промывания, при условии полного насыщения раствора солью.

158. В каком объеме воды растворится 100 мг CaC_2O_4 ?

159. Можно ли практически полностью осадить Ca^{2+} в виде CaF_2 ? Рассчитать избыточную массовую концентрацию осадителя NH_4F , необходимую для обеспечения полноты осаждения.

160. Можно ли практически использовать осаждаемую форму CaF_2 при определении фторид-ионов?

161*. Выпадет ли осадок AgCl при смешивании равных объемов 10^{-3} М растворов NaCl и AgNO_3 ?

162. Образуется ли осадок при смешивании 100 мл 10^{-3} М раствора PbSO_4 и 200 мл раствора NaI с концентрацией 0,15 г/л?

163. Смешали равные объемы $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов SrCl_2 и K_2SO_4 . Образуется ли осадок?

164. Какова должна быть массовая концентрация сульфата аммония в промывной жидкости, чтобы в 250 мл ее растворялось не более 0,25 мг осадка сульфата бария?

165. К 90 мл раствора, содержащего фосфат-ионы, постепенно приливают $1,5 \cdot 10^{-4}$ М раствор нитрата серебра. Осадок фосфата серебра появляется, когда добавлено около 2,4 мл этого раствора. Рассчитать приближенное значение молярной концентрации фосфат-ионов в растворе.

166*. Какой катион будет осаждаться первым при постепенном добавлении раствора сульфата аммония к раствору, содержащему 20 г/л ионов бария и 500 г/л ионов свинца? При какой молярной концентрации сульфат-ионов начнется образование второго осадка?

167. К раствору, содержащему хлорид- и хромат-ионы, постепенно добавляют раствор AgNO_3 . При какой исходной концентрации ионов CrO_4^{2-} можно увидеть резкое изменение окраски белого осадка AgCl , вызванного начавшимся осаждением темного осадка Ag_2CrO_4 в момент, когда растворимость AgCl не превышает 10^{-5} моль/л?

168. Насыщенный раствор CaSO_4 смешали с равным объемом раствора $2,5 \cdot 10^{-2}$ г/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Образуется ли осадок CaC_2O_4 ?

169. Во сколько раз растворимость хромата бария в воде больше, чем в 0,010 М растворе K_2CrO_4 ? $K_s(\text{PbCrO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-11}$.

170. Во сколько раз растворимость CaC_2O_4 в $1,0 \cdot 10^{-2}$ М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ меньше, чем в воде?

171. Вычислить массовую концентрацию насыщенного раствора хромата серебра в воде и в 0,01 М растворе K_2CrO_4 .

172. $K_s(\text{Ag}_2(\text{CrO}_4)) = 1,1 \cdot 10^{-12}$; $K_s^\circ(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-20}$
В насыщенном растворе какой из этих солей концентрация ионов серебра будет больше?

173*. Рассчитать массу серебра в растворе, если к 53 мл раствора, содержащего 82 мг AgNO_3 , прилито 47 мл 0,010 M раствора Na_2CO_3 .

174. К 150 мл 0,10 n . раствора H_2SO_4 прилито 100 мл раствора, содержащего 0,42 г хлорида бария. Вычислить молярную концентрацию сульфат-ионов в растворе.

175. Вычислить: а) потерю массы 100 мг осадка CaC_2O_4 при промывании его 250 мл воды; б) концентрацию оксалат-ионов, которую нужно создать в промывной жидкости, чтобы в 250 мл ее терялось не более 0,1 % осадка?

4.3.2. Растворимость осадков с учетом влияния ионной силы растворов

При более точных расчетах необходимо использовать уравнение (4.6) и значения активностей, учитывающих электростатические взаимодействия между ионами и другие эффекты.

Активности ионов пропорциональны концентрациям:

$$a = f \cdot c \quad (4.13)$$

Здесь $f = a/c$ — коэффициент активности, зависящий от концентраций и зарядов всех ионов в растворе, а также от собственного заряда иона.

В очень разбавленных растворах $f \rightarrow 1$ и $a \rightarrow c$, а в растворах с умеренной концентрацией электролитов $f \leq 1$.

Для нахождения коэффициентов активности сначала оценивают ионную силу раствора I по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (4.14)$$

Здесь c_i и z_i — молярные концентрации и заряды каждого из ионов электролитов

Значение коэффициента активности f_i данного иона можно вычислить по уравнению Дебая и Хюккеля

$$\lg f_i = -0,51 z_i^2 \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad \text{для } I \leq 0,1 \quad (4.15)$$

или по формуле Дэвиса:

$$\lg f_i = -0,51 z_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right) \quad \text{для } I \leq 1,5 \quad (4.16)$$

Приближенные значения коэффициентов активности для $I \leq 1$ можно, не вычисляя, найти в табл. 5 приложения.

Обычно определяемой величиной является не активность, а равновесная концентрация вещества. Поэтому при выполнении расчетов удобно использовать концентрационные константы равновесия.

С учетом уравнения (4.13) термодинамическая константа растворимости имеет вид

$$K_S^{\circ}(M_m A_n) = [M]^m f(M)^m [A]^n f(A)^n \quad (4.17)$$

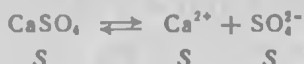
а концентрационная

$$K_S(M_m A_n) = K_S^{\circ}(M_m A_n) / [f(M)^m f(A)^n] = [M]^m [A]^n \quad (4.18)$$

При $f \leq 1$ $K_S \geq K_S^{\circ}$. Таким образом, растворимость осадка при данной ионной силе раствора больше, чем при $I \rightarrow 0$. Явление увеличения растворимости осадка под влиянием ионной силы раствора называют солевым эффектом.

Пример 4.12. Вычислить растворимость CaSO_4 в его насыщенном растворе с учетом влияния ионной силы раствора.

Решение. В справочнике находим для



В первом приближении вычислим растворимость осадка без учета влияния ионной силы раствора:

$$K_S^{\circ} = 2.5 \cdot 10^{-5} = S_1^2; \quad S_1 = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Рассчитаем ионную силу раствора по уравнению (4.14):

$$I = (5 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2 + 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2) / 2 = 0.02$$

Для двухзарядного иона вычислим значение коэффициента активности по уравнению (4.15):

$$\lg f_1 = -0.5 \cdot 2^2 \frac{\sqrt{0.02}}{1 + \sqrt{0.02}} = -0.25; \quad f_1 = 0.56$$

Определим значение концентрационной константы растворимости

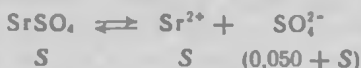
$$K_S = K_S^{\circ} / f_1^2 = 2.5 \cdot 10^{-5} / 0.56^2$$

в уточненное значение растворимости

$$2.5 \cdot 10^{-5} / 0.56^2 = S_2^2; \quad S_2 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Пример 4.13. Вычислить растворимость SrSO_4 в 0,050 М растворе Na_2SO_4 без учета и с учетом солевого эффекта.

Решение.



Примем $0.050 + S = 0.050$. Без учета солевого эффекта для

$$K_S^{\circ} = 3.2 \cdot 10^{-7} = S_1 \cdot 0.050; \quad S_1 = 6.4 \cdot 10^{-6} \ll 0.050 \text{ моль/л}$$

Принятое допущение справедливо. Ионная сила раствора в основном определяется концентрацией Na_2SO_4 :

$$I = (2 \cdot 0.05 \cdot 1^2 + 0.05 \cdot 2^2) / 2 = 0.15$$

Значение коэффициента активности двухзарядного иона находим по табл. 5 приложения интерполяцией двух значений для $I = 0,1$ и $I = 0,2$:

$$f_2 = (0,36 + 0,28)/2 = 0,32$$

Растворимость с учетом солевого эффекта:

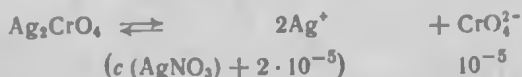
$$K_S = K_S^0/f_2^2 = 3,2 \cdot 10^{-7}/0,32^2 = S_2 \cdot 0,050; \quad S_2 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пример 4.14. Вычислить значение концентрационной константы растворимости Ag_2CrO_4 при $I = 0,5$ и рассчитать молярную концентрацию AgNO_3 , необходимую для обеспечения равновесной концентрации ионов CrO_4^{2-} : а) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Решение. В табл. 5 приложения находим для $I = 0,5$ значение $f_1 = 0,69$ однозарядного иона и $f_2 = 0,22$ двухзарядного иона. Находим также из справочных данных для $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 K_S^0 = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

$$K_S = K_S^0/(f_1^2 f_2) = 1,1 \cdot 10^{-12}/(0,69^2 \cdot 0,22) = 1,1 \cdot 10^{-11}$$

а. Для обеспечения $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.



Предположим, что $c(\text{AgNO}_3) \gg 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л и примем $c(\text{AgNO}_3) + 2 \cdot 10^{-5} = c(\text{AgNO}_3)$.

$$K_S = 1,1 \cdot 10^{-11} = c(\text{AgNO}_3) \cdot 10^{-5};$$

$$c(\text{AgNO}_3) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \gg 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Принятое допущение оправдано.

б. Аналогично для $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л:

$$1,1 \cdot 10^{-4} = c(\text{AgNO}_3)^2 \cdot 10^{-6}; \quad c(\text{AgNO}_3) = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

176¹. Вычислить ионную силу 0,1 М растворов: а) KCl ; б) Na_2SO_4 ; в) MgSO_4 ; г) AlCl_3 ; д) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

177. Вычислить значения коэффициентов активности для одно-, двух- и трехзарядных ионов: а) в 0,035 М и б) в 0,70 М растворах KCl .

178. Рассчитать молярные значения растворимости AgCl и BaF_2 в их водных насыщенных растворах без учета и с учетом влияния ионной силы раствора.

179. $K_S^0(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$. Вычислить значение концентрационной константы растворимости в 0,1 М растворе KCl .

180. Используя значение концентрационной константы растворимости, найденное в задаче 179, рассчитать молярную растворимость хромата бария в растворах, содержащих: а) 0,1 моль/л KCl ; б) 0,1 моль/л KCl и $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л BaCl_2 .

181. Рассчитать массовую растворимость AgCl в 0,010 М растворе MgCl_2 с учетом влияния ионной силы раствора.

182. Вычислить растворимость PbSO_4 в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе Na_2SO_4 с учетом влияния ионной силы раствора.

¹ Здесь и далее влияние ионной силы раствора учитывать только в случаях, специально оговоренных в условии задачи.

183*. С учетом влияния ионной силы раствора определить растворимость PbI_2 в $5,0 \cdot 10^{-3} M$ растворе $Al(NO_3)_3$. Во сколько раз растворимость в чистой воде меньше полученного значения?

184*. При расчете растворимости $AgCl$ (а) и Ag_2CO_3 (б) сравнить солевой эффект для $I = 0,1$ и при отсутствии одноименных ионов.

185*. Вычислить значения концентрационных констант растворимости $AgCl$ (а), $Ag_2C_2O_4$ (б) и Ag_3PO_4 (в) при $I = 0,5$ и сравнить их с термодинамическими значениями.

186*. Используя значения концентрационных констант растворимости, рассчитанных в предыдущей задаче, вычислить равновесные концентрации анионов при $I = 0,5$ и $[Ag^+] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

4.3.3. Влияние конкурирующих равновесий протонирования и комплексообразования на растворимость осадков

Влияние pH раствора

В реальных условиях на равновесие растворимости могут оказывать существенное влияние конкурирующие равновесия протонирования и комплексообразования. В результате этих процессов ионы малорастворимого соединения связываются в растворе в виде недиссоциированных форм слабой кислоты (основания) или комплексных соединений. При этом растворимость осадков возрастает. Влияние указанных факторов учитывают с помощью значения мольной доли x полностью ионизированных катионов M и анионов A осадка:

$$x(M) = [M]/[c(M)] \quad (4.19)$$

$$x(A) = [A]/[c(A)] \quad (4.20)$$

Здесь $[M]$ и $[A]$ — равновесные концентрации ионов M и A ; $[c(M)]$ и $[c(A)]$ — суммарные равновесные концентрации всех возможных форм этих ионов в растворе.

Подставляя значения $[M]$ и $[A]$ из уравнений (4.19) и (4.20) в (4.18), получим выражение концентрационной константы растворимости с учетом побочных реакций:

$$K_S(M_m A_n) = [c(M)]^m x(M)^m [c(A)]^n x(A)^n \quad (4.21)$$

Если в расчетах влияние ионной силы раствора не учитывают, то выражение считают справедливым и для значения термодинамической константы $[K_S^0(M_m A_n) = K_S(M_m A_n)]$.

В ряде случаев при постоянных условиях анализа удобно использовать численные значения реальной (условной) константы растворимости K_S^r

$$K_S^r(M_m A_n) = K_S(M_m A_n)/[x(M)^m x(A)^n] = [c(M)]^m [c(A)]^n \quad (4.22)$$

которые справедливы при данной температуре, ионной силе и составе раствора, обуславливающего протекание побочных реакций. При вычислениях с помощью уравнения (4.22) можно непосредственно использовать значения суммарных концентраций ионов $c(M)$ или $c(A)$, известных по условию задачи, или вычисленных. В большинстве случаев условия протекания конкурирующих равновесий постоянны, так как обусловлены наличием соответствующих буферных систем достаточной емкости. Поэтому принимают $c(M) = [c(M)]$.

Для применения в расчетах уравнений (4.21) и (4.22) нужно уметь вычислять значения мольных долей $x(M)$ и $x(A)$ по данным условия задачи.

Рассмотрим случай, когда осадок M_mA_n образован анионом слабой, например, трехосновной кислоты H_3A и рН раствора является величиной известной и постоянной. Тогда $[H^+] = 10^{-pH}$.

Из уравнений¹ ступенчатых концентрационных констант ионизации кислоты

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2A]}{[H_3A]}; \quad K_2 = \frac{[H^+][HA]}{[H_2A]}; \quad K_3 = \frac{[H^+][A]}{[HA]}$$

выразим равновесные концентрации $[HA]$, $[H_2A]$ и $[H_3A]$ и подставим их в (4.20), причем

$$c(A) = [A] + [HA] + [H_2A] + [H_3A]$$

После преобразований получим:

$$x(A) = \frac{K_1 K_2 K_3}{K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 [H^+]^2 + [H^+]^3} \quad (4.23)$$

В случае двухосновной и одноосновной кислот выражение (4.23) упрощается:

$$x(A) = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2}; \quad x(A) = \frac{K}{K + [H^+]}$$

Для вычисления мольных долей других форм аниона получают выражения:

$$x(HA) = \frac{[HA]}{c(A)} = \frac{K_1 K_2 [H^+]}{K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 [H^+]^2 + [H^+]^3} \quad (4.24)$$

$$x(H_2A) = \frac{[H_2A]}{c(A)} = \frac{K_1 [H^+]^2}{K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 [H^+]^2 + [H^+]^3} \quad (4.25)$$

$$x(H_3A) = \frac{[H_3A]}{c(A)} = \frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 [H^+]^2 + [H^+]^3} \quad (4.26)$$

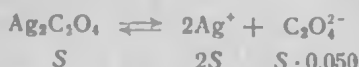
Если в расчете влияние ионной силы не учитывают, то вместо концентрационных констант используют значения термодинамических величин.

¹ Заряды анионов разных форм кислоты для простоты опущены.

Пример 4.15. Рассчитать растворимость $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в его насыщенном растворе при $\text{pH} = 3,0$ и сравнить с растворимостью в чистой воде.

Решение. В справочных таблицах находим для $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $K_S^\circ = 3,5 \cdot 10^{-11}$, для шавелевой кислоты $K_1^\circ = 5,6 \cdot 10^{-2}$ и $K_2^\circ = 5,4 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, в растворе имеются формы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3}$ моль/л. Ионную силу раствора не учитываем по условию задачи.

$$x(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} + (10^{-3})^2} = 0,050$$



$$K_S^\circ = 3,5 \cdot 10^{-11} = (2S)^2 S \cdot 0,050; \quad S = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

В чистой воде

$$3,5 \cdot 10^{-11} = (2S')^2 S'; \quad S' = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

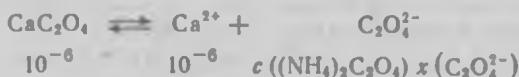
растворимость осадка несколько ниже.

Аналогичные результаты будут получены при использовании условной константы растворимости

$$K'_S = 3,5 \cdot 10^{-11} / 0,05 = (2S')^2 S'; \quad S' = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Пример 4.16. Какую избыточную концентрацию осадителя $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ нужно создать при $\text{pH} = 3,0$, чтобы растворимость осадка CaC_2O_4 не превышала 10^{-6} моль/л?

Решение. Можно предположить, что $c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \gg 10^{-6}$ моль/л, так как $K_S^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ и среда кислая. Примем $c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) + 10^{-6} = c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$.



Значение $x(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ вычисляем, как в предыдущем примере, и для $\text{pH} = 3$ $x(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,050$.

$$K_S^\circ = 2,3 \cdot 10^{-9} = 10^{-6} c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) 0,050;$$

$$c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \geq 0,046 \text{ моль/л}$$

Принятое допущение оправдано.

187. Рассчитать растворимость CaF_2 в $0,010 \text{ M}$ растворе HCl . Во сколько раз полученное значение больше растворимости в чистой воде?

188. Может ли образоваться осадок CaC_2O_4 в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л CaCl_2 , $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $0,5$ моль/л HCl ?

189*. При какой минимальной концентрации HCl не образуется осадок CaF_2 в растворе, содержащем $0,02$ моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $0,01$ моль/л NaF ?

190. При какой минимальной концентрации HCl не будет выделяться осадок CaC_2O_4 из раствора, содержащего $0,05$ моль/л CaCl_2 и $0,1$ моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$?

191. Вычислить условную константу растворимости PbCrO_4 для $\text{pH} = 4,0$. Используя полученное значение условной константы, рассчитать растворимость хромата свинца: а) в растворе, не содержащем одноименных ионов; б) в $0,010$ М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

192. Рассчитать растворимость осадка CuCO_3 в его насыщенном растворе, содержащем $0,010$ моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при $\text{pH} = 5$.

193*. Можно ли использовать для гравиметрического определения серебра осадок Ag_2CrO_4 при $\text{pH} = 4$ и избыточной концентрации осадителя $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ $0,010$ моль/л?

Влияние гидролиза ионов осадка

При рассмотрении растворимости в чистой воде осадка, образованного анионом слабой кислоты, необходимо учитывать влияние гидролиза аниона. В результате частичного связывания анионов в недиссоциированные формы кислоты растворимость осадка возрастает.

Если растворимость осадка без учета гидролиза меньше 10^{-9} моль/л, то ионы OH^- , выделяющиеся в результате гидролиза соли, практически не нарушают равновесия ионизации воды и $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л можно считать величиной известной и постоянной. Расчет в этом случае проводят, как и в примере 4.15.

Пример 4.17. Вычислить растворимость сульфида ртути(II) в воде с учетом гидролиза сульфид-иона и определить, во сколько раз полученный результат больше растворимости, вычисленной без учета гидролиза?

Решение. $K_S^\circ(\text{Hg}_2\text{S}) = 1 \cdot 10^{-47}$ очень мало. Примем, что в результате гидролиза сульфид-ионов pH воды практически не изменяется ($\text{pH} = 7$; $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л). Для H_2S : $K_1^\circ = 1,0 \cdot 10^{-7}$ и $K_2^\circ = 2,5 \cdot 10^{-13}$. $[\text{Hg}^{2+}] = 2S$; $[\text{S}^{2-}] = Sx(S^{2-})$.

$$x(S^{2-}) = \frac{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13} + 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-7} + (10^{-7})^2} = 1,3 \cdot 10^{-6}$$

$$K_S^\circ = 1 \cdot 10^{-47} = (2S)^2 Sx(S^{2-})$$

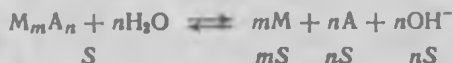
$$S = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-47} / 4 \cdot 1,3 \cdot 10^{-6}} = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л} \ll 10^{-7} \text{ моль/л}$$

что превышает значение растворимости, вычисленное без учета гидролиза

$$K_S^\circ = (2S')^2 S'; \quad S' = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-47} / 4} = 1,4 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}$$

в 90 раз.

Рассмотрим случай, когда растворимость осадка относительно велика и гидролиз идет в значительной степени лишь по первой ступени:



Влиянием равновесия ионизации воды на концентрацию ионов OH^- можно пренебречь.

В таблицах справочников приводят численные значения констант простых равновесий. Поэтому константу гидролиза выражают через константы ионизации слабых электролитов, входящих в суммарное равновесие. Таким образом

$$K_r = K_S (M_m A_n) K (\text{H}_2\text{O})^n / K^\circ (\text{HA}) = (mS)^m (nS)^n (nS)^n;$$

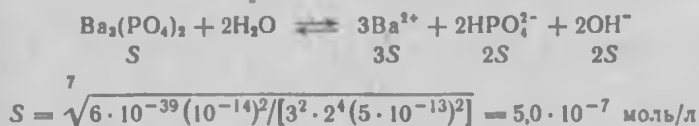
$$S = \sqrt[m+2n]{K_S^\circ (M_m A_n) K (\text{H}_2\text{O})^n / [K^\circ (\text{HA})^n m^m n^n]} \quad (4.27)$$

Если значения ступенчатых констант ионизации кислоты близки между собой, то нужно учитывать гидролиз и по следующим стадиям. Для этого сначала оценивают растворимость осадка по уравнению (4.27) с учетом первой ступени гидролиза, принимают согласно стехиометрии равновесие гидролиза $[\text{OH}^-] = nS$ и рассчитывают $[\text{H}^+] = K (\text{H}_2\text{O}) / (nS)$. Для полученного значения $[\text{H}^+]$ определяют мольную долю $x(\text{A})$ полностью ионизированных анионов по уравнению (4.23), и уточняют растворимость осадка, как это показано в примерах 4.11 и 4.14.

В большинстве случаев, когда значения ступенчатых констант ионизации кислоты различаются больше чем на 3—4 порядка, последующее приближение выполнять не нужно. В расчетах можно использовать значения термодинамических констант, если растворимость соли незначительна.

Пример 4.18. Рассчитать растворимость осадка $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ в его насыщенном растворе, учитывая гидролиз аниона.

Решение. Для $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ находим $K_S^\circ = 6 \cdot 10^{-39}$; для H_3PO_4 $K_1^\circ = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2^\circ = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3^\circ = 5,0 \cdot 10^{-13}$. В первом приближении по уравнению (4.23) учитываем гидролиз лишь по первой ступени с образованием HPO_4^{2-} , т. е. для значения K_3° :



Уточняем полученное значение с учетом следующих стадий гидролиза:

$$[\text{OH}^-] = 2S = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / (1,0 \cdot 10^{-6}) = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$x(\text{PO}_4^{3-}) = (7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-13}) / [7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-13} + 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 1,0 \cdot 10^{-8} + 7,1 \cdot 10^{-3} (10^{-8})^2 + (10^{-8})^3] = 4,3 \cdot 10^{-5}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 & \rightleftharpoons & 3\text{Ba}^{2+} & + & 2\text{PO}_4^{3-} \\ \text{S} & & 3\text{S} & & 2\text{S} x(\text{PO}_4^{3-}) \end{array}$$

$$K_S^\circ = 6 \cdot 10^{-39} = (3S)^3 (2S \cdot 4,3 \cdot 10^{-5})^2; \quad S = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Результат не изменился из-за большого различия значений K_1° и K_3° .

Растворимость осадка возрастает и в случае гидролиза катиона с образованием гидроксокомплексов. При учете такого влияния руководствуются аналогичными рассуждениями.

194. Рассчитать растворимость осадка CuS в его насыщенном водном растворе с учетом гидролиза аниона. Сравнить с результатом, полученным без учета гидролиза.

195. Вычислить растворимость карбоната ртути(II) в воде с учетом гидролиза карбонат-иона.

196. Определить растворимость карбоната бария в его насыщенном растворе с учетом гидролиза аниона. Рассчитать pH раствора.

Влияние комплексообразования

При побочной реакции комплексообразования катиона растворимость осадка возрастает. Для расчетов по уравнению (4.21) в этом случае необходимо знать численное значение мольной доли $x(M)$ полностью ионизированных катионов M .

Мольную долю $x(M)$ рассчитывают для известного значения равновесной концентрации $[L]$ лиганда по формуле, аналогичной (4.23). Следует, однако, учесть, что в таблицах справочников приводят не ступенчатые, а общие константы образования (устойчивости) комплексных соединений β° , которые обратны константам нестойкости (ионизации). Кроме того, нумерация ступенчатых констант комплексных соединений противоположна нумерации ступенчатых констант ионизации кислот и оснований. С учетом сказанного уравнение (4.23) можно трансформировать для реакций комплексообразования в форме:

$$x(M) = [M]/c(M) = \left[1 + \sum_{i=1}^n (\beta_i [L]^i) \right]^{-1} \quad (4.28)$$

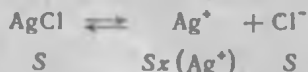
Здесь $c(M) = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$ и β_i — общие концентрационные константы устойчивости комплексных соединений ML_i .

Мольную долю $x(M)$ называют функцией раскомплексованности. Обычно предпочитают пользоваться обратной величиной $1/x(M)$, называемой функцией закомплексованности:

$$1/x(M) = c(M)/[M] = 1 + \sum_{i=1}^n (\beta_i [L]^i) \quad (4.29)$$

Пример 4.19. Рассчитать растворимость осадка AgCl в его насыщенном растворе, содержащем 0,10 моль/л NH_3 , с учетом образования аммиачных комплексов серебра.

Решение. $K_S^{\circ}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; для констант устойчивости аммиачных комплексов серебра: $\lg \beta_1^{\circ} = 3,32$; $\lg \beta_2^{\circ} = 7,23$.

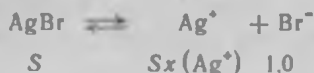


$$x(\text{Ag}^+) = (1 + 10^{3,32} \cdot 0,10 + 10^{7,23} \cdot 0,10^2)^{-1} = 5,9 \cdot 10^{-6}$$

$$K_S^{\circ}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10} = \text{S} \cdot 5,9 \cdot 10^{-6} \text{S}; \quad \text{S} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Пример 4.20. Рассчитать растворимость осадка AgBr в 1 М растворе KBr с учетом комплексообразования. Во сколько раз увеличится растворимость осадка в результате комплексообразования? Можно ли использовать такой избыток осадителя KBr при гравиметрическом определении серебра?

Решение. Влияние ионной силы раствора не учитываем по условию задачи. Для AgBr $K_S^{\circ} = 5,3 \cdot 10^{-13}$. Суммарные константы устойчивости бромидных комплексов серебра: $\beta_1^{\circ} = 10^{4,38}$, $\beta_2^{\circ} = 10^{7,34}$, $\beta_3^{\circ} = 10^{8,00}$, $\beta_4^{\circ} = 10^{8,73}$, $\beta_5^{\circ} = 10^{8,44}$.



$$x(\text{Ag}^+) = (1 + 10^{4,38} \cdot 1 + 10^{7,34} \cdot 1^2 + 10^{8,00} \cdot 1^3 + 10^{8,73} \cdot 1^4 + 10^{8,44} \cdot 1^5)^{-1} =$$

$$= (6,2 \cdot 10^8)^{-1}$$

$$K_S^{\circ} = 5,3 \cdot 10^{-13} = \text{S} (6,2 \cdot 10^8)^{-1} \cdot 1,0; \quad \text{S} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Без учета комплексообразования растворимость составит:

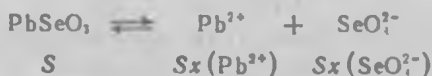
$$5,3 \cdot 10^{-13} = \text{S}' \cdot 1,0; \quad \text{S}' = 5,3 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

В результате комплексообразования растворимость возросла в $6,2 \cdot 10^8$ раз и достигла величины, намного превышающей допустимое значение (около 10^{-6} моль/л) в гравиметрическом анализе.

Пример 4.21. Рассчитать растворимость осадка PbSeO_3 в его насыщенном водном растворе с учетом гидролиза аниона и катиона

Решение. Для PbSeO_3 , $K_S^{\circ} = 3 \cdot 10^{-12}$, для H_2SeO_3 , $K_1^{\circ} = 1,8 \cdot 10^{-3}$, $K_2^{\circ} = 3,2 \cdot 10^{-9}$. Суммарные константы образования гидросокомплексов свинца: $\beta_1^{\circ} = 10^{7,52}$, $\beta_2^{\circ} = 10^{10,54}$ и $\beta_3^{\circ} = 10^{13,95}$.

Сравнивая величины K_2° и β_1° , можно предположить, что гидролиз катиона и аниона идет примерно в равной степени и $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л.



$$x(\text{SeO}_3^{2-}) = \frac{1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 3,2 \cdot 10^{-9}}{1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 3,2 \cdot 10^{-9} + 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7} + (10^{-7})^2} = 0,024$$

$$x(\text{Pb}^{2+}) = (1 + 10^{7,52} \cdot 10^{-7} + 10^{10,54} \cdot 10^{-14} + 10^{13,95} \cdot 10^{-21})^{-1} = 0,12$$

$$K_S^{\circ} = \text{S}^2 x(\text{Pb}^{2+}) x(\text{SeO}_3^{2-}); \quad \text{S} = \sqrt{3 \cdot 10^{-12} / (0,12 \cdot 0,024)} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

197. Вычислить растворимость роданида серебра в 0,010 *M* растворе аммиака.

198. Рассчитать растворимость иодида свинца в 0,010 *M* растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

199*. Смешали 3,0 мл 0,10 *M* раствора AgNO_3 и 20 мл 0,5 *M* NaCl . Вычислить массу AgCl в растворе над осадком (учесть комплексообразование катиона).

200. При какой концентрации аммиака растворится 100 мг осадка AgCl в 50 мл раствора?

При сопряженных реакциях других типов, например карбонизации малорастворимых сульфатов, рассуждения аналогичны.

201*. BaSO_4 необходимо превратить в BaCO_3 для последующего растворения и анализа. С этой целью его обрабатывают порциями по 10 мл 1 *M* раствора Na_2CO_3 . Какая масса BaSO_4 перейдет в BaCO_3 при добавлении одной порции раствора? $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $K_s^\circ(\text{BaCO}_3) = 8 \cdot 10^{-9}$.

202. Осадок BaSO_4 , взятый в избытке, обработали 2 *M* раствором K_2CO_3 . Рассчитать равновесную концентрацию сульфат-ионов в растворе.

203*. Будет ли практически полным превращение 100 мг осадка SrSO_4 в SrCO_3 при его обработке 5 мл 1 *M* раствора K_2CO_3 ?

Суммарное влияние различных факторов

Для учета количественных поправок на влияние ионной силы раствора можно пользоваться следующими взаимосвязями значений термодинамических и концентрационных констант:

$$\lg K = \lg K^\circ + \sum (v_i \lg f_i) \quad (4.30)$$

Здесь v_i — стехиометрические коэффициенты (положительные для продуктов реакции и отрицательные для исходных веществ).

Комбинируя уравнение (4.30) с (4.15) или (4.16), получим:

$$\lg K = \lg K^\circ + \frac{0,51 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \sum v_i z_i^2 \quad \text{для } I \leq 0,1 \quad (4.31)$$

$$\lg K = \lg K^\circ + 0,51 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right) \sum v_i z_i^2 \quad \text{для } I > 0,1 \quad (4.32)$$

Концентрационную константу устойчивости комплексного соединения можно вычислить по уравнению:

$$\lg \beta = \lg \beta^\circ + \frac{0,51 I^{1/2}}{1 + 1,5 I^{1/2}} \sum v_i z_i^2 - bI \quad (4.33)$$

Здесь b — эмпирический коэффициент, зависящий от состава комплекса. Для соединения типа ML $b = 0,05$; для ML_2 — $b = 0,1$ и для других типов — $b = 0,4$.

Пример 4.22. С учетом влияния ионной силы раствора рассчитать растворимость осадка CaF_2 в его насыщенном растворе, содержащем 0,010 моль/л CaF_2 и $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л HCl .

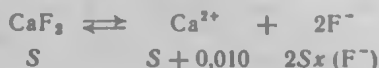
Решение. В таблицах находим для CaF_2 , $K_S^\circ = 4,0 \cdot 10^{-11}$ и для HF $K^\circ(\text{HF}) = 6,2 \cdot 10^{-4}$. Ионная сила раствора с учетом CaF_2 и HCl :

$$I = (0,010 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,010 \cdot 1^2 + 10^{-3} \cdot 1^2 + 10^{-3} \cdot 1^2)/2 = 0,031$$

Значения концентрационных констант в соответствии с уравнением (4.30):

$$\lg K_S = -11,60 + \frac{0,51 \cdot 0,031^{1/2}}{1 + 0,031^{1/2}} (1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 1^2) = -10,07; \quad K_S = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

$$\lg K(\text{HF}) = -4,79 + \frac{0,51 \cdot 0,18}{1,18} (1 \cdot 1^2 + 1,1^2) = -4,96; \quad K(\text{HF}) = 9,1 \cdot 10^{-4}$$



Примем $S + 0,010 = 0,010$.

$$x(\text{F}^-) = 9,1 \cdot 10^{-4} / (9,1 \cdot 10^{-4} + 1,0 \cdot 10^{-3}) = 0,48$$

$$K_S = 1,2 \cdot 10^{-10} = 0,010 (2Sx(\text{HF}))^2; \quad S = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Принятое допущение оправданно.

204*. Во сколько раз растворимость Ag_2S в 0,020 М HNO_3 больше, чем в чистой воде? При расчете учесть влияние pH и ионной силы раствора.

205*. С учетом ионной силы раствора и комплексообразования катиона вычислить растворимость сульфата свинца в 0,50 М растворе Na_2SO_4 .

206*. Учитывая комплексообразование катиона и влияние ионной силы раствора, рассчитать растворимость осадка AgCl в 0,20 М HCl .

5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

5.1. ОБЩИЕ ЗАДАЧИ

В этот раздел включены задачи на определение вместимости стеклянного сосуда при его калибровке. Такую проверку проводят путем определения массы чистой воды, заполняющей указанный на посуде объем, или воды, вылитой из нее. По массе воды устанавливают вместимость мерной посуды.

Проверка вместимости осложняется тем, что объем стеклянной посуды, а также плотность воды изменяются с температурой. Кроме того, при взвешивании нужно учитывать разность объемов воздуха, вытесненного водой и латунными гирьками (см. также разд. 3).

Температура 20°C принята за стандартную. Поэтому все объемы и массы путем расчета приводят к этой температуре.

В табл. 11 приложения представлена масса воды в граммах с учетом необходимых поправок для температур от 10 до 35°C, которая при 20°C занимает в стеклянной посуде объем точно 1000 мл. При калибровании посуды меньшей вместимости поправки пропорционально уменьшают.

Погрешность в измерении температуры на 1°C приводит к погрешности в определении вместимости сосуда примерно на 0,015 %.

Пример 5.1. Номинальная вместимость пипетки 25 мл. Средняя масса воды, вылитой из пипетки, при 23°C составляет 24,884 г. Вычислить фактическую вместимость пипетки при 20°C.

Решение. По табл. 11 для номинального объема 25 мл при 23°C масса воды должна составлять $996,61 \cdot 25/1000 = 24,915$ г. Фактический объем вылитой воды меньше номинального на $24,915 - 24,884 = 0,033$ мл и составляет при 20°C $25,00 - 0,033 = 24,97$ мл (плотность воды 1,004 г/см³).

Сюда включены также задачи на вычисление погрешности анализа, связанной с погрешностями измерений.

207*. Какова относительная погрешность измерения объема, если в колбе, вместимость которой при 20°C составляет 100,00 мл, приготовлен раствор при 12°C, а влияние температуры не учтено?

208*. Сколько граммов воды надо отвесить при 14°C для калибровки колбы, вместимость которой при 20°C 200,0 мл? Какова будет относительная погрешность измерений при отвешивании 200,00 г воды?

209*. Какова вместимость колбы при 20°C, если при 15°C она помещает 99,77 г воды?

210. Абсолютная погрешность измерения объема с помощью бюретки составляет $\pm 0,02$ мл. Рассчитать относительную ошибку измерения объемов в 1; 10 и 20 мл.

211. Получены результаты параллельных определений молярной концентрации соляной кислоты (моль/л): 0,2131; 0,2134; 0,2133; 0,2122. Рассчитать интервальное значение концентрации для доверительной вероятности $P = 0,95$.

212. Рассчитать интервальное значение определяемой величины для $P = 0,90$, если получены следующие результаты: 36,3; 36,0; 36,8; 37,0; 37,8.

213. Рассчитать относительную погрешность определения титра соляной кислоты, если на титрование около 200 мг Na_2CO_3 пошло около 20 мл раствора HCl . Абсолютная погрешность взвешивания $\pm 0,1$ мг, а измерения объема $\pm 0,02$ мл.

214. Рассчитать относительную погрешность определения молярной концентрации соляной кислоты, обусловленную наличием в bure 0,3 % (масс.) примесей, не реагирующих с кислотой.

5.2. МЕТОДЫ И ПРИЕМЫ АНАЛИЗА

Для расчета массы определяемого вещества в серийных анализах традиционно используют такой способ выражения массовой концентрации, как титр рабочего раствора вещества А по определяемому веществу Х.

Титр по определяемому веществу $T(A/X)$ (г/мл) — это отношение массы $m(X)$ определяемого вещества к эквивалентному объему $V(A)$ рабочего раствора:

$$T(A/X) = m(X)/V(A) \quad (5.1)$$

Другими словами, $T(A/X)$ показывает, какая масса анализируемого вещества Х реагирует с 1 мл рабочего раствора вещества А.

Зная $T(A/X)$ (г/мл) и объем (мл) рабочего раствора $V(A)$, затраченного на титрование, рассчитывают массу (г) определяемого вещества:

$$m(X) = T(A/X) V(A) \quad (5.2)$$

При титровании вещества Х рабочим раствором вещества А в момент эквивалентности $n(1/z_X X) = n(1/z_A A)$. Если нужно рассчитать массу определяемого вещества $m(X)$ по известному титру рабочего раствора $T(A)$ и его объему $V(A)$, пошедшему на титрование, то:

$$m(X)/M(1/z_X X) = [T(A)/M(1/z_A A)] V(A)$$

$$m(X) = T(A) [M(1/z_X X)/M(1/z_A A)] V(A) = T(A/X) V(A)$$

Постоянную в данном анализе величину $T(A/X)$ называют титром по определяемому веществу:

$$T(A/X) = T(A) M(1/z_X X)/M(1/z_A A) = m(X)/V(A)$$

Здесь $M(1/z_X X)/M(1/z_A A)$ — стехиометрический множитель для пересчета массовой величины вещества А на массовую величину вещества Х.

С другой стороны, при вычислении массы определяемого вещества Х в граммах по известным для рабочего раствора нормальной концентрации и объему в миллилитрах:

$$m(X) \cdot 10^3 / M(1/z_X X) = c(1/z_X X) = c(1/z_A A) V(A)$$

$$m(X) = c(1/z_A A) M(1/z_X X) \cdot 10^3 V(A) = T(A/X) V(A) \quad \text{или}$$

$$T(A/X) = c(1/z_A A) M(1/z_X X) \cdot 10^3 \text{ (г/мл)}$$

Взаимосвязь нормальной концентрации (моль/л) раствора с $T(A/X)$ (г/мл) можно установить, учитывая молярную массу эквивалента определяемого вещества и единицы измерения в уравнении (5.1):

$$c(1/z_A A) = T(A/X) \cdot 10^3 / M(1/z_X X) \quad (5.3)$$

Здесь $1/z_A A$ и $1/z_X X$ — формулы эквивалентов веществ А и Х.

Пример 5.2. Рассчитать массу NaCl в пробе, если на ее титрование израсходовано 19,56 мл рабочего раствора $AgNO_3$ с $T(AgNO_3/NaCl) = 0,00568$ г/мл. Чему равна молярная концентрация раствора $AgNO_3$

Решение. $m(\text{NaCl}) = T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) V(\text{AgNO}_3) = 0,00568 \cdot 19,56 = 0,1112 \text{ г.}; c(\text{AgNO}_3) = 0,00568 \cdot 10^3 / M(\text{NaCl}) = 0,0972 \text{ моль/л.}$

Раствор с точно известной концентрацией вещества называют стандартным, рабочим или титрованным.

Приготовление рабочих растворов проще всего проводить растворением точной навески химически чистого вещества в мерной колбе известной вместимости. Такие вещества называют стандартными или установочными.

Пример 5.3. Рассчитать нормальную концентрацию, титр $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и титр $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ по NaOH для раствора, приготовленного растворением 3,122 г. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мерной колбе вместимостью 248,4 мл.

Решение.

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{3,122 \cdot 10^3}{248,4 M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = 0,1994 \text{ моль/л}$$

$$T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1994 M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 10^{-3} = 0,00898 \text{ г/мл}$$

$$T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NaOH}) = 0,1994 M(\text{NaOH}) \cdot 10^{-3} = 0,00797 \text{ г/мл}$$

Если содержание вещества в реактиве известно приблизительно или вещество неустойчиво, то рабочий раствор готовят примерно заданной концентрации и при необходимости стабилизируют. Точную концентрацию такого раствора определяют титрованием навески установочного вещества или известного объема другого рабочего раствора.

Пример 5.4. Рассчитать молярную концентрацию растворов HCl и NaOH , если на титрование 0,7841 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ идет 22,15 мл раствора HCl . Объемное соотношение (среднее значение) $V(\text{HCl})/V(\text{NaOH}) = 1,026$.

Решение. Сначала определим концентрацию раствора HCl по тетраборату натрия:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{H}_2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}); \quad c(\text{HCl}) \cdot 22,15 = 784,1 / M(\text{H}_2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O});$$

$$c(\text{HCl}) = 0,1856 \text{ моль/л}$$

Концентрацию NaOH установим, сравнивая количества NaOH и HCl :

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}); \quad c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) V(\text{HCl});$$

$$c(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) / V(\text{NaOH}); \quad c(\text{NaOH}) = 0,1905 \text{ моль/л}$$

По типу аналитической реакции различают методы кислотно-основного титрования, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления (редоксметрии). Для всех этих методов применяют следующие приемы титрования.

1. Прямое титрование — наиболее распространенный и удобный прием, когда к анализируемому раствору вещества X непосредственно добавляют раствор вещества A . Расчет результатов проводят по уравнению:

$$n(\text{H}_X) = n(\text{H}_A) \quad (5.4)$$

Пример 5.5. Вычислить массу Na_2CO_3 , если на титрование соли в реакции с образованием H_2CO_3 израсходовано 22,35 мл 0,2113 M раствора HCl ?

Решение. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$.

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}); \quad m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2113 \cdot 22,35;$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 250,3 \text{ мг}$$

2. Титрование заместителя применяют, когда нет подходящей реакции или индикатора для прямого титрования. В этом случае используют какую-либо реакцию, в которой анализируемое вещество X замещают эквивалентным количеством другого вещества, например D, а последнее титруют рабочим раствором вещества A:

$$n(1/z_X X) = n(1/z_D D) = n(1/z_A A)$$

Подобная цепь последовательных превращений может быть достаточно длинной. В итоге необходимо связать в одном уравнении количества рабочего и анализируемого веществ. Поэтому в конечном расчетном выражении вещества-заместителя непосредственно не фигурируют; баланс по количеству эквивалентов имеет вид, аналогичный (5.4), но число эквивалентности z_X учитывает стехиометрию всей цепи превращений.

Пусть, например, при определении вещества X проведено его последовательное количественное замещение на вещества B и D, а заместитель D оттитрован стандартным раствором вещества A. Условно эти реакции можно представить в следующем виде: $z_X X = bB$, $b'B = dD$ и $1/z_D D = 1/z_A A$. Стехиометрия последней реакции записана в эквивалентной форме, поскольку обычно известна нормальная концентрация $c(1/z_A A)$ стандартного раствора.

Из последней реакции следует, что $n(1/z_D D) = n(1/z_A A)$ или $n(D) = 1/z_D n(1/z_A A)$. Во второй реакции $n(B)/n(D) = b'/d$ или с учетом стехиометрии последней реакции

$$n(B) = (b'/d) n(D) = [b'/(dz_D)] n(1/z_A A)$$

Для первой реакции с учетом стехиометрии последующих имеем:

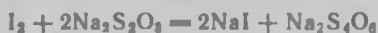
$$n(X) = (x/b) n(B) = [xb'/(bdz_D)] n(1/z_A A)$$

Для нахождения фактора эквивалентности $1/z_X$ определяемого вещества X можно записать $n(1/z_X X) = n(1/z_A A)$, где $1/z_X = xb'/(bdz_D)$.

При решении задач рекомендуется проводить подробные рассуждения самостоятельно.

Пример 5.6. Рассчитать массовую долю MnO_2 в навеске 0,3710 г руды, если на титрование иода, выделившегося при взаимодействии с раствором, содержащим избыток KI и кислоты, пошло 24,41 мл 0,2217 M раствора $Na_2S_2O_3$.

Решение.



$$n(1/2 MnO_2) = n(1/2 I_2) = n(Na_2S_2O_3); \quad n(1/2 MnO_2) = n(Na_2S_2O_3)$$

$$[\omega(MnO_2)/100] \cdot 371,0/43,47 = 0,2217 \cdot 24,21; \quad \omega(MnO_2) = 63,41 \%$$

3. Обратное титрование (титрование остатка) используют в случаях, когда прямое титрование невозможно или когда анализируемое вещество неустойчиво. При этом применяют два рабочих раствора.

Например, определить содержание малорастворимых карбонатов в образце мела прямым титрованием хлористоводородной кислотой нельзя, так как реакция с твердой фазой протекает медленно. Поэтому к навеске мела сначала добавляют заведомо избыточное количество рабочего раствора HCl :



и, когда реакция закончится, остаток HCl титруют рабочим раствором NaOH :



В момент эквивалентности все количество HCl затрачено на реакции с CaCO_3 и NaOH , из стехиометрии которых следует:

$$n(\text{HCl}) = n(1/2\text{CaCO}_3) + n(\text{NaOH})$$

$$n(1/2\text{CaCO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})$$

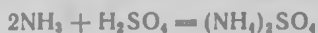
В общем случае для рабочих растворов веществ А и В

$$n(1/z_X X) = n(1/z_A A) - n(1/z_B B) \quad (5.5)$$

Иногда добавлению рабочих растворов предшествует одно или несколько замещений определяемого компонента X , стехиометрия которых должна быть учтена фактором эквивалентности $1/z_X$.

Пример 5.7. Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в приборе для отгонки аммиака обработан при нагревании избытком раствора NaOH ; аммиак поглощен 50,00 мл 0,2000 н. раствора H_2SO_4 . Полученный раствор оттитрован 22,50 мл 0,2500 М раствора NaOH . Рассчитать массу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в анализируемой пробе.

Решение.



$$n(1/2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) - n(\text{NaOH})$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)/M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,2000 \cdot 50,00 - 0,2500 \cdot 22,50;$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 289,0 \text{ мг}$$

В зависимости от приема отбора навески для титрования различают методы отдельных навесок и пипетирования.

При пипетировании большую навеску вещества растворяют в мерной колбе вместимостью V_K , а для каждого титрования отбирают пипеткой вместимостью V_n часть (долю) навески, равную V_n/V_K . Порция вещества, содержащаяся в растворе, отобранном с помощью пипетки, называется аликвотной, а из одной навески можно оттитровать несколько аликвотных частей.

Пипетирование заменяет несколько взвешиваний более простым, но менее точным¹ приемом — отбором аликвотных частей.

Пипетирование вынужденно применяют в том случае, если масса отдельной навески очень мала и погрешность взвешивания выше допустимой.

Пример 5.8. Можно ли использовать метод отдельных навесок при титровании безводной соды 0,1 М раствором HCl из полумикробюретки вместимостью 5 мл, обеспечив при этом относительную ошибку определения не более 0,3 %. Абсолютная погрешность взвешивания на аналитических весах составляет 0,2 мг.

Решение. $n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}); \quad m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \cdot 5; \quad m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 27 \text{ мг.}$

Относительная погрешность взвешивания составит $(0,2/27) \cdot 100 = 0,7 \%$, что превышает допустимую по условию задачи. Для уменьшения ее до допустимого значения нужно применять пипетирование с отношением вместимостей пипетки и мерной колбы $V_n/V_k \leq 1/5$ (например, 10/50 или 20/200). В этом случае расчет результатов анализа проводят по формуле

$$(V_n/V_k) m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl}) V(\text{HCl})$$

В ряде ГОСТов предусмотрено использование растворов, приготовленных из фиксаналов. Фиксанал представляет собой запаянную ампулу, содержащую точно известное количество эквивалентов вещества (0,1 или 0,01 моль). Реактив количественно переносят в мерную колбу известной вместимости, растворяют, доводят до метки водой и перемешивают. Фиксаналы позволяют быстро и достаточно точно приготовить рабочий раствор нужной концентрации.

Пример 5.9. Какую посуду нужно использовать для приготовления 0,5 н. раствора H_2SO_4 из фиксанала $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль?

Решение. $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)/c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1/0,5 = 0,2 \text{ л.}$

Нужна мерная колба номинальной вместимости 200 мл и соответствующего класса точности.

Если раствор готовят приближенно, а его точная концентрация, найденная титрованием, несколько отличается от целочисленного значения, предусмотренного расчетной формулой ГОСТа, то в нее вводят поправочный коэффициент k .

Пример 5.10. По стандартной методике массу NaOH определяют титрованием 0,1 н. раствором H_2SO_4 и вычисляют по формуле $m(\text{NaOH}) = 0,4V(\text{H}_2\text{SO}_4)$. Приготовлен 0,1054 н. раствор H_2SO_4 . Ввести поправочный коэффициент в расчетную формулу

Решение. $k = 0,1054/0,1000 = 0,1054; \quad m(\text{NaOH}) = 0,4 \cdot 0,1054V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,4216V(\text{H}_2\text{SO}_4).$

Дополнительную погрешность, обусловленную пипетированием, уменьшают соизмерением вместимости мерной колбы по используемой пипетке. Так, в соответствии с ГОСТ 1770—74 относительная погрешность измерения объема с помощью мерной колбы 2 класса на 50 мл составляет $\pm 0,2 \%$, а пипетки на 10 мл $\pm 0,4 \%$. Суммарную относительную погрешность $\pm 0,6 \%$ можно уменьшить соизмерением до $\pm 0,1 \%$.

5.3. МЕТОДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

215*. Вычислить число эквивалентности и молярные массы эквивалентов при титриметрическом определении следующих веществ: а) NaOH; б) KHSO₄; в) NaHCO₃; г) K₂O; д) H₂SO₄; е) Ba(OH)₂·2H₂O; ж) NH₃; з) SO₂; и) Na₂B₄O₇·10H₂O; к) H₂C₂O₄; л) Na₂CO₃.

216*. Составить уравнения материального баланса по количеству эквивалентов при определении следующих веществ:

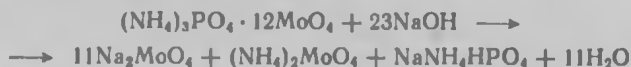
а) Na₂CO₃ титрованием рабочим раствором HCl по фенолфталеину (до NaHCO₃) и метиловому оранжевому (до H₂CO₃);

б) H₃PO₄ титрованием рабочим раствором NaOH по фенолфталеину (до HPO₄²⁻) и метиловому оранжевому (до H₂PO₄⁻);

в) B₂O₃ титрованием H₃BO₃ раствором NaOH в присутствии фенолфталеина и глицерина до образования комплекса NaH₂BO₃ с глицерином;

г) азота при переводе его в NH₃ и обратном титровании с использованием рабочих растворов H₂SO₄ и NaOH;

д) P₂O₅ после осаждения ионов PO₄³⁻ раствором (NH₄)₂MoO₄, растворении полученного осадка в избытке рабочего раствора NaOH по реакции



и титровании остатка NaOH рабочим раствором HCl.

217. Вычислить количество молекул, количество эквивалентов, а также массу серной кислоты, реагирующей с 10 мл 0,12 н. раствора Ba(OH)₂.

218*. К 1 л 0,2 М раствора Na₂CO₃ добавили 0,5 л 1 М раствора HCl. Какое количество и какого вещества осталось в избытке?

5.3.1. Приготовление рабочих растворов

219. В мерной колбе вместимостью 500,0 мл приготовлен раствор из навески 2,500 г Na₂CO₃. Вычислить: а) нормальную концентрацию раствора; б) его молярную концентрацию; в) титр; г) титр по HCl.

220. $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004933$ г/мл. Вычислить $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ и $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

221. $c(\text{HCl}) = 0,0983$ моль/л. Вычислить $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$.

222. $T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,005630$ г/мл. Вычислить $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4)$.

223. Вычислить $T(\text{HCl}/\text{CaO})$ для 0,1143 М раствора HCl.

224. Какую навеску щелочи, содержащей 8 % индифферентных примесей, следует взять для приготовления: а) 1 л раствора с $T(\text{NaOH}) = 0,0050$ г/мл; б) 500 мл 0,15 М раствора; в) 1,5 л раствора с $T(\text{NaOH}/\text{CaO}) = 0,0035$ г/мл.

225. Какой объем 10 % раствора Na_2CO_3 плотностью 1,105 г/см³ нужно отобрать для приготовления: а) 1 л раствора с $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0050$ г/мл; б) 1 л раствора с $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,0030$ г/мл?

226*. Какой объем соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ ($\omega = 38,82\%$) следует взять для приготовления 1500 мл 0,2 М раствора?

227. Сколько миллилитров серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ требуется для приготовления 2,5 л 0,1 н. раствора?

228*. Какой объем воды надо добавить к 1,2 л 0,24 М HCl , чтобы приготовить 0,20 М раствор?

229*. Из 40 г реактива NaOH , содержащего 3 % Na_2CO_3 и 7 % других индифферентных примесей, приготовили 1 л раствора. Вычислить молярную концентрацию раствора щелочи, считая, что Na_2CO_3 титруется до H_2CO_3 .

230*. Сколько миллилитров 2,0 М раствора HCl нужно добавить к 1,1 л 0,1880 М раствора HCl , чтобы укрепить его до концентрации 0,2000 моль/л?

231. Сколько миллилитров 2 М раствора H_2SO_4 надо прибавить к 1 л раствора H_2SO_4 ($T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO}) = 0,004500$ г/мл), чтобы получить раствор с $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO}) = 0,005000$ г/мл?

232. Какую навеску реактива NaOH , содержащего 93 % основного вещества, нужно добавить к 10 л 0,1945 М раствора NaOH , чтобы получить 0,2000 М раствор?

233. Сколько миллилитров раствора плотностью 1,22 г/см³ и массовой долей NaOH 20 % нужно добавить к 1 л 0,975 М раствора NaOH , чтобы приготовить 1,000 М раствор?

5.3.2. Прямое и заместительное титрование

Расчет концентрации рабочих растворов

234*. Какова нормальная концентрация раствора H_2SO_4 , если на титрование 0,2156 г химически чистой Na_2CO_3 идет 22,35 мл этого раствора?

235. Рассчитать молярную концентрацию HCl , если на титрование 0,4668 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (буры) затрачено 18,38 мл этого раствора?

236*. В мерной колбе вместимостью 100,0 мл приготовили раствор из навески 0,2353 г Na_2CO_3 . Для титрования аликвотных порций этого раствора, отбираемых пипеткой вместимостью 20,00 мл, использовали раствор HCl и индикатор метиловый оранжевый. При этом получили следующие значения объемов раствора HCl (мл): 4,340; 4,335; 4,345; 4,365; 4,330. Оценить наличие промахов. Поправку бюретки к среднему значению объема принять равной $-0,018$ мл. Вычислить среднее значение молярной концентрации раствора HCl .

237. При определении точной концентрации раствора H_2SO_4 титровали отдельные навески буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Получены следующие результаты (с учетом поправок к бюретке):

$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}), \text{ мг}$	426,3	435,6	411,5	448,1
$V(\text{H}_2\text{SO}_4), \text{ мл}$	22,35	22,90	21,95	23,45

Рассчитать интервальное значение нормальной концентрации рабочего раствора кислоты для доверительной вероятности $P = 0,95$.

238*. На титрование 0,7863 г буры идет 20,63 мл раствора HCl . Другим анализом установлено объемное соотношение растворов $V(\text{HCl})/V(\text{NaOH}) = 1,022$. Вычислить: а) $c(\text{HCl})$ и б) $c(\text{NaOH})$.

239. Молярную концентрацию раствора NaOH устанавливали с помощью 0,2035 М раствора HCl . Раствор NaOH дозировали бюреткой, из которой затем проводили титрование:

$V(\text{NaOH}), \text{ мл}$	19,15	17,20	16,23	15,24
$V(\text{HCl}), \text{ мл}$	19,43	17,49	16,34	15,42

Рассчитать интервальное значение определяемой величины для $P = 0,95$.

240. Для определения точной концентрации раствора KOH навеску 2,350 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворили в колбе вместимостью 200,0 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора затрачено 19,36 мл раствора KOH . Вычислить: а) молярную концентрацию раствора KOH ; б) его титр; в) его титр по соляной кислоте.

241*. На титрование 96,3 мг $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ пошло 23,84 мл раствора NaOH . Вычислить $T(\text{NaOH}/\text{P}_2\text{O}_5)$, если раствор щелочи будет использоваться при определении свободного P_2O_5 в суперфосфате титрованием H_3PO_4 до NaH_2PO_4 .

242. При титровании 0,3451 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовано 21,36 мл раствора NaOH . Рассчитать: а) титр раствора NaOH ; б) его титр по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; в) его молярную концентрацию.

243. Для установления точной концентрации пипеткой отобрали 25,00 мл раствора NaOH , на титрование которого затратили 23,61 мл раствора соляной кислоты с титром 0,004023 г/мл. Вычислить: а) титр раствора щелочи; б) его титр по соляной кислоте; в) его титр по серной кислоте.

244. Чему равна молярная концентрация раствора гидроксида натрия, если на титрование 20,00 мл 0,1985 М раствора HCl идет 16,33 мл раствора NaOH ?

245*. Для определения точной концентрации растворов HCl и NaOH в качестве установочного вещества использовали химически чистый Na_2CO_3 .

Из навески 1,368 г Na_2CO_3 приготовили раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. При титровании 20,00 мл этого раствора среднее значение объема кислоты составило 22,30 мл.

При титровании раствора соляной кислоты раствором NaOH соотношение их объемов составило 1,054.

Вычислить молярную концентрацию растворов HCl и NaOH .
246*. Для определения точной концентрации рабочего раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте приготовили стандартный раствор безводного карбоната натрия. При этом его навеску 0,2126 г растворили в ледяной уксусной кислоте и разбавили до 50,00 мл. На титрование 5,00 мл стандартного раствора пошло 4,65 мл раствора HClO_4 . Вычислить молярную концентрацию рабочего раствора.

Расчет навески или объема раствора для анализа

247. Вычислить массу навески соды, на титрование которой по метиловому оранжевому расходовалось бы 15—25 мл 0,20 М раствора соляной кислоты.

248*. Какую навеску химически чистой соды нужно взять для определения точной концентрации 0,1 М раствора соляной кислоты при использовании полумикробюретки вместимостью 5 мл и ценой деления 0,01 мл? Можно ли при этом использовать метод отдельных навесок, если допустимая относительная погрешность анализа не выше 0,3 %?

249. Рассчитать массу навески негашеной извести, содержащей около 90 % (масс.) CaO и индифферентные примеси, на титрование раствора которой нужно затратить 20 мл раствора HCl с титром 0,01030 г/мл.

250*. Какую навеску щелочи, содержащей по массе около 80 % NaOH , 8 % Na_2CO_3 и неактивные примеси, нужно взять для анализа при использовании бюретки вместимостью 25 мл и 0,20 н. раствора H_2SO_4 ? Титрование проводят с индикатором метиловым оранжевым.

251. Сколько миллилитров серной кислоты плотностью 1,07 г/см³ с массовой долей H_2SO_4 около 10 % нужно взять для анализа, чтобы на ее титрование пошло 20 мл 2,0 М раствора NaOH ?

252. Какую навеску вещества, содержащего по массе около 5 % азота, нужно взять для анализа, чтобы на титрование аммиака, полученного из азота, расходовалось 15 мл 0,20 М раствора HCl ?

253. Сколько миллилитров раствора NaOH с титром по серной кислоте 0,01215 г/мл потребуется для реакции с 30 мл раствора соляной кислоты с титром по NaOH 0,007315 г/мл?

254. Сколько миллилитров соляной кислоты с титром по оксиду кальция 0,00800 г/м потребуется для реакции с 0,300 г CaO ?

255. Какой объем 0,15 н. раствора H_2SO_4 пойдет на титрование 22 мл раствора NaOH с титром по H_2SO_4 0,0100 г/мл?

256. Сколько надо отвесить раствора аммиака плотностью 0,91 г/см³, чтобы на его титрование расходовалось около 35 мл 0,50 М раствора H_2SO_4 ?

257. Какую навеску каустической соды следует взять для анализа на содержание NaOH , чтобы на титрование полученного

из нее раствора расходовалось около 30 мл 0,5 М раствора HCl ?

258. Какую навеску толундина ($M = 107,2$ г/моль) следует взять, если при титровании в неводной среде он выступает как однопротонное основание и при этом используется 0,20 М раствор HClO_4 и бюретка вместимостью: а) 5 мл; б) 25 мл?

259. Сколько миллиграммов препарата с массовой долей бензиланилина 56 % следует отвесить, если при титровании бензиланилина ($M = 183,3$ г/моль) как однопротонного основания в неводной среде должно быть затрачено около 17 мл 0,1520 М раствора HClO_4 ?

260*. Бюретку какой вместимости нужно выбрать для титрования навески 0,20 г анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) 0,10 М раствором HClO_4 в среде безводной уксусной кислоты, если с соответствующим индикатором анилин титруется как однопротонное основание?

Расчет результатов анализа

261. Чему равна масса серной кислоты, содержащейся в растворе, если на ее титрование расходуется 23,50 мл раствора NaOH с титром 0,005764 г/мл?

262*. Рассчитать массу гидроксида натрия, содержащегося в растворе, на титрование которого затрачено: а) 15,00 мл раствора H_2SO_4 с титром 0,006734 г/мл; б) 15,00 мл раствора H_2SO_4 с титром по NaOH 0,006734 г/мл.

263. Вычислить массу оксида кальция, если на титрование его раствора пошло 18,43 мл 0,2135 М раствора HCl .

264. Рассчитать массу бария в растворе гидроксида бария, на титрование которого затрачено 9,57 мл 0,1136 М HCl .

265. В мерной колбе вместимостью 250,0 мл приготовили раствор анализируемого образца, содержащего гидроксид калия. На титрование 50,00 мл этого раствора затрачено 38,46 мл 0,05030 М раствора H_2SO_4 . Вычислить массу KOH .

266. Рассчитать массовую долю Na_2CO_3 в технической соде, если ее навеску массой 0,2840 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл, а среднее значение объемов 0,1000 М раствора HCl , пошедшего на титрование аликвот объемом 10,00 мл, составило 4,85 мл. Титрование проводили по индикатору метиловому оранжевому.

267*. Какова массовая доля N_2O_5 в азотной кислоте, если на титрование 2,136 г этого раствора расходуется 18,30 мл NaOH с титром 0,004153 г/мл?

268*. На титрование 3,265 г раствора фосфорной кислоты затрачено 24,30 мл раствора NaOH с титром по P_2O_5 0,06330 г/мл. При этом применен индикатор метиловый красный, при использовании которого H_3PO_4 оттитровывается до NaH_2PO_4 (плотность раствора составила 1,468 г/см³). Вычислить массовую долю: а) P_2O_5 ; б) фосфора; в) фосфорной кислоты. Определить молярную концентрацию H_3PO_4 в растворе.

269. Рассчитать массовую долю основного компонента ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в загрязненной буре, если при титровании 0,8530 г ее идет 20,20 мл 0,2100 М раствора HCl .

270. При титровании навески 3,19 г концентрированной соляной кислоты расходуется 32,9 мл 1,00 М раствора NaOH . Вычислить массовую долю HCl в кислоте и установить, удовлетворяет ли она стандарту, предусматривающему это содержание в пределах 35—38 %?

271*. Для определения свободного P_2O_5 в суперфосфате навеску последнего в 10,00 г взболтали с водой, отфильтровали в мерную колбу вместимостью 500,0 мл, промывая фильтр, довели раствор в колбе до метки и перемешали. При титровании 50,00 мл полученного раствора H_3PO_4 (до NaH_2PO_4) затратили 16,51 мл 0,1015 М раствора гидроксида натрия. Вычислить массовую долю P_2O_5 в суперфосфате.

272. При титровании 20,00 мл раствора Na_2CO_3 в присутствии метилового оранжевого пошло 19,16 мл 0,996 М раствора соляной кислоты. Вычислить массовую долю соды в растворе, учитывая, что измеренная плотность раствора составила 1,050 г/см³.

273*. На титрование 20,00 мл раствора серной кислоты израсходовано 42,10 мл 1,000 М раствора NaOH . Рассчитать массовую долю H_2SO_4 в анализируемом растворе. Плотность кислоты не определяли, поэтому в первом приближении принять ее равной единице, а затем уточнить расчет, используя таблицу плотности раствора.

274*. При определении качества твердого гидроксида натрия из его навески 0,560 г приготовили 250,0 мл раствора. 50,00 мл этого раствора сначала титровали с индикатором фенолфталеином до обесцвечивания. При этом пошло 22,50 мл 0,1120 М раствора HCl . Затем ввели индикатор метиловый оранжевый и продолжили титрование. Переход окраски индикатора соответствовал 23,44 мл HCl . Рассчитать массовую долю в анализируемой щелочи: а) NaOH ; б) Na_2CO_3 .

275*. Из 0,5320 г нитрата аммония приготовили 100,0 мл раствора. К 20,00 мл этого раствора добавили в избытке нейтральный раствор формалина, в результате реакции с которым выделялась азотная кислота в количестве, эквивалентном NH_4NO_3 . На титрование HNO_3 пошло 12,50 мл 0,1030 М раствора NaOH . Влажность нитрата аммония 2,4 %. Рассчитать массовую долю в сухом нитрате аммония: а) NH_4NO_3 ; б) азота.

276. Рассчитать массовую долю диметиланилина ($M = 121,2$ г/моль) в реагенте, если после растворения навески 85,2 мг в метилэтилкетоне на его титрование затрачено 4,65 мл 0,1000 М раствора HClO_4 в этом же растворителе (диметиланилин выступает как однопротонное основание).

277. Вычислить массовую долю фенола ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) в продукте, если при неводном титровании его навески 108,5 мг затрачено

8,67 мл 0,1115 М бензольно-метанольного раствора метилата натрия.

278. При титровании в безводной уксусной кислоте навески 0,1311 г некоторой аминокислоты затрачено 21,50 мл 0,0812 М раствора HClO_4 . Вычислить молярную массу аминокислоты, считая ее химически чистым однопротонным основанием.

279. Для контроля содержания основного компонента в продукте органического синтеза навеску последнего 95,8 мг обработали соответствующим растворителем и титровали 3,910 мл 0,2025 М раствора HClO_4 . Вычислить массовую долю основного компонента в анализируемом продукте, если его молярная масса составляет 107,2 г/моль и он выступает как однопротонное основание.

280. На титрование 16,90 мг образца тетраэтиламмония затратили 8,70 мл 0,01125 М растворов NaOH . Вычислить массовую долю $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ в образце.

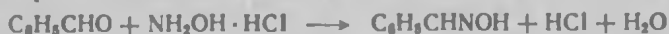
281*. При анализе рассола 5,00 мл его пропустили через колонку катионита в H^+ -форме. При этом все соли количественно были замещены на соответствующие кислоты. Вытекающий раствор и промывные воды собрали в мерную колбу вместимостью 200 мл и довели до метки водой. На титрование 20,0 мл полученного раствора затратили 21,4 мл 0,101 М раствора NaOH . Вычислить для исходного рассола: а) суммарную нормальную концентрацию солей; б) суммарную массовую концентрацию солей в пересчете на хлорид натрия.

282*. Навеску 113,6 мг смеси солей, содержащей сульфаты натрия и калия, растворили и после осаждения получили осадок бензидинсульфата. Промытый осадок растворили в горячей воде и оттитровали 4,655 мл 0,2230 М раствора NaOH по реакции:



Вычислить в исходной навеске солей: а) количество сульфатов; б) массовую долю сульфат-ионов.

283*. Для определения содержания бензальдегида в реактиве навеску последнего 582,0 мг обработали избытком раствора гидроксиламина:



На титрование выделившейся кислоты затратили 9,35 мл 0,615 М раствора NaOH . На титрование такого же объема раствора солянокислого гидроксиламина (холостая проба) пошло 0,68 мл того же раствора NaOH . Вычислить массовую долю бензальдегида в препарате.

5.3.3. Титрование остатка

284*. Через 25,00 мл раствора соляной кислоты с титром 0,006970 г/мл пропущен газ, содержащий аммиак. На титрование остатка кислоты пошло 7,25 мл раствора NaOH .

Предварительно определяли концентрацию раствора гидроксида натрия, причем установили, что 1,000 мл раствора NaOH эквивалентен 1,021 мл раствора HCl.

Рассчитать массу поглощенного аммиака.

285*. Приготовлены растворы гидроксида натрия и серной кислоты примерно одинаковой нормальной концентрации. При определении их точных значений сначала установили, что отношение эквивалентных объемов растворов NaOH и H₂SO₄ составляет 0,995.

В другом анализе к навеске 0,5835 г химически чистого CaCO₃ добавили 25,00 мл раствора H₂SO₄, а на титрование остатка последней затратили 9,25 мл раствора NaOH.

Вычислить значения нормальных концентраций растворов NaOH и H₂SO₄.

286*. К 100,0 мл питьевой воды прибавили 20,00 мл раствора Na₂CO₃ с $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,00530$ г/мл. После кипячения и фильтрования раствора от осадка CaCO₃ на титрование оставшегося Na₂CO₃ в фильтрате затрачено 16,20 мл раствора HCl. Рассчитать $c(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})$ в питьевой воде в ммоль/л, если 1,000 мл раствора HCl эквивалентен 1,025 мл раствора Na₂CO₃.

287. К 0,7500 г H₂C₂O₄·2H₂O, растворенной в воде, добавлено 25,00 мл раствора KOH, а избыток последнего оттитрован 4,02 мл 0,1250 M раствора HCl. Рассчитать молярную концентрацию раствора KOH.

288*. При анализе азотсодержащего органического вещества азот количественно переводят в соль аммония. Аммиак, выделившийся при кипячении с концентрированной щелочью, отгоняют в 50 мл раствора HCl [$T(\text{HCl}) = 0,003650$ г/мл]. Какую навеску вещества надо взять для анализа, чтобы на титрование избытка кислоты расходовать 20 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}) = 0,004000$ г/мл] при массовой доле азота около 10 %?

289. К 0,1500 г известняка прибавили 20,00 мл 0,2150 M раствора HCl, после чего избыток кислоты оттитровали 7,60 мл раствора NaOH. Рассчитать массовую долю CO₂ в известняке, если $V(\text{HCl})/V(\text{NaOH}) = 0,983$.

290*. Навеску 2,500 г суперфосфата обработали водой, отфильтровали, разбавили фильтрат до 250,0 мл. К аликвотной части 10,00 мл добавили молибдат аммония, отделили и промыли образовавшийся осадок, обработали его 25,00 мл 0,2435 M раствора NaOH, а на титрование избытка щелочи затратили 5,05 мл 0,2205 M раствора H₂SO₄. Вычислить массовую долю P₂O₅ в суперфосфате.

291. Навеску 2,65 г пестицида, содержащего формальдегид, обработали 25,0 мл 1,51 M раствора NaOH в присутствии H₂O₂ и нагрели. При этом формальдегид окислился до муравьиной кислоты, которая прореагировала с NaOH. На титрование избытка щелочи затратили 24,2 мл 0,105 M раствора HCl. Вычислить массовую долю формальдегида (CH₂O) в пестициде.

292. Навеску 5,000 г апатита кипятили с царской водкой, перенесли раствор в мерную колбу вместимостью 500,0 мл и довели его до метки. Из мерной колбы отобрали 10,00 мл раствора и осадили PO_4^{3-} в виде фосфат-молибдата аммония. К осадку добавили 50,00 мл 0,2000 М раствора KOH, а на титрование избытка щелочи пошло 25,63 мл 0,2021 н. раствора H_2SO_4 . Рассчитать массовую долю P_2O_5 в образце апатита.

293. Навеску 0,1285 г Na_2CO_3 растворили в воде, добавили 25,00 мл 0,2034 М раствора HCl, избыток кислоты оттитровали 23,42 мл 0,1256 М раствора NaOH. Рассчитать массовую долю примесей в соде.

294. К раствору $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ добавили 25,00 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}) = 0,008922$ г/мл]. Кипячением удалили аммиак, а на титрование оставшейся щелочи затратили 8,65 мл раствора HCl [$T(\text{HCl}) = 0,007236$ г/мл]. Вычислить массу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

295. Для определения содержания азота навеску 0,9145 г муки обработали концентрированной серной кислотой, переведя азот в аммонийную соль. Действием щелочи и продувкой воздухом выделили аммиак, который поглотили 20,00 мл раствора HCl [$T(\text{HCl}/\text{N}) = 0,003000$ г/мл]. На титрование избытка затратили 6,30 мл раствора NaOH [$T(\text{NaOH}/\text{N}) = 0,002500$ г/мл]. Вычислить массовую долю азота в муке.

296. Какой объем 0,10 М раствора HCl нужно взять для поглощения аммиака, выделяемого из 0,50 г вещества, содержащего 5 % азота, чтобы на титрование избытка HCl расходовать 6 мл 0,10 М раствора NaOH?

297. Какой объем 0,10 М раствора NaOH потребуется на титрование избытка кислоты после взаимодействия 0,40 г вещества, содержащего по массе 60 % CaO и 20 % CaCO_3 , с 25 мл 0,50 М раствора HCl?

298*. Минеральное удобрение является смесью $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4NO_3 . Для определения общего содержания азота в навеске 1,560 г NO_3^- восстановили до NH_4^+ и затем действием щелочи аммиак отогнали в 50,00 мл 0,5250 н. раствора H_2SO_4 . На титрование избытка H_2SO_4 пошло 6,40 мл 0,3750 М раствора NaOH.

Другую навеску 1,370 г кипятили с 50,00 мл того же 0,3750 М раствора NaOH, после чего остаток NaOH титровали 7,14 мл 0,5250 н. раствора H_2SO_4 .

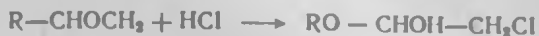
Вычислить массовые доли NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в удобрении.

299*. В каустической соде (технический едкий натр) определяли содержание NaOH и примеси Na_2CO_3 . Из навески 41,20 г каустической соды приготовили 1,000 л раствора. При титровании аликвотной части объемом 25,00 мл в присутствии метилового оранжевого пошло 22,65 мл 1,030 М раствора HCl.

К другой аликвотной части прибавили BaCl_2 до полного осаждения карбонатов в виде BaCO_3 , и на титрование полученной смеси в присутствии фенолфталейна затратили 21,95 мл того же рабочего раствора HCl .

Вычислить массовые доли NaOH и Na_2CO_3 .

300*. Для проверки качества эпоксидной смолы ее навеску 8,82 г растворили в ацетоне и добавили 25,0 мл 0,805 М раствора HCl :

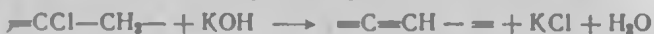


Избыток кислоты оттитрован 4,25 мл 0,553 М раствора KOH . Вычислить массовую долю эпоксидных групп ($-\text{CHOCH}_2$) в эпоксидной смоле.

301*. Для определения третичных алкенов в бензине провели их гидрохлорирование:



Затем навеску 0,973 г гидрохлорированного бензина нейтрализовали по фенолфталену, добавили 20,00 мл 0,530 М спиртового раствора KOH и завершили реакцию омыления



нагреванием в колбе с обратным холодильником. На титрование остатка щелочи затратили 11,05 мл 0,498 н. раствора H_2SO_4 . Вычислить массовую долю галогенпроизводного (в расчете на $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$) в навеске гидрохлорированного бензина.

302*. Для определения содержания соды в цианистом электролите гальванической ванны к 10,0 мл его добавили в избытке аммиак и хлорид бария. Промытый осадок карбоната бария растворили в 15,0 мл 0,100 М раствора HCl и титровали 4,30 мл раствора NaOH .

Предварительно установлено, что эквивалентное соотношение объемов NaOH и HCl составляет 1,03. Вычислить массовую концентрацию Na_2CO_3 в электролите.

303*. В цех поступило 3,2 т спиртового раствора этилацетата ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$). Для определения содержания этилацетата взяли навеску 168 мг этого раствора, добавили к нему 20,0 мл 0,103 М раствора KOH и кипятили в колбе с обратным холодильником до завершения реакции:



На титрование остатка щелочи в охлажденном растворе пошло 4,65 мл 0,132 М раствора HCl . Вычислить в исходном спиртовом растворе: а) массовую долю этилацетата; б) его массу.

304*. К навеске 0,9340 г этиленгликоля ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$) добавили уксусный ангидрид, избыток которого нейтрализовали раствором гидроксида натрия. Для омыления образовавшегося эфира по реакции



добавили 20,00 мл раствора с концентрацией NaOH 50,24 г/л, и смесь прокипятили. На титрование остатка щелочи затратили 21,33 мл раствора с концентрацией HCl 18,21 г/л. Вычислить массовую долю этиленгликоля в анализируемом растворе.

5.3.4. Расчет кислотно-основных равновесий. Ошибки титрования

Расчет равновесий необходим при рассмотрении особенностей кривых титрования с целью правильного выбора индикатора.

Титрование прекращают в момент, когда количество рабочего вещества эквивалентно количеству анализируемого, т. е. в момент, соответствующий точке эквивалентности на кривой титрования. Чтобы практически зафиксировать момент эквивалентности в пределах допустимой погрешности анализа применяют индикаторы, изменяющие свою окраску в небольшом интервале значений pH раствора, называемом интервалом перехода окраски индикатора. Значение pH , при котором заканчивают титрование, соответствует определенному оттенку индикатора и называется показателем титрования (pT).

Интервал значений pH на кривой титрования, обусловленный допустимой погрешностью анализа при нахождении точки эквивалентности, называют скачком титрования. Обычно относительную погрешность титрования принимают равной $\pm 0,1\%$, что соответствует минимальной ошибке измерения объема рабочего раствора с помощью бюретки. Однако технические условия и стандарты допускают большую ошибку (например, $\pm 1\%$ или $\pm 5\%$). В этом случае область скачка на кривой титрования будет шире.

При правильном выборе индикатора интервал перехода его окраски, а значит, и его pT находятся внутри скачка титрования. Сведения о кислотно-основных индикаторах можно найти в соответствующих таблицах справочников. Современный ассортимент индикаторов позволяет практически во всех случаях сделать подходящий выбор.

Иногда выполняют расчет ошибки титрования, вызванной несоответствием pT индикатора и pH точки эквивалентности.

pH раствора определяется его составом и соответствующими кислотно-основными равновесиями. Полный расчет, учитывающий вклад всех равновесий и ионной силы раствора в суммарную равновесную концентрацию ионов H^+ или OH^- , обычно очень сложен. Чаще всего расчеты упрощают, не учитывая влияние ионной силы раствора, равновесия ионизации воды, слабых кислот и оснований в присутствии более сильных, долю продиссоциированных слабых кислот (оснований) или солей, подвергшихся гидролизу. Весьма сложные полные расчеты с участием многопротонных слабых кислот (оснований) и их солей удается свести к рассмотрению однопотонных.

Справедливость принимаемых допущений необходимо оценивать во избежание грубых ошибок.

Ниже приведены формулы (5.6) — (5.12) для упрощенного расчета кислотности растворов, содержащих кислоты и их соли:

Состав раствора, равновесия, допущения	Расчетная формула	Условия применимости
Сильная кислота HA $HA \rightarrow H^+ + A^-$ $c(HA) = [H^+]$	$[H^+] = c(HA)$ (5.6)	$c(HA) > 10^{-8}$ моль/л
Слабая кислота HA $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ $[H^+] \gg [OH^-]$ $[H^+] = [A^-]$ $[HA] \approx c(HA)$	$[H^+] = \sqrt{K(HA) c(HA)}$ (5.7)	$c(HA)/K(HA) > 10^4$; $pK(HA) > 4$; $c(HA) > 10^{-2}$ моль/л
Соль A^- слабой кислоты HA $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ $[A^-] = c(A^{2-})$ $K_r = \frac{K(H_2O)}{K(HA)}$ $[H^+] = \frac{K(H_2O)}{[OH^-]}$	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K(H_2O)}{K(HA)} c(A^-)}$ (5.8)	$K(HA) c(HA) > 10^{-10}$
Слабая кислота HA и ее соль A^- $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ $[A^-] = c(A^-)$ $[HA] = c(HA)$	$[H^+] = K(HA) \frac{c(HA)}{c(A^-)}$ (5.9)	$\frac{c(A^-)}{K(HA)} > 10^3$
Слабая двухосновная кислота H_2A $H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$ $[H^+] = [HA^-]$	$[H^+] = \sqrt{K_1 c(H_2A)}$ (5.10)	$K_1/K_2 > 10^3$ $c(H_2A) > 10^{-2}$ моль/л
Кислая соль HA^- слабой двухосновной кислоты H_2A $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$ $HA^- + H^+ \rightleftharpoons H_2A$ $2HA \rightleftharpoons A^{2-} + H_2A$	$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$ (5.11)	$K_1 \ll c(HA^-)$
Средняя соль A^{2-} слабой кислоты H_2A $A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^-$ $c(A^{2-}) = [A^{2-}]$ $[HA^-] = [OH^-]$ $K_r = \frac{K(H_2O)}{K_2}$	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K(H_2O)}{K_2} c(A^{2-})}$ (5.12)	$K_2 c(A^{2-}) > 10^{-10}$ $K_1 \gg K_2$ $c(A^{2-}) > 10^{-2}$ моль/л

При рассмотрении растворов, содержащих слабые основания и их соли, расчетные формулы аналогичны вышеприведенным. Однако в них нужно заменить $[H^+]$ на $[OH^-]$, константы кислот, а также концентрации кислот и их солей — соответственно на константы оснований и концентрации оснований и их солей.

При решении задач необходимо сначала выяснить состав раствора, выбрать или вывести соответствующую формулу и выполнить расчет.

При вычислении индикаторной ошибки титрования используют эти же формулы, но неизвестной величиной будет являться концентрация соответствующей кислоты (основания) или соли.

305*. Вычислить pH: а) 0,05 н. раствора H_2SO_4 (считая кислоту сильной по обоим ступеням диссоциации); б) 0,004 М раствора КОН.

306*. Для раствора с $pH = 4,1$ рассчитать: а) молярную концентрацию ионов H^+ ; б) число ионов H^+ в 1 л раствора.

307*. Вычислить и сравнить pH растворов: а) 0,1 М HCl и 0,1 М CH_3COOH ; б) содержащих по 5 г/л HCl и CH_3COOH .

308*. Рассчитать молярную концентрацию ионов OH^- в растворе с $pH = 12,5$.

309*. Рассчитать равновесные концентрации ионов $HCOO^-$ и H^+ в растворах с общей концентрацией: а) 0,020 моль/л $HCOOH$; б) 4,6 г/л $HCOOH$.

310. Во сколько раз изменится равновесная концентрация ионов H^+ , если pH раствора увеличится на: а) 1; б) на 0,1?

311. Рассчитать pH 0,010 М раствора HCl с учетом влияния ионной силы раствора.

312. Вычислить молярную концентрацию раствора уксусной кислоты, если $pH = 4,0$.

313*. Рассчитать pH 0,05 М раствора H_3PO_4 .

314*. Вычислить pH 0,1 М раствора H_2SO_4 без учета константы ионизации кислоты и с ее учетом ($K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$).

315. Вычислить pH растворов: а) 0,1 М H_3PO_4 ; б) 0,02 М CH_3COOH ; в) 0,1 М NH_4OH ; г) 0,05 М HCl.

316. Рассчитать pH раствора в ходе титрования, когда к 20,00 мл 0,2000 М раствора HCl добавлены следующие объемы 0,2000 М раствора NaOH: а) 17,00 мл; б) 20,00 мл; в) 21,0 мл.

317. Исходный 0,1 М раствор HCl прореагировал на 80 % при титровании 0,1 М раствором NaOH. Вычислить pH полученного раствора.

318*. Рассчитать скачок титрования 0,1 М раствора NaOH 0,1 М раствором HCl в пределах $\pm 0,1$ % от исходного количества HCl.

319*. При титровании 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH использовали индикатор с $pT = 4$. Рассчитать индикаторную ошибку титрования.

320. Рассчитать индикаторную ошибку титрования 0,2 М раствора КОН с помощью 0,2 М раствора HCl, если использован индикатор с $pT = 3$.

321*. Рассчитать pH 0,1 М раствора NaHCO_3 .

322*. Рассчитать pH 0,1 М раствора NH_4Cl [$K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$].

323*. К 20 мл 0,10 М раствора CH_3COOH прилито 22 мл 0,082 М раствора NaOH. Вычислить pH полученного раствора.

324. Рассчитать pH растворов в ходе титрования 20 мл 0,10 М раствора CH_3COOH , если к нему добавлены следующие объемы 0,10 М раствора NaOH; а) 18 мл; б) 20 мл; в) 21 мл.

325. Рассчитать интервал скачка титрования 0,1 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH при допустимой погрешности определения: а) $\pm 0,1\%$; б) $\pm 1\%$.

326. Рассчитать pH начала скачка титрования, точки эквивалентности и конца скачка титрования 0,1 М раствора NH_4OH 0,1 М раствором HCl. Допустимую погрешность определения принять равной 0,5 %.

327*. Рассчитать ошибку титрования 0,1 М раствора HCOOH 0,1 М раствором NaOH, если титрование закончили при а) $pH = 5,0$, б) $pH = 9,0$.

328. Рассчитать индикаторную ошибку титрования 20 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты 0,1 М раствором NaOH, если использован индикатор: а) с $pT = 10$; б) с $pT = 7$.

329. Рассчитать индикаторную ошибку титрования 0,01 М раствора аммиака 0,01 М раствором HCl, если титрование закончили: а) при $pH = 4$; б) при $pH = 7$.

330. В воздушно-насыщенной дистиллированной воде концентрация растворенного CO_2 составляет $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислить pH воды, если ступенчатые константы ионизации угольной кислоты составляют: $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

331. Вычислить pH 0,1 М раствора Na_2CO_3 .

332. Рассчитать pH 0,1 М раствора NaHCO_3 .

333. Рассчитать pH: а) 0,1 М раствора KH_2PO_4 ; б) 0,1 М раствора K_2HPO_4 .

334. Рассматривая как слабые кислоты фенолфталеин ($pK = 9$) и метиловый оранжевый ($pK = 4$), определить их окраску при $pH = 7$.

335. Какую окраску имеет метиловый оранжевый при $pH = 5$?

336. Выбрать значение pT индикатора при титровании 0,1 М раствора муравьиной кислоты 0,1 М раствором NaOH.

337. Какой индикатор следует взять при определении суммы HCl и примеси NH_4Cl , если концентрация HCl и рабочего раствора NaOH около 0,1 моль/л?

338. Выбрать индикатор для титрования 0,1 М раствора NaOH, содержащего примеси KCN, рабочим раствором HCl с концентрацией 0,1 моль/л.

339*. На титрование по метиловому оранжевому раствора NaOH , содержащего 2,0 % (молярных) Na_2CO_3 , затрачено 25,0 мл рабочего раствора HCl . Рассчитать объем раствора HCl при титровании по фенолфталеину.

340. Рассчитать мольную долю оттитрованной 0,1 М H_3PO_4 при использовании индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина.

341. Рассчитать приближенное значение константы индикатора, если считать его слабым основанием с интервалом перехода в пределах pH от 1,3 до 3,2 и принять $pT = 2,5$.

342*. Рассчитать приближенное значение константы ионизации слабого основания ROH , в 0,1 М растворе которого тимолфталеин имеет синюю окраску, а тропеолин О — желтую.

5.4. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

5.4.1. Рабочие растворы. Титрование

343*. Какую навеску химически чистого NaCl нужно взять для определения точной концентрации 0,1 М раствора AgNO_3 при работе с бюреткой вместимостью: а) 5 мл; б) 25 мл? Нужно ли при этом применять метод пипетирования?

344*. Какую навеску вещества, содержащего по массе 58 % NaCl и 22 % KCl , следует отвесить, чтобы при действии на нее 25 мл 0,10 М раствора AgNO_3 избыток Ag^+ оттитровывался 5 мл раствора KSCN ? Предварительно установлено, что $V(\text{AgNO}_3)/V(\text{KSCN}) = 1,10$.

345. Какую навеску $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 1,0 л 0,050 М раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$?

346*. Какую навеску органического вещества ($M = 187,5$ г/моль), содержащего один атом хлора, нужно взять для анализа, чтобы после выделения из него стехиометричного количества хлорид-ионов и добавления 25 мл 0,050 М раствора AgNO_3 на титрование остатка нитрата серебра затратить 10 мл 0,025 М раствора KSCN ?

347*. Какую навеску меркаптобензола ($M = 167,3$ г/моль) нужно растворить в 100 мл спиртового раствора аммиака, чтобы после добавления к 20 мл этого раствора 25 мл 0,10 М AgNO_3 ($\text{RCS}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{RCAg}\downarrow$) на титрование остатка ионов серебра затратить 18 мл 0,10 М раствора роданида калия?

348. Какую навеску смеси с массовой долей NaBr 15 % и NaCl 75 % нужно взять для анализа, чтобы на ее титрование расходовалось 15 мл 0,15 М раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$?

349*. Какую навеску смеси, содержащей по массе 36 % NaBr и 46 % KBr , следует взять при меркуриметрическом титровании бромидов 0,050 М раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ из бюретки номинальной вместимости 25 мл?

350. Какую навеску силиката с массовой долей Fe_2O_3 около 4 % следует взять для прямого комплексометрического титрования железа (III), чтобы затратить около 20 мл 0,020 М раствора ЭДТА?

351*. Какую навеску смеси с массовой долей NaCl 56 % и KCl 41 % следует взять для анализа, чтобы при титровании хлорид-ионов расход 0,12 М раствора нитрата серебра составил около 20 мл?

352. Установлено, что на титрование 20,00 мл раствора AgNO_3 требуется 21,00 мл раствора NH_4SCN . К навеске 0,1173 г NaCl добавили 30,00 мл раствора AgNO_3 , а на титрование избытка Ag^+ затрачено 3,20 мл раствора NH_4SCN . Рассчитать молярную концентрацию растворов AgNO_3 и NH_4SCN , а также $T(\text{AgNO}_3/\text{Cl})$.

353. Рассчитать молярную концентрацию $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, если на титрование 0,1050 г NaCl пошло 20,00 мл раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

354. Рассчитать молярную концентрацию раствора NaCl , если на 25,00 мл его расходуется 18,02 мл 0,1000 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

355. 24,00 г $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе вместимостью 1 л. На титрование 10,00 мл этого раствора затрачено 10,30 мл раствора комплексона III. Рассчитать молярную концентрацию, титр по Fe_2O_3 и титр по CaO раствора комплексона III.

356*. Для определения точной концентрации рабочего раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ навеску 4,650 г химически чистого цинка растворили в хлористоводородной кислоте и разбавили в мерной колбе до 500 мл. На титрование 25,00 мл стандартного раствора цинка с индикатором дифениламином по реакции с образованием малорастворимой соли $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ затратили 31,43 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При титровании холостой пробы пошло 0,08 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Вычислить: а) молярную концентрацию раствора гексацианоферрата (II) калия; б) его титр по цинку.

357*. Рассчитать молярную концентрацию и титр по CaO для рабочего раствора ЭДТА, если при титровании навески 0,1045 г CaCO_3 затрачено 21,06 мл его.

358. Сколько граммов $\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 500 мл 0,020 М раствора?

359*. а. Сколько граммов металлического цинка следует растворить в кислоте, если для определения точной концентрации 0,010 М раствора комплексона III методом пипетирования используют пипетку и мерную колбу номинальной вместимости 20 и 200 мл соответственно и бюретку на 25 мл? б. Какова будет погрешность анализа при использовании метода отдельных навесок и погрешности взвешивания $\pm 0,2$ мг?

360*. К 25,00 мл раствора нитрата ртути (II) добавили избыток комплексоната магния. На титрование выделившихся ионов магния пошло 2,45 мл 0,05145 М раствора ЭДТА. Вычислить для исходного раствора: а) молярную концентрацию;

б) массовую концентрацию; в) нормальную концентрацию в реакции титрования хлоридов; г) $T(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{Cl})$.

361. К раствору 0,3850 г вещества, содержащего хлориды, прибавили 25,05 мл 0,1200 М раствора AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 затрачено 3,50 мл 0,1120 М раствора NH_4SCN . Рассчитать массовую долю хлора в навеске вещества.

362*. Сколько миллилитров 0,0500 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ пойдет на титрование 25,00 мл 0,1000 М раствора ZnSO_4 ?

363. Навеску 0,4100 г вещества перевели в раствор и добавили 24,95 мл 0,0520 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. На титрование избытка гексацианоферрата(II) калия затрачено с учетом поправки на индикатор 9,32 мл 0,0520 М раствора ZnSO_4 . Рассчитать массовую долю цинка и оксида цинка в навеске.

364*. Рассчитать массу KCN в анализируемом растворе, если на его титрование до появления исчезающей мути затрачено 23,15 мл 0,1025 М раствора AgNO_3 .

365*. Рассчитать нормальную концентрацию магния (ммоль/л), обуславливающего жесткость воды, если при титровании 100 мл пробы при $\text{pH} = 9,7$ в присутствии хромогена черного Т до синей окраски затрачено 18,45 мл 0,0500 М раствора комплексона III.

366. Чему равна молярная концентрация цинка в растворе, если при титровании 20,15 мл этого раствора в присутствии хромогена черного Т пошло 9,35 мл 0,0500 М раствора комплексона III?

367. При определении содержания алюминия к раствору навески вещества добавлено 20,00 мл 0,04520 М раствора комплексона III, а на титрование избытка последнего затрачено 6,05 мл 0,0500 М раствора ZnSO_4 . Вычислить массу алюминия в навеске.

368*. Определяли нормальные концентрации ионов кальция и магния (ммоль/л), обуславливающие жесткость воды. Рассчитать эти концентрации по данным следующего анализа.

При нахождении суммарного количества Ca^{2+} и Mg^{2+} на титрование 20,00 мл воды пошло 19,20 мл 0,0500 М раствора ЭДТА в присутствии хромогена черного Т и аммиачного буферного раствора. К другой порции 20,00 мл воды добавили NaOH для осаждения магния в виде гидроксида и 20,00 мл 0,0500 М комплексона III. На титрование избытка последнего затрачено 12,15 мл 0,0485 М раствора хлорида кальция (индикатор — мурексид).

369. 10,00 мл рассола разбавили в мерной колбе вместимостью 500 мл. На титрование аликвотной порции 25,00 мл затрачено 22,38 мл 0,1000 М раствора AgNO_3 . Вычислить массовую концентрацию NaCl в рассоле.

370. Рассчитать массовую концентрацию KCl в растворе, если на титрование 25,00 мл затрачено 8,35 мл 0,05050 М раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

371. Анализируемый объект содержит K_2CO_3 , Na_2CO_3 и SiO_2 . Навеску 0,1250 г обработали соляной кислотой, отфильтровали и промыли, фильтрат выпарили и получили 0,1282 г смеси KCl

и NaCl. На титрование смеси хлоридов потребовалось 19,70 мл 0,1003 *M* раствора AgNO₃. Рассчитать массовую долю каждого из компонентов в анализируемом объекте.

372*. Навеску 2,150 г образца технического бромфенола (C₆H₅OBr) подвергли омылению в спиртовом растворе KOH, в результате чего выделилось эквивалентное количество KBr. Полученный раствор нейтрализовали, довели объем до 200 мл, затем отобрали 20,00 мл и на его титрование в присутствии роданидного комплекса железа(III) (индикатор) затратили 22,86 мл 0,05100 *n.* раствора Hg₂(NO₃)₂.

На титрование индикатора в «холостой» пробе затратили 0,52 мл того же стандартного раствора. Вычислить массовую долю бромфенола в образце.

373*. Для анализа отобрали из гальванической ванны 2,50 мл электролита цинкования, добавили к нему HCl, NH₄Cl и пирофосфат натрия (для маскирования ионов железа) и титровали 23,5 мл 0,0510 *M* раствора желтой кровяной соли. При этом цинк осадился в виде малорастворимого соединения K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂. Вычислить массовую концентрацию в электролите: а) цинка; б) ZnSO₄; в) ZnSO₄·7H₂O.

374*. Навеску 1,823 г кристаллогидрата нитрата алюминия растворили и разбавили водой в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. К аликвотной части 10,00 мл этого раствора добавили избыток комплексоната магния. Среднее значение объема 0,02503 *M* раствора комплексона III, пошедшего на титрование выделившихся ионов магния, составило 18,55 мл. Вычислить массовую долю нитрата алюминия в кристаллогидрате.

375*. Для определения свободного цианида калия отобрали 2,00 мл электролита золочения и добавили к нему 10,00 мл 0,0102 *M* раствора NiSO₄ и аммонийный буферный раствор. При этом цианид-ионы были связаны в виде комплекса Ni(CN)₄²⁻. На титрование остатка сульфата никеля затрачено 4,46 мл 0,0105 *M* раствора комплексона III. Вычислить массовую концентрацию цианида калия в электролите.

376. Рассчитать массовую долю цинка в руде, если на титрование раствора, приготовленного из ее навески 0,9003 г, затрачено 19,51 мл 0,1015 *M* раствора ЭДТА.

377*. Вычислить массовую долю Al₂O₃ в силикате, если навеску 1,022 г его перевели в раствор, добавили 25,00 мл 0,2151 *M* комплексона III, а на титрование избытка последнего пошло 9,85 мл 0,1015 *M* раствора сульфата цинка.

378*. Рассчитать массовую концентрацию цианида натрия в электролите серебрения, 5,00 мл которого разбавили в мерной колбе до 50,00 мл. На титрование аликвотной части объемом 5,00 мл затрачено в реакции с образованием комплекса Ag(CN)₂⁻ до появления исчезающей мути AgCN 4,45 мл 0,0944 *M* раствора AgNO₃.

379. Рассчитать массу NiCl_2 в растворе, на титрование которого затрачено 20,45 мл 0,05115 М раствора комплексона III.

380*. После добавления к 20,00 мл раствора нитрата свинца 20,00 мл 0,1021 М раствора ЭДТА на титрование избытка комплексона III пошло 15,04 мл 0,1100 М раствора ZnCl_2 . Рассчитать: а) молярную концентрацию раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; б) его титр.

381. Для анализа отобрали 20,0 мл сточной воды, содержащей соединения железа, окислили их до железа(III) и осадили в виде гидроксида. Промытый осадок растворили в хлористоводородной кислоте и титровали 4,05 мл 0,0505 М раствора комплексона III. Вычислить массовую концентрацию железа в сточной воде.

382. 1,00 л сточной воды, содержащей никель, выпарили до суха и после отделения мешающих примесей получили осадок диметилглюксимата никеля. Промытый осадок растворили, добавили 10,0 мл 0,0100 М раствора комплексона III, на титрование избытка которого затратили 3,05 мл 0,0100 М раствора соли магния. Вычислить массовую концентрацию никеля (мг/л) в сточной воде.

5.4.2. Равновесия в методах осаждения

383. Рассчитать значения $p\text{Cl}$ и $p\text{Ag}$ в точке эквивалентности при титровании 0,1 М раствора NaCl 0,1 М раствором AgNO_3 .

384*. Для титрования 0,1 М NaCl раствором 0,1 М AgNO_3 рассчитать скачок $\pm 0,1$ и $\pm 5\%$ от эквивалентного количества NaCl .

385. Рассчитать скачок $\pm 0,1\%$ по шкале $p\text{Ag}$ при титровании 0,1 М растворов NaCl , NaBr и NaI 0,1 М раствором AgNO_3 . По результатам расчета дать качественную оценку зависимости скачка титрования от константы растворимости.

386*. При титровании 25 мл 0,1 М раствора NaCl 0,1 М раствором AgNO_3 в качестве индикатора применяют 5% (по массе) раствор K_2CrO_4 ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$). Сколько миллилитров этого раствора надо добавить к анализируемому, чтобы осадок Ag_2CrO_4 начал выделяться в точке эквивалентности?

387. Рассчитать скачок титрования $\pm 1\%$ 0,1 М раствора NaBr 0,1 М раствором AgNO_3 и 0,01 М раствора NaBr 0,01 М раствором AgNO_3 . Дать качественную оценку изменения скачка титрования при уменьшении концентрации раствора.

5.5. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

5.5.1. Стехиометрия превращений

388. Определить формулы и молярные массы эквивалентов для следующих веществ:

а) KMnO_4 как окислителя в кислой и щелочной средах;
б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ как окислителя в кислой среде;
в) K_2CrO_4 как окислителя и как осадителя;
г) HNO_3 при восстановлении до NO и в кислотно-основных реакциях;

д) I^- при окислении до I_2 ;

е) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в реакции с I_2 ;

ж) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в реакциях восстановления;

з) H_2O_2 в реакциях с KI и с KMnO_4 .

389. Определить формулы и молярные массы эквивалентов при редоксиметрическом определении следующих веществ:

а) Ca^{2+} , Fe_2O_3 — перманганатометрическим методом;

б) ClO_3^- — титрованием остатка Fe^{2+} ;

в) Cr при переводе его в CrO_4^{2-} и титровании последнего восстановителем в кислой среде;

г) Mn окислением его до MnO_4^- и титровании последнего восстановителем в кислой среде;

д) MnO_2 , Cu^{2+} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} при иодометрическом определении;

е) Sb^{3+} — броматометрическим методом;

ж) Ba^{2+} , Pb^{2+} — титрованием заместителя CrO_4^{2-} рабочим раствором Fe^{2+} .

390*. Составить полуреакции и уравнения реакций в ионно-электронной форме для известного числа эквивалентности (z), если:

а) Mn^{2+} ($z=2$) титруется (в присутствии Zn^{2+}) рабочим раствором KMnO_4 ($z=3$);

б) Mn^{2+} ($z=1$) титруется рабочим раствором KMnO_4 ($z=4$) в присутствии NH_4F и с образованием комплекса $[\text{MnF}]^{2+}$;

в) Cr^{3+} ($z=3$) титруется рабочим раствором KMnO_4 ($z=1$) в щелочной среде и в присутствии BaCl_2 ;

г) при определении SeO_3^{2-} ($z=2$) добавляют кислоту и рабочий раствор KBrO_3 ($z=5$) в избытке и после удаления брома кипячением остаток KBrO_3 ($z=6$) оттитровывают рабочим раствором NaAsO_2 ($z=2$);

д) I^- ($z=2$) титруется рабочим раствором KIO_3 ($z=4$) в кислой среде и в присутствии хлорид-ионов с образованием ICl ;

е) I^- ($z=2$) титруется рабочим раствором KIO_4 ($z=6$) в кислой среде и в присутствии хлорид-ионов с образованием ICl .

5.5.2. Приготовление рабочих растворов

391. Рабочий раствор, предназначенный для титрования восстановителей в кислой среде, готовят растворением навески 5,220 г химически чистого $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в мерной колбе вместимостью

998,0 мл. Вычислить: а) титр раствора; б) его титр по иоду; в) нормальную концентрацию; г) молярную концентрацию.

392. Рассчитать массу навески $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления: а) 1500 мл 0,10 М раствора; б) 1500 мл раствора с титром по иоду 0,015 г/мл.

393. Для 0,1005 н. раствора KMnO_4 , используемого для титрования восстановителей в кислой среде, найти: а) молярную концентрацию; б) титр по кислороду; в) титр по железу.

394. Молярная концентрация азотной кислоты составляет 0,1121 моль/л. Вычислить ее нормальную концентрацию как окислителя в реакции восстановления до NO.

395. В реакциях осаждения нормальная концентрация рабочего раствора K_2CrO_4 составляет 0,1000 моль/л. Вычислить нормальную концентрацию этого раствора в реакциях окисления.

396. Нормальная концентрация раствора перманганата калия при титровании в кислой среде составляет 0,1000 моль/л. Рассчитать нормальную концентрацию этого раствора при титровании: а) в щелочной среде с образованием MnO_2 ; б) в кислой среде в присутствии фторид-ионов с образованием комплекса $[\text{MnF}]^{2+}$; в) в щелочной среде в присутствии хлорида бария с образованием осадка BaMnO_4 .

397. Азотная кислота плотностью 1,185 г/см³ содержит по массе 30,1 % HNO_3 . Вычислить ее нормальную концентрацию в реакции восстановления до NO.

398*. Выразить концентрацию 0,1000 н. раствора KMnO_4 в массовых долях железа, отнесенных к единице объема, если полученное значение будет использоваться для определения массовой доли железа в руде при анализе серии навесок одинаковой массы 0,5000 г. Вывести формулу для расчета результатов такого анализа.

399*. Смешаны три раствора бихромата калия: 300 мл раствора, содержащего 1,25 г этой соли, 400 мл 0,0405 М раствора и 250 мл 0,222 н. раствора. Объем смеси разбавили водой до 1000 мл. Рассчитать нормальную концентрацию полученного раствора в реакциях окисления.

400. Сколько граммов NaNO_2 следует добавить к раствору, содержащему 1,2 г As_2O_3 , чтобы после разбавления до 1,0 л полученный раствор имел суммарную нормальную концентрацию восстановителей 0,050 моль/л.

401. Сколько миллилитров воды нужно добавить к 200,0 мл 0,1000 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для получения раствора с титром по железу 0,005000 г/мл?

402*. Вычислить массу навески $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, чтобы на ее титрование расходовалось 4,0 мл 0,050 н. раствора перманганата калия. Определить применимость метода отдельных навесок, если концентрацию рабочего раствора перманганата нужно установить с относительной погрешностью, не превышающей 0,2 %.

403. Какой объем 0,10 н. раствора KMnO_4 пойдет на титрование: а) 0,15 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; б) навески 0,30 г руды, содержащей по массе 43 % железа?

404. Рассчитать массу навески руды, содержащей около 60 % Fe_2O_3 , чтобы при титровании раствора железа (II), полученного при обработке ее, расходовалось $15 \div 25$ мл 0,10 н. раствора перманганата калия.

405. Какую навеску руды нужно брать для анализа, если при титровании выделенного из нее железа (II) нужно, чтобы 1,00 мл 0,1000 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствовал 1,00 % (масс.) Fe_2O_3 в руде?

406. Сколько миллилитров 1,0 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нужно прибавить к 1300 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром по железу 0,0045 г/мл, чтобы получить раствор с титром по железу 0,0050 г/мл?

5.5.3. Прямое и заместительное титрование

407. Рассчитать массу иода в анализируемом растворе, если на его титрование затрачено 19,30 мл 0,1120 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

408. На титрование 0,1085 г химически чистого оксалата натрия в кислой среде затрачено 21,25 мл раствора KMnO_4 . Рассчитать нормальную концентрацию и титр по железу этого раствора.

409. К навеске 0,1122 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавили в избытке KI и соляную кислоту. На титрование выделившегося иода пошло 22,35 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить молярную концентрацию раствора тиосульфата и его титр по иоду.

410. При титровании 25,00 мл раствора иода израсходовано 22,15 мл 0,1313 М раствора тиосульфата. Рассчитать молярную и массовую концентрации раствора иода.

411. К подкисленному серной кислотой раствору иодида калия добавили 20,00 мл 0,1085 н. раствора KMnO_4 . На титрование выделившегося иода пошло 23,45 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислить молярную концентрацию раствора тиосульфата.

412. В раствор, содержащий избыток иодида калия и серной кислоты, ввели 25,00 мл раствора перманганата с титром по кислороду 0,000923 г/мл. Выделившийся иод оттитровали 23,15 мл раствора тиосульфата. Рассчитать титр тиосульфата по иоду.

413. Для установления концентрации приблизительно приготовленного и стабилизированного раствора тиосульфата применили следующую схему анализа: $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{I}_2 \downarrow + \text{I}_2$; $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Масса навески меди составила 0,1185 г, а на титрование выделившегося иода затрачено 20,65 мл раствора тиосульфата. Вычислить титр тиосульфата: а) по меди; б) по иоду.

414*. Рассчитать массу ртути(II) в растворе, анализ которого выполнили по следующей схеме. Действием KIO_4 (или IO_6^{5-}) ртуть(II) осадили в виде $\text{Hg}_6(\text{IO}_6)_2$. Осадок отделили от раствора, промыли и обработали раствором $\text{KI}(\text{IO}_6^{5-} + 12\text{H}^+ + 7\text{I}^- \rightarrow 4\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O})$. На титрование выделившегося иода пошло 18,45 мл 0,1000 М раствора тиосульфата.

415. Для определения титра раствора арсенита натрия по марганцу растворили навеску 0,3203 г стандартного образца стали с массовой долей марганца 1,05 %. Соответствующей обработкой марганец перевели в MnO_4^- . На титрование перманганат-иона затрачено 23,20 мл раствора Na_3AsO_3 . Рассчитать результат анализа.

416. На титрование 50,00 мл раствора щавелевой кислоты расходуется 21,16 мл раствора KOH с титром 0,01220 г/мл. 20,00 мл того же раствора кислоты оттитровано 19,34 мл раствора KMnO_4 . Вычислить титр раствора перманганата по кислороду.

417. Рассчитать массу Mn^{2+} в растворе если на его титрование до MnO_2 в слабощелочной среде затрачено 21,20 мл рабочего раствора KMnO_4 , нормальная концентрация которого при использовании в кислой среде составляет 0,1010 моль/л.

418*. Рассчитать количество иодата калия в растворе, если после замещения его на I_2 действием избытка KI и кислоты на титрование затрачено 21,45 мл 0,1010 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

419. К смеси, содержащей избыток иодида и иодата калия, добавили 25,00 мл раствора серной кислоты. Выделившийся иод оттитрован 21,35 мл 0,2513 М раствора тиосульфата натрия. Вычислить титр серной кислоты по гидроксиду калия.

420. Навеску 0,2213 г железной руды перевели в раствор, восстановили железо до Fe^{2+} и оттитровали 16,90 мл 0,1120 н. раствора KMnO_4 . Вычислить массовую долю железа в руде.

421*. Путем соответствующей обработки 4,500 г сплава, содержащего свинец, выделен осадок PbCrO_4 . Осадок растворили в кислоте и добавили избыток KI . На титрование выделившегося иода затрачено 12,50 мл 0,0912 М раствора тиосульфата натрия. Вычислить массовую долю свинца в сплаве.

422. После ряда операций из навески 1,020 г стали содержащийся в ней марганец переведен в раствор в виде MnO_4^- , на титрование которого пошло 12,35 мл 0,1000 н. раствора смеси восстановителей Na_3AsO_4 и NaNO_2 . Вычислить массовую долю марганца в сплаве.

423. Для определения содержания серы в стали ее навеску 4,00 г выжигали в трубчатой печи в токе кислорода. Выделяющийся SO_2 поглощали водным раствором крахмала и сразу титровали раствором иода. При этом затрачено 1,60 мл раствора иода с титром 0,00660 г/мл. Вычислить массовую долю серы в стали.

424. Рассчитать массовую долю меди в руде по следующим данным: из 0,1200 г руды медь после ряда операций переведена в раствор в виде Cu^{2+} ; при добавлении к этому раствору нитрата калия выделился иод, на титрование которого пошло 13,80 мл тиосульфата натрия с титром по меди 0,006500 г/мл.

425. Навеску 0,1500 г известняка растворили в соляной кислоте, затем Ca^{2+} осадили в виде CaC_2O_4 ; промытый осадок растворили в разбавленной серной кислоте и оттитровали 18,85 мл раствора KMnO_4 с титром по CaCO_3 0,00600 г/мл. Рассчитать массовую долю CaCO_3 в известняке.

426. На титрование Fe^{2+} в растворе, полученном из 0,2115 г руды, содержащей железо, пошло 21,56 мл раствора KMnO_4 с титром по кислороду 0,000835 г/мл. Вычислить массовую долю Fe_2O_3 в руде.

427. При анализе навески 0,2505 г доломита выделен осадок CaC_2O_4 , на титрование которого (после его растворения в серной кислоте) пошло 20,10 мл раствора KMnO_4 с титром по железу 0,01200 г/мл. Определить массовую долю CaCO_3 в доломите.

428. При анализе пробы хлорной извести навеска 3,60 г растерта с водой и разбавлена до 250 мл в мерной колбе. На титрование 25,0 мл этого раствора пошло 36,5 мл 0,0260 М раствора As_2O_3 . Рассчитать массовую долю активного хлора в пробе хлорной извести.

429. При сжигании навески 0,220 г угля сера переведена в SO_2 , который поглотили раствором крахмала и сразу оттитровали 18,5 мл раствора иода. Концентрация иода установлена с помощью 0,0110 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, причем $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/V(\text{I}_2) = 1,01$. Вычислить массовую долю серы в угле.

430. С целью идентификации оксида железа неизвестного состава его навеску 0,1000 г перевели в раствор, восстановили до Fe^{2+} и оттитровали 14,50 мл 0,0894 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Из оксидов FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 выбрать подходящую формулу

431. Определить массовые доли оксидов железа и алюминия в минерале по следующим данным анализа: масса навески минерала 800 мг; масса прокаленных оксидов Fe_2O_3 и Al_2O_3 222,0 мг; на титрование раствора Fe^{2+} , полученного после определенной обработки оксидов, затрачено 8,00 мл 0,1000 н. раствора KMnO_4 .

432. При кислотно-основном титровании навески 1,200 г вещества, состоящего из смеси $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и индифферентных примесей, израсходовано 18,90 мл 0,500 М раствора NaOH . На титрование другой навески 0,400 г того же вещества затрачено 21,55 мл 0,2500 н. раствора KMnO_4 . Вычислить массовую долю основных компонентов вещества.

433. В дымящей серной кислоте (олеум), состоящей из H_2SO_4 , SO_3 и SO_2 , определяли массовые доли этих компонентов. Из 2,000 г кислоты приготовили 500,0 мл раствора. На титрование 50,00 мл этого раствора по метиловому оранжевому

пошло 21,20 мл 0,2000 М раствора NaOH (при этом H_2SO_3 титруется до NaHSO_3). При титровании 100,0 мл того же раствора затрачено 1,85 мл 0,0505 М раствора иода. Вычислить результаты анализа.

434*. При неправильном хранении 0,1815 М раствора тиосульфата натрия 1,0 % последнего разложился по реакции:



Вычислить кажущуюся молярную концентрацию тиосульфата, используемого при нодометрическом определении веществ.

435. Для анализа на содержание примесей меди из гальванической ванны отобрали 50 мл электролита цинкования, подкислили серной кислотой и восстановили Cu^{2+} до свободной меди металлическим цинком. Осадок меди промыли и растворили в азотной кислоте, избыток которой удалили выпариванием. Затем медь(II) заместили эквивалентным количеством иода действием избытка KI и титровали 3,45 мл 0,103 М раствора тиосульфата натрия. Вычислить массовую концентрацию меди в электролите.

436*. Для определения растворенного кислорода склянку, полная вместимость которой 256 мл, заполнили доверху водой, прошедшей биохимическую очистку. Затем в склянку ввели раствор соли марганца(II) и щелочной раствор иодида калия. При этом из склянки вылилось 4 мл воды. После завершения реакции



раствор подкислили, в результате чего прошла другая реакция:



На титрование выделившегося иода пошло 9,60 мл 0,0105 М раствора тиосульфата натрия. Вычислить массовую концентрацию (мг/л) растворенного кислорода в сточной воде.

437*. Из пробы объемом 200 мл сточной воды, содержащей свободные цианиды и гексацианоферраты, все цианиды отогнали в щелочной раствор, который разбавили в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 50 мл раствора из мерной колбы по реакции $\text{CN}^- + \text{I}_2 = \text{ICN} + \text{I}^-$ пошло 2,50 мл 0,0102 М раствора иода.

Другим анализом в сточной воде найдено 4,24 мг/л железа из гексацианоферратов. Вычислить массовую концентрацию свободных цианид-ионов в сточной воде.

438*. Для определения содержания марганца в образце стали ее навеску 0,3840 г перевели в раствор и окислили марганец до HMnO_4 . На титрование марганцевой кислоты затратили 12,8 мл рабочего раствора Na_3AsO_3 . Вычислить массовую долю марганца в анализируемом образце, если на титрование раствора HMnO_4 , полученного из навески 0,3545 г «нормалл» стали с точно известной массовой долей марганца 1,15 %, пошло 15,6 мл того же раствора арсенита.

5.5.4. Титрование остатка

439. Плотность раствора KClO_3 составляет $1,02 \text{ г/см}^3$. К $2,50 \text{ мл}$ этого раствора прибавлено $25,0 \text{ мл}$ $0,120 \text{ M}$ раствора FeSO_4 ; на титрование остатка FeSO_4 пошло $4,95 \text{ мл}$ $0,110 \text{ н.}$ раствора KMnO_4 . Вычислить массовую долю KClO_3 в растворе.

440*. При определении массовой доли серы в стали из ее навески $6,93 \text{ г}$ выделен сероводород, который поглотили раствором ацетатов кадмия и цинка. К полученному раствору (с осадками сульфидов кадмия и цинка) добавили $20,0 \text{ мл}$ раствора иода, избыток которого оттитровали $4,8 \text{ мл}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Предварительно найдено, что $T(1/\text{S}) = 0,000805 \text{ г/мл}$ и $1,00 \text{ мл}$ раствора иода эквивалентен $1,03 \text{ мл}$ раствора тиосульфата. Рассчитать результат анализа.

441. Вычислить массовую долю хрома в стали по следующим данным. Навеску стали $1,065 \text{ г}$ растворили и перевели хром в CrO_4^{2-} . К раствору добавили $25,0 \text{ мл}$ раствора соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и избыток Fe^{2+} оттитровали $8,5 \text{ мл}$ раствора KMnO_4 с титром по хрому $0,000490 \text{ г/мл}$. Предварительно установлено, что на титрование $25,0 \text{ мл}$ соли Мора идет $24,2 \text{ мл}$ KMnO_4 .

442*. Рассчитать массу селена в растворе SeO_3^{2-} по следующим данным. К анализируемому кислому раствору добавили $20,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ н.}$ раствора KBrO_3 и кипячением удалили выделившийся бром. На титрование остатка бромата затрачено $4,80 \text{ мл}$ $0,0820 \text{ н.}$ раствора NaAsO_2 .

443*. Вычислить массу SO_4^{2-} в растворе по следующим данным. К анализируемому раствору добавили $20,00 \text{ мл}$ $0,0505 \text{ M}$ раствора BaCl_2 для осаждения BaSO_4 . Избыток BaCl_2 осадил $20,00 \text{ мл}$ $0,1000 \text{ M}$ раствора K_2CrO_4 . В фильтрате определили остаток CrO_4^{2-} иодометрическим методом: добавили избыток KI и кислоты и выделившийся иод оттитровали тиосульфатом натрия. При этом затратили $4,85 \text{ мл}$ $0,1000 \text{ M}$ раствора тиосульфата.

444*. Навеску $1,063 \text{ г}$ анализируемого вещества, содержащего кальций, растворили, добавили $25,00 \text{ мл}$ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, получили осадок CaC_2O_4 . Растворы от фильтрования и промывания осадка собрали в мерную колбу вместимостью $200,0 \text{ мл}$ и довели до метки водой. При титровании $50,00 \text{ мл}$ полученного раствора пошло $4,85 \text{ мл}$ $0,1090 \text{ н.}$ раствора KMnO_4 .

Для определения концентрации рабочего раствора шавелевой кислоты $50,00 \text{ мл}$ его разбавили до $200,0 \text{ мл}$, отобрали $50,00 \text{ мл}$ и оттитровали $48,2 \text{ мл}$ раствора KMnO_4 .

Вычислить массовую долю оксида кальция в анализируемом веществе.

445. Какую навеску вещества, содержащего по массе не более 70% MnO_2 , надо взять для анализа, чтобы после взаимодействия ее с 25 мл $0,1100 \text{ н.}$ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на титрование

избытка щавелевой кислоты расходовалось 5,0 мл раствора KMnO_4 ?

При определении концентрации раствора KMnO_4 установлено, что отношение эквивалентных объемов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и KMnO_4 составляет 1,025.

446. Навеску 2,12 г стандартного образца стали с массовой долей хрома 1,47 % растворили, перевели хром в CrO_4^{2-} , добавили 25,00 мл рабочего раствора FeSO_4 , на титрование избытка последнего затратили 4,20 мл рабочего раствора KMnO_4 . Другим анализом установлено, что на 25,00 мл раствора FeSO_4 расходуется 24,50 мл раствора KMnO_4 . Вычислить по этим данным $T(\text{KMnO}_4/\text{Cr})$, $c(1/5\text{KMnO}_4)$ и $T(\text{FeSO}_4)$.

447. Сколько миллилитров 0,10 М раствора FeSO_4 следует взять для восстановления KClO_3 в 0,10 г соли, содержащей по массе 35 % активного кислорода, если на титрование избытка FeSO_4 должно расходоваться около 5,0 мл раствора KMnO_4 , с $T(\text{KMnO}_4/\text{O}) = 0,000800$ г/мл?

448. Из навески 10,00 г сульфида натрия, содержащего примесь тиосульфата, приготовили 500,0 мл раствора, который анализировали двумя способами.

1. Для определения суммарного содержания $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 25,00 мл этого раствора прилили к 50,00 мл 0,1035 н. раствора иода, а избыток иода оттитровали 13,05 мл 0,1005 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2. Для определения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ отобрали 50,00 мл исходного раствора и осадили сульфиды в виде ZnS . На титрование фильтрата пошло 11,50 мл 0,0100 н. раствора иода.

Вычислить массовую долю определяемых компонентов в анализируемом образце.

449*. Для определения массовых долей NaHSO_3 и Na_2SO_3 из 1,000 г бисульфита натрия приготовили 200,0 мл исходного раствора, из которого провели два параллельных определения.

1. К 25,00 мл исходного раствора прилили 25,00 мл раствора иода, избыток которого оттитровали 1,30 мл 0,1000 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При определении концентрации раствора иода на 25,00 мл его затратили 24,30 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2. В 50,00 мл исходного раствора действием H_2O_2 окислили сульфиты до сульфатов. На титрование образовавшегося NaHSO_4 пошло 22,30 мл 0,1000 М раствора NaOH .

Рассчитать результаты анализа.

450*. Для характеристики качества подсолнечного масла по содержанию непредельных органических кислот взяли его навеску 0,1335 г и после растворения в спирте смешали с 25,00 мл рабочего раствора иода. На титрование остатка иода израсходовали $V_1 = 7,30$ мл 0,1005 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Чтобы определить количество иода в 25,00 мл рабочего раствора иода провели холостой опыт без масла и при этом затратили $V_2 = 20,90$ мл того же раствора тиосульфата натрия. Вы-

числить иодное число, т. е. массовую долю иода, реагирующего с маслом.

451*. Для определения содержания глюкозы в препарате к его навеске 10,05 мг добавили избыток раствора иодной кислоты и после завершения реакции



раствор нейтрализовали гидрокарбонатом натрия. Затем добавили избыток арсенита натрия



и после добавления NaHCO_3 и KI на титрование остатка арсенита затратили $V_1 = 9,64$ мл 0,0255 M раствора иода.

Для определения количества добавленных HIO_4 и Na_3AsO_3 провели холостой опыт с такими же объемами их растворов, но без образца препарата. При этом затрачено $V_2 = 2,12$ мл того же раствора иода.

Вывести формулу для расчета и вычислить массовую долю глюкозы в препарате.

452*. При анализе 100,0 мл воды на содержание цинка, после отделения мешающих примесей получили осадок оксихинолята цинка $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$. Промытый осадок растворили в хлористоводородной кислоте и добавили 15,00 мл бромат-бромидной смеси. По окончании бромирования оксихинолина

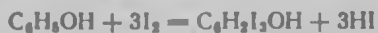


к раствору добавили избыток иодида калия для замещения оставшегося брома на иод, а на титрование последнего затратили 5,34 мл 0,0985 M раствора тиосульфата натрия.

Аналогично оттитровали 15,00 мл бромат-бромидной смеси после замещения брома на иод. При этом пошло 16,85 мл того же раствора тиосульфата.

Вычислить массовую концентрацию цинка (мг/л) в растворе.

453*. Для определения чистоты технического фенола взяли его навеску 1,020 г и поместили в мерную колбу вместимостью 250,0 мл, добавили раствор щелочи и довели до метки водой. К 10,00 мл этого раствора добавили 25,00 мл 0,1025 M раствора иода и KI :



На титрование остатка иода затратили 17,60 мл 0,1030 M раствора тиосульфата натрия. Вычислить массовую долю фенола в техническом продукте.

454*. Для характеристики неопределенности соединения, выделенного и очищенного в ходе органического синтеза, его навеску 0,1122 г обработали 20,00 мл 0,1021 M раствора брома (бромат-бромидная смесь) до завершения реакции бромирования. Остаток брома заместили стехиометричным количеством иода действием избытка иодида калия, а иод оттитровали

20,27 мл 0,1035 М раствора тиосульфата натрия. Вычислить: а) молярную массу вещества, приходящуюся на одну двойную связь; б) бромное число (%), т. е. отношение массы брома, реагирующего с непредельным соединением, к массе исходной навески; в) иодное число.

455*. Содержание непредельных соединений в бензине определяли с помощью реакции иодирования. К навеске 0,2717 г бензина добавили 25,00 мл раствора иодат-иодидной смеси и после завершения реакции оттитровывали остаток иода 26,86 мл 0,1004 М раствора тиосульфата натрия.

Чтобы найти количество иода в 25,00 мл иодат-иодидной смеси, проделали холостой опыт и при этом затратили 41,04 мл того же раствора тиосульфата. Вычислить иодное число (см. предыдущие задачи).

5.5.5. Расчет окислительно-восстановительных равновесий

Уравнение Нернста. Концентрационное и реальное значение стандартного потенциала

В общем случае редокспереход для некоторой окислительно-восстановительной пары (редокспары) Ox/Red может быть представлен в виде:



Здесь Ox и Red — окисленная и восстановленная формы вещества пары; A, B, ... — вещества, не изменяющие свою степень окисления; z , m , n , a , b , ... — стехиометрические коэффициенты.

Уравнение Нернста для такого равновесия имеет вид:

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a(\text{Ox})^m a(\text{A})^a \dots}{a(\text{Red})^n a(\text{B})^b \dots} \quad (5.14)$$

Здесь E — потенциал редокспары; E° — стандартный потенциал, значения которого для различных редокспереходов представлены в табл. 9 приложения; $2,3RT/F$ — постоянная, равная 0,058 (при 20°C), 0,059 (при стандартной температуре 25°C) и 0,060 (при 30°C); z — число электронов, участвующих в реакции; $a(\text{Ox})$, $a(\text{A})$, $a(\text{Red})$, $a(\text{B})$... — активности компонентов редокспары.

Уравнение Нернста справедливо для термодинамически обратимых редокспереходов и при отсутствии смешанных потенциалов, которые могут возникать в случае ступенчатого перехода при $z > 1$.

Изменение ионной силы раствора вызывает изменение коэффициентов активности ионов. Зарядность окисленной формы, как правило, отличается от зарядности восстановленной, поэтому их активности изменяются в разной степени. Обычно влияние ионной силы невелико. При постоянных условиях анализа удобно учесть это влияние вместе со значением E° , пред-

ставив формулу Нернста в концентрационной форме:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f(\text{Ox})^m f(\text{A})^a \dots}{f(\text{Red})^n f(\text{B})^b \dots} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]^m [\text{A}]^a \dots}{[\text{Red}]^n [\text{B}]^b \dots}$$

или

$$E = E^{\circ, c} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]^m [\text{A}]^a \dots}{[\text{Red}]^n [\text{B}]^b \dots} \quad (5.15)$$

Здесь $E^{\circ, c}$ — концентрационное значение стандартного потенциала, справедливое при данной ионной силе раствора:

$$E^{\circ, c} = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f(\text{Ox})^m f(\text{A})^a \dots}{f(\text{Red})^n f(\text{B})^b \dots} \quad (5.16)$$

Пример 5.11. Для редокспары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ вычислить значение $E^{\circ, c}$ при ионной силе 0,01 и 0,1. Оценить значимость влияния ионной силы раствора.

Решение. $E^{\circ, c} = E^{\circ} + 0,059 \lg (f_3/f_2)$. Значения $E^{\circ} = 0,77 \text{ В}$, а также коэффициенты активности трехзарядного (f_3) и двухзарядного (f_2) ионов находим в таблицах.

$$\text{При } I = 0,01 \quad E^{\circ, c} = 0,77 + 0,059 \lg (0,39/0,66) = 0,77 - 0,013 = 0,76 \text{ В}$$

$$\text{При } I = 0,1 \quad E^{\circ, c} = 0,77 + 0,059 \lg (0,083/0,33) = 0,77 - 0,035 = 0,73 \text{ В}$$

Учитывая, что в водных растворах значения E° для разных редокспар находятся в пределах от 3 В до -3 В, влияние ионной силы раствора можно считать небольшим по сравнению с химической природой компонентов.

В дальнейшем, когда это специально не оговаривается в условии задачи, влияние ионной силы раствора учитывать не нужно, а значения $E^{\circ, c}$ и E° можно отождествлять.

Из уравнения (5.15) следует, что значение потенциала зависит от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм.

Пример 5.12. Вычислить значение потенциала редокспары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при соотношениях концентраций окисленной и восстановленной форм 100/1 и 1/100. Сравнить действие этого фактора с влиянием ионной силы раствора в примере 5.11.

Решение. Влияние ионной силы раствора не учитываем по условию задачи. В справочных таблицах находим значение E° для этой редокспары (0,77 В). В первом случае $E = 0,77 + 0,059 \lg (100/1) = 0,77 + 0,12 = 0,89 \text{ В}$, во втором — $E = 0,77 + 0,059 \lg (1/100) = 0,77 - 0,12 = 0,65 \text{ В}$.

Концентрации компонентов редокспары значительно больше влияют на потенциал системы, чем ионная сила раствора.

Для процессов восстановления кислородсодержащих окислителей характерно участие ионов H^+ :



В процессах окисления восстановленной формы, связанных с повышением содержания в ней кислорода, участвуют гидроксид-ионы:



В обоих случаях удобно пользоваться значениями реального стандартного потенциала.

Для равновесия (5.17) имеем:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a(\text{Ox}) a(\text{H}^+)^q}{a(\text{Red})} = \\ = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f(\text{Ox}) f(\text{H}^+)^q}{f(\text{Red})} + \frac{0,059}{z} \lg [\text{H}^+]^q + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

При постоянных ионной силе и pH раствора первые три слагаемых можно объединить в выражение реального стандартного потенциала $E^{\circ'}$:

$$E = E^{\circ'} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5.19)$$

$$\text{где } E^{\circ'} = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f(\text{Ox}) f(\text{H}^+)^q}{f(\text{Red})} - \frac{0,059}{z} q \text{ pH} \quad (5.20)$$

Чем меньше pH раствора, тем выше реальный стандартный потенциал и тем большей окислительной способностью обладает окисленная форма Ox. Уравнением (5.19) можно пользоваться, разумеется, только при тех значениях ионной силы и pH раствора, при которых вычислено значение $E^{\circ'}$.

Для равновесий типа (5.18)

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red}) a(\text{OH}^-)^q} = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f(\text{Ox})}{f(\text{Red}) f(\text{OH}^-)^q} + \\ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^q} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

При постоянных условиях анализа, аналогично предыдущему, справедливо уравнение (5.19) для значения $E^{\circ'}$, представленного с учетом, что $[\text{OH}^-] = K(\text{H}_2\text{O})/[\text{H}^+]$:

$$E^{\circ'} = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f(\text{Ox})}{f(\text{Red}) f(\text{OH}^-)^q} - \frac{0,059}{z} q \text{ pH} + 0,826 \frac{q}{z} \quad (5.21)$$

Пример 5.13. Вычислить значение реального стандартного потенциала при pH = 1 и pH = 6 ($f = 0,1$) для редоксперехода:



Решение. В таблицах находим значение коэффициента активности однозарядного иона $f_1 = 0,76$ для указанной ионной силы раствора и $E^{\circ} = 1,45$ В для рассматриваемой редокспары. Согласно (5.20) имеем:

$$E^{\circ'} = 1,45 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,76 \cdot 0,76^6}{0,76} - 0,059 \frac{6}{6} \text{ pH} = \\ = 1,45 - 0,01 - 0,059 \text{ pH} = 1,44 - 0,059 \text{ pH}$$

При pH = 1 $E^{\circ'} = 1,38$ В, а при pH = 6 $E^{\circ'} = 1,08$ В. В кислой среде окислительная способность бромата существенно возрастает.

Окисленная и восстановленная формы редокспары могут вступать в реакции комплексообразования с другими ионами или молекулами L растворенных веществ. В случае образования одноядерных комплексов существуют следующие формы в рас-

творе $Ox, OxL, OxL_2, \dots, OxL_N$; $Red, RedL, RedL_2, \dots, RedL_M$. (Заряды для простоты опущены.)

Мольные доли незакомплексованных форм Ox и Red вычисляют согласно (4.28):

$$x(Ox) = [Ox]/c(Ox) = \left(1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [L]^i\right)^{-1} \quad (5.22)$$

$$x(Red) = [Red]/c(Red) = \left(1 + \sum_{i=1}^M \beta_i [L]^i\right)^{-1} \quad (5.23)$$

Подставляя $[Ox] = c(Ox)x(Ox)$ и $[Red] = c(Red)x(Red)$ в уравнение (5.19), с учетом конкурирующих процессов комплексообразования получаем:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{c(Ox)}{c(Red)} \quad (5.24)$$

где

$$E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f(Ox)}{f(Red)} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{x(Ox)}{x(Red)} \quad (5.25)$$

Если редокспара представляет ионы одного и того же металла, например Fe^{3+}/Fe^{2+} , то обычно окисленная форма образует более устойчивые комплексы. При этом $x(Ox) < x(Red)$ и реальный стандартный потенциал меньше термодинамического значения. При подобном комплексообразовании окислительная способность пары уменьшается.

Пример 5.14. Рассчитать влияние комплексообразования в 1 М растворе сульфат-ионов на окислительную способность редокспары Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Решение. Ионную силу не учитываем по условию задачи. Для указанной редокспары находим $E^\circ = 0,77$ В; для сульфатных комплексов с ионами Fe^{3+} $\lg \beta_1 = 4,04$, $\lg \beta_2 = 5,38$, а для ионов Fe^{2+} $\lg \beta_1 = 2,30$.

$$x(Fe^{3+}) = (1 + 10^{4,04} \cdot 1 + 10^{5,38} \cdot 1^2)^{-1} = (2,3 \cdot 10^5)^{-1}$$

$$x(Fe^{2+}) = (1 + 10^{2,30} \cdot 1)^{-1} = (2,0 \cdot 10^2)^{-1}$$

$$E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{2,0 \cdot 10^2}{2,3 \cdot 10^5} = 0,77 - 0,22 = 0,55 \text{ В}$$

Комплексообразование уменьшает окислительную способность пары на 0,22 В.

Пример 5.15. Вычислить значение реального стандартного потенциала редокспары Ag^+/Ag в 0,1 М растворе аммиака и оценить влияние комплексообразования.

Решение. Для аммиачных комплексов серебра $\lg \beta_1^\circ = 3,32$; $\lg \beta_2^\circ = 7,23$; $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80$ В.

$$x(Ag^+) = (1 + 10^{3,32} \cdot 0,1 + 10^{7,23} \cdot 0,1^2)^{-1} = 10^{-5,24}$$

$$E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg 10^{-5,24} = 0,80 - 0,31 = 0,49 \text{ В}$$

Окислительная способность ионов серебра заметно уменьшена в результате комплексообразования.

456. Дать качественную оценку влияния ионной силы раствора на окислительную способность следующих редокспар: а) Ag^+/Ag ; б) Br_2/Br^- ; в) $\text{ClO}_4^-/\text{H}^+/\text{Cl}^-$; г) $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$; д) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; е) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

457*. Вычислить изменение реального стандартного потенциала редокспар, указанных в предыдущей задаче, при изменении ионной силы раствора от 0 до 0,1.

458. Охарактеризовать качественно, как изменится реальный стандартный потенциал при подкислении растворов, содержащих редокспары: а) $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-$, OH^- ; б) $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$; в) $\text{ClO}_3^-/\text{H}^+/\text{Cl}^-$; г) $\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$; д) $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$, OH^- ; е) $\text{O}_2/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$.

459*. Считая редокспереход обратимым и одноступенчатым, рассчитать реальный стандартный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л.

460*. Используя данные предыдущей задачи, рассчитать потенциал редокспары при указанных условиях для отношения концентраций окисленной и восстановленной форм: а) 100/1; б) 1/1 и в) 1/100.

461. Вычислить потенциал редокспары $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow$, OH^- при $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1$ моль/л и $\text{pH} = 10$.

462. Рассчитать окислительный потенциал пары $\text{PbO}_2/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$, если $\text{pH} = 0$ и $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1$ моль/л.

463. Вычислить значение реального стандартного потенциала редокспары $\text{IO}_3^-/\text{H}^+/\text{I}_2$ для ионной силы 0,1 при: а) $\text{pH} = 1$; б) $\text{pH} = 6$.

464. Пользуясь табл. 8 приложения, качественно оценить изменение окислительной способности в результате комплексообразования компонентов следующих редокспар: а) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и Al^{3+}/Al при введении в раствор фторид-ионов; б) AgCl/Ag , Cl^- в растворе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; в) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в растворе, содержащем ионы H_2PO_4^- .

465*. Вычислить значение E° для редокспары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при $\text{pH} = 3$ с учетом образования гидроксокомплексов железа.

466*. Для редокспары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ вычислить значение E° в растворе, содержащем 1 моль/л фторида натрия, при: а) $\text{pH} = 1$; б) $\text{pH} = 4$. Учесть образование фторидных комплексов железа и протонирование фторид-ионов.

467*. Вывести формулу и рассчитать реальный стандартный потенциал редокспары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ в 0,1 М растворе KI с учетом образования малорастворимого иодида меди(I).

468*. Вычислить потенциал водородного электрода при стандартных давлении водорода и температуре в 0,20 М растворе уксусной кислоты.

469. Рассчитать потенциал водородного электрода при стандартных давлении водорода и температуре в растворе, содержащем 10 г/л хлорида аммония.

470. Вычислить потенциал водородного электрода при стандартных давлении водорода и температуре в 0,10 М растворе хлористоводородной кислоты с учетом ионной силы раствора.

471*. Рассчитать рН раствора, если потенциал водородного электрода в этом растворе относительно нормального водородного электрода составляет $-0,59$ В.

Константы окислительно-восстановительных равновесий

По значениям стандартных потенциалов можно сделать предварительное заключение о возможном направлении протекания реакции. Реакция идет в направлении, где окисленная форма редокспары с большим значением E° будет окислять восстановленную форму редокспары с меньшим значением E° .

Пример 5.16. Пользуясь табл. 9 приложения, подобрать окислитель для окисления хлоридов до свободного хлора.

Решение. $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36$ В. Для окисления хлоридов до свободного хлора подходят редокспары с большим значением стандартного потенциала, например, окислители: MnO_4^- в кислой среде ($E^\circ = 1,51$ В), церий(IV) ($E^\circ = 1,74$ В), PbO_2 в кислой среде ($E^\circ = 1,46$ В) и т. д.

Полноту протекания окислительно-восстановительной реакции между компонентами двух редокспар характеризуют с помощью реальной константы равновесия (K'). Пусть один раствор содержит компоненты редокспары I



и имеет потенциал

$$E_I = E_I^\circ + \frac{0,059}{z_I} \lg \frac{[\text{Ox}_I]}{[\text{Red}_I]} \quad (5.27)$$

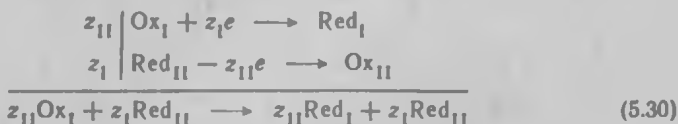
Раствор с редокспарой II



имеет потенциал

$$E_{II} = E_{II}^\circ + \frac{0,059}{z_{II}} \lg \frac{[\text{Ox}_{II}]}{[\text{Red}_{II}]} \quad (5.29)$$

Если $E_I > E_{II}$, то при сливании этих растворов будет протекать реакция, стехиометрию которой вычисляют из принципа сохранения электронной-тральности системы (число принятых электронов окисленной формой Ox_I равно числу отданных электронов восстановленной формы Red_{II}):



Преобразование Ox_I и Red_{II} в Red_I и Ox_{II} происходит до тех пор, пока потенциалы обеих редокспар не станут одинаковыми ($E_I = E_{II}$), т. е. пока не наступит равновесие:



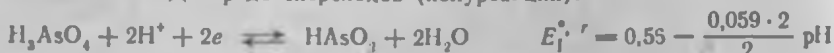
Приравняв правые части уравнений (5.27) и (5.29), после преобразований получают формулу для вычисления реальной константы равновесия:

$$\lg K' = (E_I^\circ - E_{II}^\circ) z_I z_{II} / 0,059 \quad (5.32)$$

Если $K' \gg 1$, то реакция протекает практически полностью слева направо, что возможно при $E_1^{\circ'} > E_{II}^{\circ'}$. При $K' \ll 1$ реакция протекает в обратном направлении, что соответствует случаю $E_1^{\circ'} < E_{II}^{\circ'}$. Если $E_1^{\circ'}$ мало отличается от $E_{II}^{\circ'}$, то значение K' близко к единице и не происходит полного превращения одной формы в другую.

Пример 5.17. Написать уравнение реакции между редокспарами H_2AsO_4 , $H^+/HAsO_3$ и I_2/I^- . Рассчитать реальные стандартные потенциалы редокспар и оценить полноту протекания реакции для условий, когда: а) $[I^+] = 4$ моль/л; б) $pH = 0$; в) $pH = 5$.

Решение. Для редокспереходов (полуреакций):



Значения $E_1^{\circ'} = 0,56$ В и $E_{II}^{\circ'} = 0,54$ В близки между собой. Направление и полнота протекания реакции будут зависеть от значения pH раствора, которое изменяет значение реального стандартного потенциала первой редокспары.

а) $E_1^{\circ'} = 0,56 + 0,059 \lg 4 = 0,60$ В; $\lg K' = (0,60 - 0,54) \cdot 2/0,059 = 1,90$; $K' = 79,5$. Реакция протекает относительно полно слева направо.

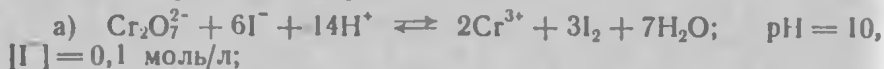
б) $E_1^{\circ'} = E_1^{\circ} = 0,56$ В; $\lg K' = (0,56 - 0,54) \cdot 2/0,059 = 0,68$; $K' = 4,8$. Реакция протекает слева направо далеко не полностью.

в) $E_1^{\circ'} = 0,56 - 0,059 \cdot 5 = 0,28$ В; $\lg K' = (0,28 - 0,54) \cdot 2/0,059 = -8,92$; $K' = 1,2 \cdot 10^{-9}$. Реакция протекает справа налево практически полностью.

Приведенные формулы справедливы только для обратимых систем. Следует иметь в виду, что расчеты для полуреакций с многоэлектронными переходами (например, MnO_4^-/Mn^{2+}) могут иметь лишь иллюстративный характер, поскольку такие реакции протекают ступенчато. При этом возникает несколько редокспар с разными потенциалами и реальное значение суммарного (смешанного) потенциала может быть измерено только экспериментально.

472. Пользуясь значениями стандартных потенциалов, представленными в табл. 9 приложения, составить уравнения реакций и определить возможное направление их протекания, если в растворе присутствуют компоненты редокспар: а) $Cr_2O_7^{2-}$, H^+/Cr^{3+} и Fe^{3+}/Fe^{2+} ; б) $S_2O_8^{2-}/S_2O_3^{2-}$ и I_2/I^- ; в) BrO_3^- , H^+/Br^- и Br_2/Br^- .

473. Вычислив значение константы равновесия, оценить направление и полноту протекания реакции с учетом указанных постоянных условий их проведения:



- в) $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{pH} = 1,0$;
 г) $2\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{pH} = 6,5$;
 д) $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2$;
 е) $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{pH} = 1,6$.

5.5.6. Кривые титрования. Выбор редоксиндикатора

Расчет кривых титрования проводят для нахождения скачка титрования при выборе редоксиндикатора и для сравнительной характеристики методов титрования.

Пусть в реакции участвуют компоненты редокспар (5.26) и (5.28), а реакция между ними описывается уравнением (5.30).

Рассмотрим случай титрования восстановителя, когда Ox_I является реагентом (титрантом), а Red_{II} — титруемым веществом.

В состоянии равновесия (5.31) $E_I = E_{II}$ и, следовательно, правые части уравнений (5.27) и (5.29) также равны между собой:

$$E_I^{\circ'} + \frac{0,059}{z_I} \lg \frac{[\text{Ox}_I]}{[\text{Red}_I]} = E_{II}^{\circ'} + \frac{0,059}{z_{II}} \lg \frac{[\text{Ox}_{II}]}{[\text{Red}_{II}]} \quad (5.33)$$

Таким образом, для вычисления потенциала в любой момент титрования расчет будет одинаково справедлив при использовании концентраций компонентов редокспары реагента (I) или титруемого вещества (II). Однако всегда удобно вести расчет по уравнению той редокспары, компоненты которой находятся в избытке в данный момент титрования и концентрации которых легко вычисляются.

Поэтому до точки эквивалентности следует применять уравнение (5.29), поскольку титруемое вещество Red_{II} еще не прореагировало полностью и нетрудно вычислить отношение $[\text{Ox}_{II}]/[\text{Red}_{II}]$. После точки эквивалентности нужно использовать уравнение (5.27), так как в избытке находится реагент Ox_I , что позволяет вычислить отношение $[\text{Ox}_I]/[\text{Red}_I]$.

Скачок титрования — это изменение потенциала редоксисистемы в пределах допустимой погрешности измерения количества определяемого вещества. Погрешность принято определять в процентах по отношению к исходному количеству титруемого вещества $n^0(\text{Red}_{II})$. Поэтому кривые титрования удобно строить в координатах $E - \tau$, где τ — степень оттитрованности:

$$\tau = \{z_I n(\text{Ox}_I)/[z_I n^0(\text{Red}_{II})]\} \cdot 100 \quad (5.34)$$

Допустимую погрешность титрования принимают обычно равной $\pm 0,1\%$ или $\pm 1\%$ от исходного количества $n^0(\text{Red}_{II})$.

что соответствует скачку титрования в пределах $\tau = (99,9 \div 100,1) \%$ или $\tau = (99 \div 101) \%$.

Отношение концентраций веществ пропорционально отношению их мольных долей. Поэтому выражения $[Ox_{II}]/[Red_{II}]$ и $[Ox_I]/[Red_I]$ в уравнениях (5.29) и (5.27) могут быть заменены соответственно на $\tau/(100 - \tau)$ и $(\tau - 100)/100$. Итак, потенциал системы в ходе титрования вычисляют по следующим уравнениям.

При титровании восстановителя Red_{II} реагентом Ox_I до точки эквивалентности

$$E = E_{II}^{\circ'} + \frac{0,059}{z_{II}} \lg \frac{\tau}{100 - \tau} \quad (5.35)$$

после точки эквивалентности:

$$E = E_I^{\circ'} + \frac{0,059}{z_I} \lg \frac{\tau - 100}{100} \quad (5.36)$$

При титровании окислителя Ox_{II} реагентом Red_I до точки эквивалентности

$$E = E_{II}^{\circ'} + \frac{0,059}{z_{II}} \lg \frac{100 - \tau}{\tau} \quad (5.37)$$

после точки эквивалентности:

$$E = E_I^{\circ'} + \frac{0,059}{z_I} \lg \frac{100}{\tau - 100} \quad (5.38)$$

Для расчета потенциала в точке эквивалентности, преобразуя уравнение (5.33), получают:

$$E_{т.э.} = (z_I E_I^{\circ'} + z_{II} E_{II}^{\circ'}) / (z_I + z_{II}) \quad (5.39)$$

Концентрация титруемого раствора не влияет на кривую титрования, если число частиц окисленной и восстановленной форм одинаково. Изменение числа частиц, например для пары $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$, необходимо учитывать в формулах (5.35) — (5.38).

Таким образом, значение скачка титрования зависит от разности реальных стандартных потенциалов взаимодействующих редокспар. Изображая кривые титрования, нужно учесть, что, например, в соответствии с уравнениями (5.35), (5.36) $E = E_{II}^{\circ'}$ при $\tau = 50\%$ и $E = E_I^{\circ'}$ при $\tau = 200\%$, а потенциал исходного титруемого раствора не рассчитывают, поскольку известна концентрация лишь одной формы редокспары.

Пример 5.18. Для случая титрования раствора $Fe(III)$ раствором $Sn(II)$ рассчитать скачок при допустимой погрешности определения: а) $\pm 0,1\%$; б) $\pm 1\%$.

Решение. В табл. 9 приложения находим для пары Fe^{3+}/Fe^{2+} $E^{\circ'} = 0,77$ В и для пары Sn^{4+}/Sn^{2+} $E^{\circ'} = 0,15$ В.



Для расчета скачка титрования окислителя Fe^{3+} восстановителем Sn^{2+} применим уравнения (5.37) и (5.38).

$$\begin{aligned} \text{а) } E_{99,9\%} &= 0,77 + 0,059 \lg [(100,0 - 99,9)/99,9] = 0,77 - 0,18 = 0,59 \text{ В} \\ E_{100,1\%} &= 0,15 + (0,059/2) \lg [100/(100,1 - 100,0)] = 0,15 + 0,09 = 0,24 \text{ В} \\ \Delta E_{\pm 0,1\%} &= 0,59 - 0,24 = 0,35 \text{ В} \\ \text{б) } E_{99\%} &= 0,77 + 0,059 \lg [(100 - 99)/99] = 0,77 - 0,12 = 0,65 \text{ В} \\ E_{101\%} &= 0,15 + (0,059/2) \lg [100/(101 - 100)] = 0,15 + 0,06 = 0,21 \text{ В} \\ \Delta E_{\pm 1\%} &= 0,65 - 0,21 = 0,44 \text{ В} \end{aligned}$$

Пример 5.19. Выше какой минимальной разности реальных стандартных потенциалов будет наблюдаться скачок титрования, если допустимая погрешность анализа: а) $\pm 0,1\%$ и б) $\pm 1\%$? Применить рассуждения для случая $z_1 = z_{II} = 1$ и к предыдущему примеру.

Решение. а. Из уравнений (5.35) и (5.36) следует, что скачок титрования для погрешности $\pm 0,1\%$ начинается при

$$E_{99,9\%} = E_{II}^{\circ'} + (0,059/z_2) \lg [99,9/(100,0 - 99,9)] = E_{II}^{\circ'} + 0,18/z_{II}$$

и заканчивается при

$$E_{100,1\%} = E_I^{\circ'} + (0,059/z_I) \lg [(100,1 - 100,0)/100] = E_I^{\circ'} - 0,18/z_I$$

$$\Delta E_{\pm 0,1\%} = \Delta E^{\circ'} + 0,18/z_I + 0,18/z_{II} \quad (5.40)$$

или $\Delta E^{\circ'} \geq 0,18(z_I + z_{II})/(z_I z_{II})$.

Для случая, когда $z_1 = z_{II} = 1$ необходимо $\Delta E^{\circ'} \geq 0,36$ В. В предыдущем примере $\Delta E^{\circ'} = 0,77 - 0,15 = 0,62 > 0,18(2 + 1)/2 = 0,27$ В, и следовательно, $\Delta E_{\pm 0,1\%} = 0,62 - 0,27 = 0,35$ В.

б) Аналогично скачок титрования для погрешности $\pm 1\%$

$$\Delta E_{\pm 1\%} = \Delta E^{\circ'} + 0,12/z_I + 0,12/z_{II} \quad (5.41)$$

необходимо $\Delta E^{\circ'} \geq 0,12/z_I + 0,12/z_{II}$. При $z_1 = z_{II} = 1$ должно быть $\Delta E^{\circ'} \geq 0,24$ В. В предыдущем примере $\Delta E^{\circ'} = 0,62 > 0,12(2 + 1)/2 = 0,18$ В, а $\Delta E_{\pm 1\%} = 0,62 - 0,18 = 0,44$ В.

При использовании обратимого редоксиндикатора глаз человека видит изменение его цвета в интервале отношения концентраций форм индикатора $10/1 > [\text{Ind}_{\text{Ox}}]/[\text{Ind}_{\text{Red}}] > 1/10$, что соответствует границам интервала перехода индикатора:

$$E = E^{\circ'}(\text{Ind}) \pm 0,059/z \quad (5.42)$$

Интервал перехода выбираемого индикатора должен находиться внутри скачка титрования. Значения реальных стандартных потенциалов некоторых редоксиндикаторов представлены в табл. 13 приложения.

Пример 5.20. Рассчитать скачок для погрешности $\pm 1\%$ при титровании $0,10\text{ M}$ раствора Fe^{3+} $0,10\text{ n.}$ раствором дихромата при $\text{pH} = 1$ (без учета исходных концентраций и стехиометрии реакции и с их учетом). Выбрать индикатор.

Решение. Потенциал начала скачка титрования в первом приближении рассчитаем по формуле (5.35)

$$E_{99\%} = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \lg [99/(100 - 99)] = 0,77 + 2 \cdot 0,06 = 0,89 \text{ В}$$

потенциал конца скачка титрования — по формуле (5.36):

$$E_{101\%} = E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) - 0,059 \cdot 14 \cdot 1/6 + (0,059/6) \lg [(101 - 100)/100] = \\ = 1,33 - 0,14 - 0,02 = 1,17 \text{ В}$$

С учетом исходных концентраций, разбавления и стехиометрии реакции последний член выражения будет иметь значение:

$$\frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 0,01 \lg \frac{[(101 - 100)/100] [0,1/(6 \cdot 2)]}{[(100/100) 0,1/(3 \cdot 2)]^2} = -0,005 \text{ В}$$

и $E_{101\%} = 1,19 \text{ В}$

Таким образом, учет указанных факторов мало влияет на результаты расчетов.

Из индикаторов, представленных в табл. 13 приложения, выбираем фенилантраниловую кислоту ($E^{\circ} = 1,08 \text{ В}$).

474*. Рассчитать потенциал в точке эквивалентности и скачок $\pm 1\%$ при титровании раствора соли железа(II) раствором церия(IV): а) в хлорнокислой среде; б) в 1 M растворе серной кислоты. Учесть комплексообразование и выбрать индикатор. Дать качественную оценку влияния среды на условия титрования.

475. Вычислить потенциал в точке эквивалентности при титровании раствора FeSO_4 раствором KMnO_4 : а) при $\text{pH} = 3$; б) при $\text{pH} = 1$.

476*. В присутствии $0,10\text{ моль/л}$ HClO_4 раствором церия(IV) титруют раствор Ti(I) до Ti(III) . Вычислить скачок титрования для погрешности $\pm 0,1\%$ и потенциал в точке эквивалентности: а) без учета образования гидроксокомплексов; б) с его учетом. Ионную силу раствора не учитывать.

477. Можно ли провести титрование раствора железа(III) стандартным раствором хрома(II) с погрешностью, не превышающей $\pm 0,1\%$?

478. Рассчитать потенциал в точке эквивалентности в ходе титрования стандартным раствором KMnO_4 при $\text{pH} = 1$: а) раствора H_2O_2 ; б) раствора меди(I).

479*. Вычислить соотношение молярных концентраций ионов железа(III) и (II), если титрование раствором дихромата при $\text{pH} = 0,5$ проводили с индикатором: а) фенилантраниловая кислота; б) дифениламин. Оценить ошибку титрования, вызванную несовпадением точки конца титрования и точки эквивалентности.

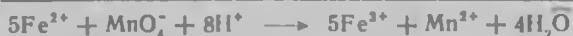
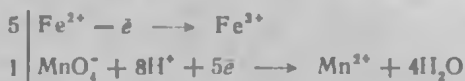
Отвсты и решения

1. 0,1711 моль Na, Cl и NaCl.

$$n(\text{Cl}) = n(\text{Na}) = n(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl})/M(\text{NaCl}) = 10,00/58,45 = 0,1711 \text{ моль.}$$

Проверка: $g/(g/\text{моль}) = \text{моль}$.

2. $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль KMnO_4 ; $6,6 \cdot 10^{-3}$ моль $1/5 \text{KMnO}_4$; 0,21 г KMnO_4 .



$$n(\text{FeSO}_4)/n(\text{KMnO}_4) = 5/1, \quad n(\text{FeSO}_4)/n(1/5 \text{KMnO}_4) = 1/1; \quad n(1/5 \text{KMnO}_4) = 5n(\text{KMnO}_4) = n(\text{FeSO}_4) = 1,0/M(\text{FeSO}_4) = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$n(\text{KMnO}_4) = 6,6 \cdot 10^{-3}/5 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-3} M(\text{KMnO}_4) = 6,6 \cdot 10^{-3} M(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,21 \text{ г.}$$

3. 275 г.

$$n_{\text{ТВ}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{р}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4); \quad m_{\text{нав}}/M(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= [10 \cdot 1,09 \cdot 10/M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)] \cdot 1,0; \quad m_{\text{нав}} = 275 \text{ г.}$$

Проверка: $g/(g/\text{моль}) = (\text{моль/л}) \cdot \text{л}$.

4. 360 г.

5. 38 %.

6. 17,03 моль/л.

7. а) 240 г; б) 43,5 г.

8. До 860 мл; 160 мл воды.

9. 4,7 мл.

$$n_{1,30}(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) + n_{0,16\text{н}}(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = n_{0,20\text{н}}(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4); \quad [39,2 \cdot 1,30 \times$$

$$\times 10/M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)] V_x + 0,16 \cdot 1200 = 0,20 (1200 + V_x); \quad V_x = 4,7 \text{ мл.}$$

10. 273 мл кислоты и 779 мл воды.

$$\text{Количества (а также масса) серной кислоты в исходном и разбавленном}$$

$$\text{растворах одинаковы: } n_{\text{р}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{\text{р}}(\text{H}_2\text{SO}_4); \quad [95,7 \cdot 1,835 \cdot 10/M(\text{H}_2\text{SO}_4)] V_x =$$

$$= [1,28 \cdot 37,4 \cdot 10/M(\text{H}_2\text{SO}_4)] \cdot 1000; \quad V_x = 273 \text{ мл.}$$

Объем добавленной воды при этом превысит значение $1000 - 273 = 727$ мл, поскольку часть воды ассоциируется ионами кислоты при ее разбавлении, а плотность раствора изменяется («сжатие» раствора)). Необходимо добавить воды: $1000 \cdot 1,28 - 273 \cdot 1,835 = 779$ г или 779 мл. Таким образом, «сжатие» воды составляет $779 - 727 = 52$ мл.

11. 157 мл.

$n_{\text{р}}(\text{H}_2\text{SO}_4) + n_{\text{р}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{\text{р}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$. Раскрывая выражение, сократим общий множитель $10/M(\text{H}_2\text{SO}_4)$. Тогда $95,6 \cdot 1,84 V_x + 40 \cdot 1,307 \cdot 1,00 = 50 \times$
 $\times 1,40(1,00 + V_x)$. Выражение общего объема после сливания растворов $(1,00 + V_x)$ не учитывает изменения объема вследствие изменения плотности раствора (ионы кислоты концентрированного раствора ассоциируют часть воды при разбавлении и диссоциации). Расчет дает приближенный результат: 0,167 л или 167 мл. С учетом этого влияния суммарный объем вместо $(1,00 + V_x)$ составит $(V_x \cdot 1,84 + 1,00 \cdot 1,307)/1,40$, что даст более точный результат: 157 мл.

12. а) 450 мл; б) 270 мл.

13.

	а	б	в	г	д
Число значащих цифр	4	3	3	2	4
Абсолютная недостоверность	0,01 г/моль	0,01 %	0,0001 г	0,1	10 Кл
Относительная недостоверность, %	0,03	0,5	1	4	$\pm 0,01$

14. а) четыре; б) две.

15. $\bar{x} = 25,36$ мл, $n = 5$, $S_n = 0,016$, $P = 0,95$, $t_{0,95; 5} = 3$; $25,36 \pm 0,3$.

16. 9,4678 г.

17. Номинальная масса гирьки, г 1 2 2° 5
Поправка, мг -0,5 +0,3 -0,1 +0,1

18. Номинальная масса колец, мг
200 100 50 (50+20+10+10) (20+10+10)

Поправка, мг 0,4 0,2 0,3 0,5 0,2

19. Разность результатов вызвана неравноплечью коромысла весов. Действительная масса составляет: $(9,4625 + 9,4613)/2 = 9,4619$ г.

20. 0,6 мг.

Принимая плотность воздуха равной $0,0012$ г/см³, вычислим массу воздуха, заключенного в бюксе при 20°C ($30 \cdot 0,0012 = 0,0360$ г) и при 25°C [$0,0360(273 + 20)/(273 + 25) = 0,0354$ г]. Таким образом, погрешность измерения массы бюкса, вызванная преждевременным его закрытием, составит $0,0360 - 0,0354 = 0,0006$ г или 0,6 мг.

21. 14,9989 г.

22. $m(\text{Al}) = 0,094$ г; $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,18$ г.

$3\text{BaO} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ba}$; $2n(\text{BaO}) = 3n(\text{Al})$; $m(\text{Al}) =$
 $= m(\text{BaO})2M(\text{Al})/[3M(\text{BaO})] = 0,094$ г. Аналогично $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = m(\text{BaO}) \cdot$
 $\cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3)/[3M(\text{BaO})] = 0,18$ г.

23. 0,31 г.

$n(\text{Cl}) = n(\text{AgCl})$; $50m_{\text{наб}}/[100M(\text{Cl})] = 0,5/M(\text{AgCl})$; $m_{\text{наб}} = 0,31$ г.

24. 0,39 г.

$n(\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = n(1/2\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$; $[(100 - 20)/100]m_{\text{наб}}/M(\text{MgCl}_2 \cdot$
 $\cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,12/M(1/2\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$; $m_{\text{наб}} = 0,39$ г.

25. 0,15 г.

$n(\text{MgSO}_4) + n(\text{CoSO}_4) = n(\text{BaSO}_4)$; $(40/100)m_{\text{наб}}/M(\text{MgSO}_4) +$
 $+ (60/100)m_{\text{наб}}/M(\text{CoSO}_4) = 0,25/M(\text{BaSO}_4)$; $m_{\text{наб}} = 0,15$ г.

26. $3\text{BaO} + \text{Si} \rightarrow \text{BaSiO}_3 + 2\text{Ba}$. а) $m(\text{Ba}) = 0,78$ г;

б) $m(\text{BaSiO}_3) = 0,61$ г.

27. 0,069 г.

28. 3,0 г.

29. 31 мл.

$$n(\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4) = n(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4) + n(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4); [2 \cdot 1 \cdot 10/M(\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)]V_x = \\ = 0,12 \cdot 10^3/M(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4) + 0,03 \cdot 10^3/M(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4); V_x = 31 \text{ мл.}$$

30. 0,81 г.

31. 21 мл.

32. 27 мл.

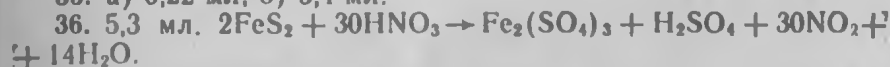
$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{CaCO}_3); 1,0V(\text{H}_2\text{SO}_4) = (90/100) \cdot 3,0/M(\text{CaCO}_3); V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \\ = 0,027 \text{ л или } 27 \text{ мл.}$$

33. 2,5 мл.

34. а) 11 мл; б) 23 мл; в) 15 мл; г) 12 мл.

$$n(\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = n(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_3)_6); 0,60/[M(\text{KCl}) + \\ + M(\text{MgSO}_4) + 6M(\text{H}_2\text{O})] = [4,0 \cdot 1,0 \cdot 10/M(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_3)_6)]V_x; V_x = \\ = 0,00108 \text{ л или } 11 \text{ мл.}$$

35. а) 0,22 мл; б) 5,4 мл.



37. 0,1369 г.

38. а) 0,1470 г; 0,0595 г; б) 0,1387 г.

39. а) 0,1167 г; б) 0,1845 г; в) 0,0678 г.



$$\text{а) } n(\text{SO}_4) = n(\text{BaSO}_4); m(\text{SO}_4)/M(\text{SO}_4) = 0,2836/M(\text{BaSO}_4); m(\text{SO}_4) = \\ = 0,2836M(\text{SO}_4)/M(\text{BaSO}_4) = 0,1167 \text{ г.}$$

$$n(\text{SO}_4) = n(\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3); m(\text{SO}_4) = 0,0970M(\text{SO}_4)/M(\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,1167 \text{ г.}$$

$$\text{б) } m(\text{FeSO}_4) = 0,2836M(\text{FeSO}_4)/M(\text{BaSO}_4) = \\ = 0,0970 \cdot 2M(\text{FeSO}_4)/M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,1167M(\text{FeSO}_4)/M(\text{SO}_4); m(\text{FeSO}_4) = \\ = 0,1845 \text{ г.}$$

$$\text{в) } m(\text{Fe}) = 0,2836M(\text{Fe})/M(\text{BaSO}_4) = 0,0970 \cdot 2M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \\ = 0,1167M(\text{Fe})/M(\text{SO}_4) = 0,1845M(\text{Fe})/M(\text{FeSO}_4); m(\text{Fe}) = 0,0678 \text{ г.}$$

40. 0,0864 г.

$$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}; n(\text{Si}) = n(\text{SiO}_2); m(\text{Si}) = \\ = 0,1848M(\text{Si})/M(\text{SiO}_2) = 0,0864 \text{ г.}$$

41. 0,0330 г Al; 0,0957 г Mg; 0,0357 г Pb.

42. а) 5,916 г/л; б) не менее 0,043 г.

43. 31,35 %.

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = (0,6213 - 0,5103)2M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)/[3M(\text{Sn})] = 0,07678 \text{ г;} \\ \varphi(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 0,07678 \cdot 100/0,2448 = 31,35 \text{ \%}$$

44. 0,1506 г.

45. 0,2893 г.

46. 0,7823 г.

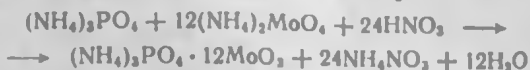
47. 0,2854 г.

48. 0,1940 г оксихинолина; 9,7 мл раствора.

49. 0,0431 г.

50. 0,5117 г H_2PtCl_6 ; 0,6069 г K_2PtCl_6 .
51. а) 0,1175 г; б) 0,0459 г; в) 0,0716 г; г) 39,06 % KCl
и 60,94 % NaCl .
52. 0,2045 г.
53. 0,1216 г.
54. 4,480 г/л.
55. 0,27 г PbO ; 0,29 г PbO_2 ; 0,55 г PbWO_4 .
56. 4,480 г/л.
57. 0,0330 г.
58. 42,53 % олова; 56,09 % свинца.
59. 0,1916 г NiSO_4 и 0,5260 г $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.
60. 0,1791 г марганца и 0,1273 г железа.
61. 0,4134 г.
62. 0,1985 г.
63. 0,0323 г фосфора и 0,0534 г никеля.
64. 0,3330 г силиката.
65. а) 0,1379 г; б) 0,1780 г; в) 0,2182 г; г) 0,2183 г;
д) 0,2885 г.
66. 0,2604 г.
67. а) 0,1203 г; б) 13,2 мл.
68. 40,25 %.
69. 4,34 % кремния и 95,62 % железа.
70. 36,06 % CaCO_3 и 14,44 % Ca .
71. 26,86 %.
72. 28,42 % Ca и 7,27 % Mg .
73. 49,62 %.
74. 99,32 %.
75. 97,04 % серебра и 2,96 % никеля.
76. 94,60 % алюминия, 0,40 % магния, 0,50 % марганца,
4,50 % меди.
77. 91,00 % магния, 5,70 % алюминия, 2,3 % цинка.
78. Масса навески 0,2000 г. Массовые доли: 7 % сурьмы;
83,00 % олова; 6,00 % меди; 3,00 % свинца; 1,00 % цинка.
79. 68,00 % меди и 30,00 % цинка. $68,00 + 30,00 + 2,00 =$
 $= 100,00$ %.
80. 3,50 %.
81. Влажность — 8,29 %, потери при прокаливании сухой гли-
ны — 3,37 %.
82. 69,68 %.
83. 2,00 %.
84. 5,0 %.
85. 0,1342 г свинца.
86. 0,1414 г Ca ; 0,0729 г P ; 0,1505 г O .
87. 0,1017 г.
88. 0,1545 г Na_2S ; 0,0635 г S .
89. 0,2480 г карналлита; 0,0349 г K и 0,0217 г Mg .
90. 0,0597 г.
91. 0,1039 г.
92. 0,1199 г.

93. а) 0,5059 г; б) 0,7828 г; в) 0,0712 г; г) 0,1776 г.
 94. а) 0,746 г; б) 0,0421 г.
 95. 0,0687 г.
 96. 0,1616 г.
 97. 0,5414 г ZnNH_4PO_4 ; 0,1123 г PbMoO_4 ; 0,080 г CuS .
 98. 0,1610 г Na_2SO_4 ; 0,2645 г BaSO_4 .
 99. 0,0307 г $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и 0,3559 г MoO_3 .



100. а) 0,0418 г; б) 0,1372 г; в) 0,0312 г.
 101. а) 0,0032 г; б) 0,0043 г; в) 0,0229 г.
 102. а) 0,0300 г; б) 0,0374 г; в) 0,0448 г; г) 0,1402 г;
 д) 0,2293 г.
 103. 22,57 % Al_2O_3 ; 20,78 % Fe_2O_3 ; 9,60 % CaO ; 5,47 % MgO ;
 39,07 % SiO_2 ; потери при прокаливании 2,50 %.
 104. 22,76 % CaO ; 8,10 % MgO .
 105. 3,27 % K_2O и 7,58 % Na_2O .
 106. а) CaO — 36,00 % б) CaO — 25,90 %
 Al_2O_3 — 21,87 % MgO — 18,01 %
 P_2O_5 — 30,45 % SiO_2 — 55,19 %
 H_2O — 11,58 %

 100,00 % 100,00 %
 100,00 %
 в) CaO — 37,35 %
 Al_2O_3 — 22,63 %
 SiO_2 — 40,02 %

 100,00 %
 107. 22,68 %.
 108. 4,48 %.
 109. 19,13 % — во влажном и 21,82 % — в сухом суперфос-
 фате.
 110. 88,58 % — во влажной и 92,53 % — в сухой навеске.
 111. 0,4039 г.
 112. 16,41 и 18,11 %.
 113. Fe_2O_3 — 19,74; Al_2O_3 — 23,85; SiO_2 — 53,27; CaO — 1,22;
 MgO — 0,56; п.п.п. — 1,36. Итого: 100,00 %.
 114. 44,05 % SiO_2 ; 19,68 % CaO и 5,28 % MgO .
 115. 17,69 % MgO ; 66,82 % CaO ; 14,39 % SiO_2 и 1,10 % CO_2 .
 $\omega(\text{MgCO}_3) = 10,23\text{M}(\text{MgCO}_3)/\text{M}(\text{MgO}) = 21,39\%$; $\omega(\text{CaCO}_3) = 90,35 -$
 $- \omega(\text{MgCO}_3) = 68,96\%$; $\omega(\text{CaO}) = 68,96\text{M}(\text{CaO})/\text{M}(\text{CaCO}_3) = 38,63\%$. Массовая
 доля сухого вещества: $\omega_{\text{сух}} = 100 - 1,33 = 98,67\%$. $\omega(\text{MgO}) + \omega(\text{CaO}) +$
 $+ \omega(\text{SiO}_2) = 57,18\%$. При прокаливании сухой навески массовые доли ком-
 понентов увеличатся в $98,67/57,18 = 1,726$ раз и составят: MgO — 17,69;
 CaO — 66,82; SiO_2 — 14,39; CO_2 — 1,10. Итого: 100,00 %.
 116. 26,83 % Cr_2O_3 ; 16,65 % K_2O и 56,52 % SO_3 .
 117. а. Сухой образец не соответствует условиям приемки
 по массовой доле (%) горючих летучих продуктов: г. л. п. —
 24,42; золы — 13,23; кокса — 62,35. Итого: 100,00.

6. При максимальной влажности уголь соответствует условиям приемки: г. л. п. — 22,95; золы — 12,43; кокс — 58,62; влага — 6,00. Итого: 100,00.

118. Содержание эквивалентов (ммоль/л):

$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ — 203,6	Cl^- — 106,1
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$ — 110,1	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ — 208,0
Na^+ — 90,0	HCO_3^- — 103,6
K^+ — 15,0	
418,7	417,7

Погрешность анализа (правильность) 0,12 %.

119. а) катионов — 2,86 ммоль/л; анионов — 2,95 ммоль/л;
б) 1,5 %.

120. 20,7 мг/л.

Сумма нормальных концентраций катионов и анионов:

$$c(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) + c(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) = 61,1/M(\frac{1}{2}\text{Ca}) + 13,7/M(\frac{1}{2}\text{Mg}) = 4,2 \text{ ммоль/л}$$

$$c(\text{HCO}_3^-) + c(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) = 219,6/M(\text{HCO}_3) + 46,5/M(\frac{1}{2}\text{SO}_4) + 17,9/M(\text{Cl}) = 5,1 \text{ ммоль/л}$$

Массовая концентрация натрия: $T(\text{Na}) = (5,1 - 4,2)M(\text{Na}) = 20,7 \text{ (мг/л)}$.

121. Разность между суммой эквивалентов анионов и катионов составляет 9,3 % ввиду неполного анализа. Необходимо определить содержание дигидрофосфат-ионов.

122. 4,59 %.

123. $x(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 69,04 \%$; $x(\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 30,96 \%$.

Изменение состава полученных в ходе анализа смесей определяется потерей CO_2 при разложении CaCO_3 :

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (753,9 - 473,1)/M(\text{CO}_2) = 6,380 \text{ ммоль.}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 6,380M(\text{CaCO}_3) = 638,6 \text{ мг; } m(\text{MgO}) = 753,9 - 638,6 = 115,3 \text{ мг.}$$

$$n(\text{MgO}) = n(\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 115,3/M(\text{MgO}) = 2,861 \text{ ммоль.}$$

$$n(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + n(\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 6,380 + 2,861 = 9,241 \text{ ммоль.}$$

$$x(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 100 \cdot 6,380/9,241 = 69,04 \%$$

$$x(\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 100 \cdot 2,861/9,241 = 30,96 \%$$

124. 33,40 % K_2O и 35,64 % Na_2O .

125. 80,96 % AgBr и 19,04 % AgI .

В исходной навеске $\omega(\text{AgBr}) + \omega(\text{AgI}) = 100,0 \%$.

$$\omega(\text{AgBr})M(\text{Ag})/M(\text{AgBr}) + \omega(\text{AgI})M(\text{Ag})/M(\text{AgI}) = 55,25 \%$$

$$\omega(\text{AgBr}) = 80,96 \%; \omega(\text{AgI}) = 19,04 \%$$

126. $n(\text{H})/n(\text{C}) = 3/1 = 6/2$; $n(\text{H})/n(\text{O}) = 6/1$; $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 563,3/M(\text{CO}_2) = 12,80 \text{ ммоль.}$$

$$n(\text{H}) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) = 345,9/M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) = 38,40 \text{ ммоль.}$$

$$m(\text{C}) = n(\text{C})M(\text{C}) = 12,80 \cdot 12,00 = 153,6 \text{ мг.}$$

$$m(\text{H}) = 38,40M(\text{H}) = 38,7 \text{ мг.}$$

$$m(O) = 294,7 - 153,6 - 38,7 = 102,4 \text{ мг.}$$

$$n(O) = 102,4/M(O) = 6,40 \text{ ммоль.}$$

$$n(H)/n(C) = 38,40/12,80 = 3,00 = 3/1 = 6/2.$$

$$n(H)/n(O) = 38,40/6,4 = 6,00 = 6/1.$$

Таким образом, подходит формула C_2H_6O или C_2H_5OH .

$$127. C_3H_8O.$$

$$128. 1,30 \% Na_2O \text{ и } 5,13 \% K_2O.$$

$$\begin{aligned} n(NaCl) + n(KCl) &= n(Cl); \quad m(NaCl)/M(NaCl) + [0,1024 - \\ - m(NaCl)]/M(KCl) &= 0,0518/M(KCl); \quad m(NaCl) = 0,0237 \text{ г;} \quad m(KCl) = \\ = 0,1024 - m(NaCl) &= 0,0787 \text{ г.} \end{aligned}$$

$$\omega(Na_2O) = [m(NaCl)/0,9684] \cdot 100[M(Na_2O)/(2M(NaCl))] = 1,30 \%.$$

$$\omega(K_2O) = (0,0787/0,9684) \cdot 100[M(K_2O)/(2M(KCl))] = 5,13 \%.$$

$$129. 8,52 \% MgO \text{ и } 9,64 \% K_2O.$$

$$\omega(MgO) = (0,1536/0,6528) \cdot 100[2M(MgO)/M(Mg_2P_2O_7)] = 8,52 \%.$$

$$m(K_2SO_4) = 0,2825 - 0,1536 \cdot 2M(MgSO_4)/M(Mg_2P_2O_7) = 0,1164 \text{ г.}$$

$$\omega(K_2O) = (0,1164/0,6528) \cdot 100[M(K_2O)/M(K_2SO_4)] = 9,64 \%.$$

$$130. \text{ а) } 16,41 \% K_2O \text{ и } 13,83 \% Na_2O; \text{ б) } 47,42 \% KBr \text{ и } 52,58 \% NaBr.$$

$$131. 0,9554 \text{ г.}$$

$$132. 0,2824 \text{ г.}$$

$$133. 0,4008 \text{ г.}$$

$$134. 0,3940 \text{ г.}$$

$$135. CuCl.$$

$$n(Cu)/n(Cl) = x(Cu)/x(Cl) = \frac{64,19}{M(Cu)} : \frac{35,81}{M(Cl)} = 1,01/1,01 = 1/1.$$

$$136. Fe_2O_3.$$

$$137. \text{ а) } MnO_2; \text{ б) } Mn_3O_4.$$

$$138. Mg_2P_2O_7.$$

$$\begin{aligned} x(MgO)/x(P_2O_5) &= \frac{36,23}{M(MgO)} : \frac{63,77}{M(P_2O_5)} = 0,90/0,45 = 2/1; \quad 2MgO \cdot P_2O_5 = \\ = Mg_2P_2O_7. \end{aligned}$$

$$139. Fe_3O_4.$$

$$140. H_2O \cdot 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2.$$

Отношение мольных долей H_2O , CaO , Al_2O_3 и SiO_2 в веществе:

$$\frac{3,04}{M(H_2O)} : \frac{18,92}{M(CaO)} : \frac{17,23}{M(Al_2O_3)} : \frac{60,81}{M(SiO_2)} = 0,17 : 0,34 : 0,17 : 1,02 = 1 : 2 : 1 : 6$$

$$141. 2ZnO \cdot SiO_2 \text{ или } Zn_2SiO_4.$$

$$142. \text{ Соответствует.}$$

$$143. CuFeS_2.$$

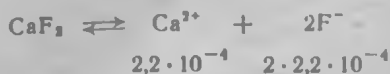
$$144. (Zn, Fe)S.$$

$$145. \text{ Не удовлетворяет.}$$

$$\begin{aligned} x(Cd)/x(S) &= \frac{77,65}{M(Cd)} : \frac{22,35}{M(S)} = 0,991, \text{ что отличается от единицы на} \\ 0,9 \% &> 0,3 \%. \end{aligned}$$

146. $4,3 \cdot 10^{-11}$.

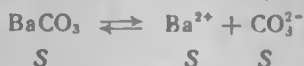
$$S = 0,017/M(\text{CaF}_2) = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$



$$K_S^*(\text{CaF}_2) = 2,2 \cdot 10^{-4} (2 \cdot 2,2 \cdot 10^{-4})^2 = 4,3 \cdot 10^{-11}.$$

147. $3,9 \cdot 10^{-3}$ г/л.

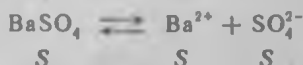
В справочных таблицах находим $K_S^0(\text{BaCO}_3) = 4,0 \cdot 10^{-10}$.



$$K_S^* = 4,0 \cdot 10^{-10} = SS; S = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$T(\text{BaCO}_3) = 2,0 \cdot 10^{-5} M(\text{BaCO}_3) = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

148. 0,03 %.



$K_S^*(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10} = SS; S = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$ Потеря массы осадка при промывании составит: $\Delta m = 1,1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,25 M(\text{BaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ г}$ или 0,6 мг.

Относительная ошибка, вызванная растворимостью осадка: $\Delta_{\text{отн}} = 0,6 \cdot 100/225,3 = 0,03 \%$.

149. а) $S(\text{BaCO}_3)/S(\text{BaSO}_4) = 8,5$; б) $S(\text{AgCl})/S(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 2,8$; в) $S(\text{PbI}_2)/S(\text{PbSO}_4) = 5$; г) $S(\text{ZnCO}_3)/S(\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3) = 5,1$.

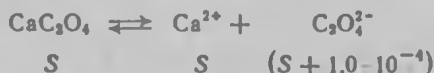
150. $2,3 \cdot 10^{-13}$.

151. $2,2 \cdot 10^{-4}$ г/л Ca; $8,0 \cdot 10^{-4}$ г/л Ce.

152. $1,1 \cdot 10^{-10}$.

153. 1,3 мг.

154. $1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.



$$K_S^*(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9} = S(S + 1,0 \cdot 10^{-4});$$

$$S = -\frac{1}{2} \cdot 10^{-4} + \sqrt{(\frac{1}{2} \cdot 10^{-4})^2 + 2,3 \cdot 10^{-9}} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

155. $3,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

156. 0,25 мг.

157. $1 \cdot 10^{-3} \%$.

158. 16 л.

159. Можно, при избыточной концентрации NH_4F более 0,23 г/л.

160. Нельзя, поскольку избыточная концентрация осадителя должна иметь нереальное значение 10 моль/л для обеспечения растворимости осадка менее 10^{-6} моль/л.

161. Осадок выпадет.

Условие образования осадка: $c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-) > K_S^*(\text{AgCl})$. Исходные концентрации при смешивании растворов уменьшаются вдвое: $c(\text{AgNO}_3) = c(\text{NaCl}) = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $5 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-4} > K_S^*(\text{AgCl})$.

162. Осадок не образуется.

163. Осадок не образуется.

164. Больше $3 \cdot 10^{-3}$ г/л.

165. Около $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

166. Первым осаждается Ba^{2+} ; образование PbSO_4 начнется при $[\text{SO}_4^{2-}] \geq 6,6 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

$c(\text{Ba}^{2+}) = 20/M(\text{Ba}) = 0,15$ моль/л; $c(\text{Pb}^{2+}) = 500/M(\text{Pb}) = 2,4$ моль/л; $K_S^*(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $K_S^*(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$. Осаждение начнется при концентрации сульфат-ионов для BaSO_4 : $1,1 \cdot 10^{-10} = 0,15[\text{SO}_4^{2-}]$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 7,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л; для PbSO_4 : $1,6 \cdot 10^{-8} = 2,4[\text{SO}_4^{2-}]$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 6,6 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

167. $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

168. Осадок образуется.

169. В 900 раз.

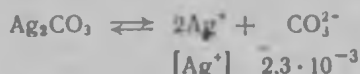
170. В 2100 раз.

171. В воде $2,2 \cdot 10^{-3}$ г/л; в 0,01 М K_2CrO_4 — $2,2 \cdot 10^{-4}$ г/л.

172. В растворе Ag_2CrO_4 $[\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что превышает $[\text{Ag}^+] = 1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л в растворе Ag_3PO_4 .

173. 2,5 мг.

В исходных растворах количества веществ составляют: $n(\text{AgNO}_3) = 82/M(\text{AgNO}_3) = 0,48$ ммоль; $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,010 \cdot 47 = 0,47$ ммоль. В результате реакции $2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$ образуется $0,48/2 = 0,24$ ммоль осадка Ag_2CO_3 , а в растворе останется $0,47 - 0,24 = 0,23$ ммоль Na_2CO_3 , и раствор будет насыщен относительно Ag_2CO_3 . Следовательно, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 0,23/(53 + 47) = 2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.



$K_S^*(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot 2,3 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-10}$; $[\text{Ag}^+] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

$m(\text{Ag}) = 2,3 \cdot 10^{-4} \cdot 108 (53 + 47) = 2,5$ мг.

174. $2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

175. а) 1,5 мг; б) не менее $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

176. а) 0,1; б) 0,3; в) 0,4; г) 0,6; д) 1,5.

177. а) $f_1 = 0,83$; $f_2 = 0,48$; $f_3 = 0,20$; б) $f_1 = 0,50$; $f_2 = 0,065$; $f_3 = 0,0021$.

178. Без учета I : $S'(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $S'(\text{BaF}_2) = 6,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. С учетом I : $S(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $S(\text{BaF}_2) = 8,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

179. $1,1 \cdot 10^{-9}$.

180. а) $3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) $1,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

181. $1,8 \cdot 10^{-6}$ г/л.

182. $6,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

183. Растворимость PbI_2 в растворе $Al(NO_3)_3$ составляет $9,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворимость в воде в 1,4 раза меньше.

Растворимость в воде $[K_S^*(PbI_2) = 1,1 \cdot 10^{-8}]$; $S' = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-8}/4} = 5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В $5,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе $Al(NO_3)_3$ ионная сила составляет: $I = (5 \cdot 3^2 + 5 \cdot 3 \cdot 1^2) \cdot 10^{-3}/2 = 0,03$. $\lg f_1 = 0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,03}/(1 + \sqrt{0,03}) = -0,073 = -1,927$; $f_1 = 0,85$; $\lg f_2 = 2^2 \lg f_1 = -0,29 = -1,71$; $f_2 = 0,51$. $S = \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-8}/(4 \cdot 0,51 \cdot 0,85^2)} = 9,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $S/S' = 1,4$.

184. Растворимость возрастает: а) в 1,3 раза; б) в 1,7 раз.

Для $I = 0,1$ в таблице находим значения коэффициентов активности: $f_1 = 0,76$ и $f_2 = 0,33$.

а) Для $AgCl$ $K_S^* = 1,8 \cdot 10^{-10}$; при $I = 0,1$ $K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}/(f_1 f_2)$. Растворимость в воде $S' = 1,8 \cdot 10^{-10} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; при $I = 0,1$ $S = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}/(0,76 \cdot 0,76)} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л. $S/S' = 1,3$.

б) Для Ag_2CO_3 : $K_S^* = 1,2 \cdot 10^{-10}$; $K_S = 1,2 \cdot 10^{-10}/(f_1^2 f_2)$; $S' = \sqrt[3]{1,2 \cdot 10^{-10}/4} = 3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $S = \sqrt[3]{(1,2 \cdot 10^{-10})(4 \cdot 0,76^2 \cdot 0,33)} = 5,4 \times 10^{-4}$ (моль/л). $S/S' = 1,7$.

185. а) $\frac{4,7 \cdot 10^{-10}}{1,8 \cdot 10^{-10}} = 2,6$; б) $\frac{6,1 \cdot 10^{-10}}{3,5 \cdot 10^{-11}} = 17$; в) $\frac{3,9 \cdot 10^{-18}}{1,3 \cdot 10^{-20}} = 300$.

Для $I = 0,5$ в таблице находим приближенные значения коэффициентов активности: $f_1 = 0,62$, $f_2 = 0,15$ и $f_3 = 0,014$.

а. Для $AgCl$: $K_S^* = 1,8 \cdot 10^{-10}$; при $I = 0,5$ $K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}/(0,62 \cdot 0,62)$; $K_S/K_S^* = 1/0,62^2 = 2,6$.

б. Для $Ag_2C_2O_4$: $K_S = K_S^*/(0,62^2 \cdot 0,15)$; $K_S/K_S^* = 1/(0,62^2 \cdot 0,15) = 17$; $K_S^* = 3,5 \cdot 10^{-11}$; $K_S = 6,1 \cdot 10^{-10}$.

в. Для Ag_3PO_4 : $K_S^* = 1,3 \cdot 10^{-20}$; $K_S = 1,3 \cdot 10^{-20}/(0,62^3 \cdot 0,014) = 3,9 \times 10^{-18}$; $K_S/K_S^* = 1/(0,62^3 \cdot 0,014) = 300$.

186. $[Cl^-] = 4,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $[C_2O_4^{2-}] = 6,1 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $[PO_4^{3-}] = 3,9 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

$[Cl^-] = K_S(AgCl)/(1,0 \cdot 10^{-3})$; $[C_2O_4^{2-}] = K_S(Ag_2C_2O_4)/(1,0 \cdot 10^{-3})^2$; $[PO_4^{3-}] = K_S(Ag_3PO_4)/(1,0 \cdot 10^{-3})^3$

187. В растворе HCl $S = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что превышает растворимость в воде в $1,8 \cdot 10^{-3}/(2,2 \cdot 10^{-4}) = 8,2$ раза.

188. Не может.

189. При $c(HCl) \geq 0,14$ моль/л.

Условие, при котором осадок не выпадает: $c(Ca^{2+})[c(F^-) + c(F^-)]^2 < K_S^*(CaF_2)$. $K_S^*(CaF_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$; $K(HF) = 6,2 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-2} [1 \cdot 10^{-2} \cdot 6,2 \times 10^{-4}/(6,2 \cdot 10^{-4} + c(HCl))]^2 < 4,0 \cdot 10^{-11}$.

Вычисление упростим, принимая $c(HCl) \gg 6,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Таким образом, $c(HCl) = 0,14$ моль/л (допущение оправданно).

190. При $c(\text{HCl}) > 2,6$ моль/л.

191. При $\text{pH} = 4,0$ $K_S(\text{PbCrO}_4) = 5,6 \cdot 10^{-10}$.

а) $2,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л; б) $5,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

192. 0,10 моль/л.

193. Можно.

В гравиметрии используют осадки с растворимостью менее 10^{-8} моль/л. Рассчитаем значение условной (реальной) константы растворимости (для H_2CrO_4 $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-1}$; $K_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$; для Ag_2CrO_4 $K_S = 1,1 \cdot 10^{-12}$):
 $x(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,6 \cdot 10^{-1} \cdot 3,2 \cdot 10^{-7} / [1,6 \cdot 10^{-1} \cdot 3,2 \cdot 10^{-7} + 1,6 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-4} + (10^{-4})^2] =$
 $= 5,0 \cdot 10^{-2}$; $K'_S = K_S / x(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,1 \cdot 10^{-12} / (5,0 \cdot 10^{-2}) = 2,2 \cdot 10^{-10}$. Таким образом: $[\text{Ag}^+] = 2S = K'_S / c(\text{CrO}_4^{2-}) = 2,2 \cdot 10^{-10} / 0,010 = 2,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $S = 2,2 \cdot 10^{-8} / 2 = 1,1 \cdot 10^{-8} < 10^{-8}$ моль/л.

194. Растворимость с учетом гидролиза ($2,2 \cdot 10^{-15}$ моль/л) на три порядка превышает растворимость, вычисленную без учета гидролиза ($2,6 \cdot 10^{-18}$ моль/л).

195. $8,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

196. $4,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\text{pH} = 9,6$.

197. $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

198. $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

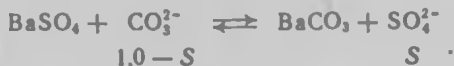
199. 0,030 мг.

$n(\text{AgNO}_3) = 0,10 \cdot 3,0 = 0,30$ ммоль; $n(\text{NaCl}) = 0,50 \cdot 20 = 10$ ммоль. Следовательно, образовалось 0,30 ммоль осадка хлорида серебра и концентрация хлорид-ионов в растворе составляет: $c(\text{Cl}^-) = (10 - 0,3) / (20 + 3) = 0,30$ моль/л. В таблицах находим логарифмы последовательных общих констант устойчивости комплексов типа AgCl_n : $\lg \beta_1 = 3,04$; $\lg \beta_2 = 5,04$; $\lg \beta_3 = 5,04$; $\lg \beta_4 = 5,30$; вычисляем мольную долю незакомплексованных ионов серебра: $x(\text{Ag}^+) = (1 + 10^{3,04} \cdot 0,3 + 10^{5,04} \cdot 0,3^2 + 10^{5,04} \cdot 0,3^3 + 10^{5,30} \cdot 0,3^4)^{-1} = (1,5 \cdot 10^4)^{-1}$. Константа растворимости для этих условий ($K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$): $K'_S = 1,8 \cdot 10^{-10} / (1,5 \cdot 10^4)^{-1} = 2,7 \cdot 10^{-6}$.

В 23 мл раствора над осадком содержится: $S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] = K'_S / c(\text{Cl}^-) = 2,7 \cdot 10^{-6} / 0,30 = 9,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л или $m(\text{AgCl}) = 9,1 \times 10^{-6} M(\text{AgCl}) \cdot 23 = 0,030$ мг.

200. 0,26 моль/л.

201. 29 мг.



$K = K'_S(\text{BaSO}_4) / K'_S(\text{BaCO}_3) = S / (1,0 - S) = 1,1 \cdot 10^{-10} / (8 \cdot 10^{-6})$. При $m, 1,0 - S = 1,0$, тогда $S = 1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $m(\text{BaSO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-2} M(\text{BaSO}_4) \times 10 = 29$ мг.

202. $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

203. Практически полное.



$K = K'_S(\text{SrSO}_4) / K'_S(\text{SrCO}_3) = S / (1 - S) = 3,2 \cdot 10^{-7} / (1,1 \cdot 10^{-10})$; $S = 2,8 \times 10^{-3}$ моль/л. Следовательно, в равновесии может перейти в SrCO_3 .

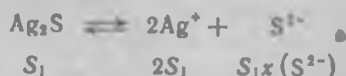
$2,8 \cdot 10^3 M(\text{SrSO}_4) \cdot 5 = 2,6 \cdot 10^6$ мг SrSO_4 , что намного превышает исходную массу 100 мг. Однако надо проверить, хватит ли количества K_2CO_3 для превращения осадка SrSO_4 : $n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1 \cdot 5 = 5$ ммоль, $n(\text{SrSO}_4) = 100/M(\text{SrSO}_4) = 0,54$ ммоль. Таким образом, K_2CO_3 взят в большом избытке, и превращение будет полным.

204. В 2700 раз.

Для Ag_2S $K_S^- = 2,0 \cdot 10^{-50}$; для H_2S $K_1^- = 1,0 \cdot 10^{-7}$; $K_2^- = 2,5 \cdot 10^{-13}$; для гидросокомплексов серебра $\lg \beta_1 = 2,30$, $\lg \beta_2 = 4,0$.

Константа гидролиза катиона ($2 \cdot 10^{-50} \cdot 10^{-14} \cdot 10^{30} = 4 \cdot 10^{-34}$) много меньше константы гидролиза аниона ($2 \cdot 10^{-50} \cdot 10^{-14} / (1 \cdot 10^{-7}) = 2 \cdot 10^{-57}$). При учете гидролиза аниона расчеты можно проводить для нулевой ионной силы раствора ввиду малой растворимости осадка (меньше 10^{-6} моль/л).

$x(\text{S}^{2-}) = 1,3 \cdot 10^{-6}$ (см. пример 4.17). $K_S^- = 2,0 \cdot 10^{-50} = (2\text{S})^2 \text{Sx}(\text{S}^{2-})$; $\text{S} = 1,6 \cdot 10^{-16}$ моль/л. В 0,020M растворе HNO_3



$I = 0,020$. Значения концентрационных констант рассчитаем по уравнению (4.31):

$$\lg K_S = 50,30 + \frac{0,51 \cdot 0,02^{1/2}}{1 + 0,02^{1/2}} (2 \cdot 1^2 + 1 \cdot 2^2) = 50,30 + 0,062 \cdot 6 = 50,67;$$

$$K_S = 4,7 \cdot 10^{-50}$$

$$\lg K_1 = -7,0 + 0,062 (1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1^2) = 7,12; \quad K_1 = 1,3 \cdot 10^{-7}$$

$$\lg K_2 = 13,40 + 0,062 (1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 2^2 - 1 \cdot 1^2) = 13,65; \quad K_2 = 4,5 \cdot 10^{-13}$$

$$x(\text{S}^{2-}) = \frac{1,3 \cdot 10^{-7} \cdot 4,5 \cdot 10^{-13}}{1,3 \cdot 10^{-7} \cdot 4,5 \cdot 10^{-13} + 1,3 \cdot 10^{-7} \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} + (2,0 \cdot 10^{-2})^2} = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

$$K_S = 4,7 \cdot 10^{-50} = (2\text{S}_1)^2 \text{S}_1 x(\text{S}^{2-}); \quad \text{S}_1 = 4,3 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л};$$

$$\text{S}_1/\text{S} = 2700$$

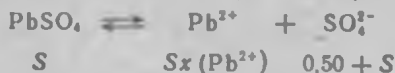
205. $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Из справочных таблиц для PbSO_4 : $K_S^- = 1,6 \cdot 10^{-8}$; для сульфатных комплексов свинца: $\lg \beta_1^- = 2,62$; $\lg \beta_2^- = 3,47$. $I = (2 \cdot 0,5 \cdot 1^2 + 0,5 \cdot 2^2)/2 = 1,0$. Значения концентрационных констант вычислим по формулам (4.32) и (4.33):

$$\lg K_S = 8,20 + 0,51 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right) (1 \cdot 2^2 + 1 \cdot 2^2) = 7,42. \quad K_S = 2,6 \cdot 10^{-7}$$

$$\lg \beta_1 = 2,62 + \frac{0,51 I^{1/2}}{1 + 1,6 I^{1/2}} (-1 \cdot 2^2 - 1 \cdot 2^2) - 0,05I = 1,0; \quad \lg \beta_2 = 1,80$$

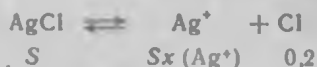
Функция раскомплексованности: $1/x(\text{Pb}^{2+}) = 1 + 10^{1,0} \cdot 0,5 + 10^{1,00} \cdot 0,5^2 = 22$



Примем $0,50 + \text{S} = 0,50$. $K_S^- = K_S/x(\text{Pb}^{2+}) = 2,6 \cdot 10^{-7} \cdot 22 = \text{S} \cdot 0,50$; $\text{S} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

206. $7,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

$I = 0,20$; $f_1 = 0,74$ и $K_S = 1,8 \cdot 10^{10} / 0,74^2 = 3,3 \cdot 10^{10}$. Для хлоридных комплексов серебра имеем: $\lg \beta_1^0 = 3,04$, $\lg \beta_1 = 2,76$, $\beta_1 = 5,8 \cdot 10^2$; $\lg \beta_2^0 = 5,04$, $\lg \beta_2 = 4,75$, $\beta_2 = 6,6 \cdot 10^4$; $\lg \beta_3^0 = 5,04$; $\lg \beta_3 = 4,96$, $\beta_3 = 9,1 \cdot 10^4$; $\lg \beta_4^0 = 5,30$, $\lg \beta_4 = 5,75$, $\beta_4 = 5,6 \cdot 10^5$. Функция раскомплексованности: $1/x(\text{Ag}^+) = 1 + 5,8 \cdot 10^2 \cdot 0,2 + 6,6 \cdot 10^4 \cdot 0,2^2 + 9,1 \cdot 10^4 \cdot 0,2^3 + 5,6 \cdot 10^5 \cdot 0,2^4 = 4,3 \cdot 10^3$.



$K_S = 3,3 \cdot 10^{-10} = Sx(\text{Ag}^+)0,2$; $S = 7,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

В расчете сделано допущение, что общая концентрация хлорид-ионов не изменилась в результате комплексообразования. Это оправдано, поскольку $S \ll 0,20$ моль/л.

207. $-0,11\%$.

В табл. 11 приложения найдем разность поправок при определении массы воды для 12 и 20 °C: $1,766 - 2,824 = -1,058$ для сосуда вместимостью 1 л. Для 100 мл это составит $-0,11$ г. Так как плотность воды мало отличается от 1, погрешность измерения будет равна $(-0,11/100) \cdot 100 = -0,11\%$.

208. 199,61 г воды; 0,2 %.

При 14 °C суммарная поправка для стеклянного сосуда вместимостью 1 л составляет 1,96 г. Это означает, что сосуд, который вмещает при 20 °C 1 л, при 14 °C вмещает $1000 - 1,96 = 998,04$ г воды. Масса воды для колбы на 200 мл равна: $200 \cdot 0,99804 = 199,61$ г. Если вместо 199,61 отвесить 200,00 г воды, погрешность составит: $[(200,00 - 199,71)/200] \cdot 100 = 0,2\%$.

209. 99,97 мл.

При 15 °C суммарная поправка для 1 л воды составит 2,07 г (см. табл. 11 приложения). Следовательно, вместимость при 20 °C равна $[1000/(1000 - 2,07)] \cdot 99,77 = 99,97$ мл.

210. 2; 0,2 и 0,1 %.

211. $(0,2133 \pm 0,0004)$ моль/л.

Значение 0,2122 нужно исключить из обработки данных как результат промаха.

212. $36,5 \pm 0,6$.

Результат 37,8 из обработки следует исключить.

213. $\pm 0,15\%$.

$n(\text{HCl}) = n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)$; $[T(\text{HCl})/M(\text{HCl})]V(\text{HCl}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)$;
 $T(\text{HCl}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3)M(\text{HCl})/[V(\text{HCl})M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)]$.

Относительная погрешность измерения массы составляет $\pm(0,1/200) \times 100 = \pm 0,05\%$, а объема $\pm(0,02/20) \cdot 100 = \pm 0,1\%$. В расчетную формулу эти величины входят в числитель и знаменатель. Поэтому суммарная ошибка равна $(\pm 0,05) - (\pm 0,1) = \pm 0,15\%$.

214. $-0,3\%$.

215. а) $z = 1$; 40,00 г/моль; б) $z = 1$; 136,2 г/моль; в) $z = 1$; 120,1 г/моль; г) $z = 2$; 47,10 г/моль; д) $z = 2$; 49,04 г/моль; е) $z = 2$; 157,7 г/моль; ж) $z = 1$; 17,03 г/моль; з) $z = 2$;

32,02 г/моль; и) $z = 2$; 190,7 г/моль; к) $z = 2$; 45,02 г/моль;
л) 106,0 г/моль при $z = 1$ и 53,00 при $z = 2$.

216. а) $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_{\text{ф}}(\text{HCl})$ и $n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_{\text{м.о}}(\text{HCl})$;
б) $n(\frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_4) = n_{\text{ф}}(\text{NaOH})$ и $n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n_{\text{м.о}}(\text{NaOH})$;
в) $n(\frac{1}{2}\text{B}_2\text{O}_3) = n(\text{NaOH})$; г) $n(\text{N}) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) - n(\text{NaOH})$;
д) $n(\frac{1}{46}\text{P}_2\text{O}_5) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl})$.

217. 1,2 ммоль; 0,6 ммоль; 59 мг.

$n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2)$; $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \cdot 0,12 = 1,2$ ммоль; $n(\text{H}_2\text{SO}_4) =$
 $= n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)/2 = 0,6$ ммоль; $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 59$ мг.

218. 0,1 моль HCl.

$n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \cdot 2 \cdot 1 = 0,4$ моль; $n(\text{HCl}) = 1 \cdot 0,5 = 0,5$ моль; $n_{\text{изб}}(\text{HCl}) =$
 $= 0,5 - 0,4 = 0,1$ моль.

219. а) 0,0943 моль/л; б) 0,0472 моль/л; в) 0,005000 г/мл;
г) 0,003440 г/мл.

Количество эквивалентов Na_2CO_3 в навеске и в растворе одинаково:
 $n_{\text{в}}(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_{\text{р}}(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$.

а) $2500/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 500,0$; $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0943$ моль/л;
б) $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$; в) $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,500/500,0 = 0,005000$ г/мл;
г) $2500/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = [T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) \cdot 10^3/M(\text{HCl})] \cdot 500$ или
 $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)M(\text{HCl})/1000$.

220. $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05003$ моль/л; $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1006$ моль/л.

221. 0,003932 г/мл.

222. 0,00757 г/мл.

223. 0,003205 г/мл.

224. а) 5,4 г; б) 3,3 г; в) 8,2 г.

а) $[(100 - 8)/100]m_a = 0,0050 \cdot 1$; б) $[(100 - 8)/100]m_b/M(\text{NaOH}) = 0,15 \cdot 500$;

в) $[(100 - 8)/100]m_b/M(\text{NaOH}) = [0,0035 \cdot 10^3/M(\frac{1}{2}\text{CaO})] \cdot 1,5$.

225. а) 45 мл; б) 40 мл.

а) $10 \cdot 1,105 \cdot 10V_a = 0,0050 \cdot 1000 \cdot 1 \cdot 1000$;

б) $[10 \cdot 1,105 \cdot 10/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)]V_b = [0,0030 \cdot 1000/M(\text{HCl})] \cdot 1000$.

226. 24 мл.

Количество HCl в исходном и конечном растворах одинаково. Используем при вычислении уравнения (1.10) и (1.20): $[38,82 \cdot 1,19 \cdot 10/M(\text{HCl})]V_x =$
 $= 0,2000 \cdot 1500$.

227. 14 мл.

228. 240 мл.

$0,24 \cdot 1,2 = 0,20(1,2 + V_{\text{H}_2\text{O}})$.

229. 0,92 моль/л.

$[(100 - 3 - 7)/100] \cdot 40/M(\text{NaOH}) + (3/100) \cdot 40/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{NaOH}) \cdot 1$

230. 7,3 мл.

Сумма количеств HCl в исходном и 2,0 M растворах равна количеству HCl в 0,2000 M растворе: $2,0V_x + 0,1880 \cdot 1,100 = 0,2000(1100 + V_x)$.

231. 4,9 мл.

232. 2,37 г.

233. 4,1 мл.

234. 0,1820 моль/л.

$$n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3); c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 22,35 = 0,2156 \cdot 1000/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3).$$

235. 0,1332 моль/л.

236. 0,2055 моль/л.

Подозрительным является результат 4,365 мл. Оценим значение критерия Q (см. разд. 2.2): $(4,365 - 4,345)/(4,345 - 4,330) = 1,3$, что превышает $Q_{0,05;4} = 0,77$ (табл. 3 приложения). Значение 4,365 исключаем. Среднее арифметическое остальных значений: $4,330 + \frac{10 + 5 + 15 + 0}{4 \cdot 1000} = 4,338$ мл

или с учетом поправки к бюретке $4,338 + (-0,018) = 4,320$ мл.

При использовании метилового оранжевого протекает реакция: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. $n(\text{HCl}) = n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$; $c(\text{HCl}) \cdot 4,320 = (20/100) \cdot 235,3/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$; $c(\text{HCl}) = 0,2055$ моль/л.

237. $(0,1001 \pm 0,0009)$ моль/л.

238. $c(\text{HCl}) = 0,1999$ моль/л; $c(\text{NaOH}) = 0,2049$ моль/л.

$$n'(\text{HCl}) = n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) \quad c(\text{HCl}) \cdot 20,63 = 786,3/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}); c(\text{HCl}) = 0,1999 \text{ моль/л.}$$

$$n''(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}); c(\text{HCl})V(\text{HCl}) = c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) \quad c(\text{NaOH}) = c(\text{HCl})V(\text{HCl})/V(\text{NaOH}) = 0,1999 \cdot 1,025 = 0,2049 \text{ моль/л.}$$

239. $(0,2063 \pm 0,0007)$ моль/л.

240. а) 0,1926 моль/л; б) $10,86 \cdot 10^{-3}$ г/мл; в) $7,021 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

241. $4,546 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

$$n(\text{NaOH}) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}); [T(\text{NaOH}/\text{P}_2\text{O}_5)/M(\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5)] \cdot 23,84 = 96,3/M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \quad T(\text{NaOH}/\text{P}_2\text{O}_5) = 4,546 \text{ г/л или } 4,546 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$$

242. а) $14,36 \cdot 10^{-3}$ г/мл; б) $22,62 \cdot 10^{-3}$ г/мл; в) 0,3589 моль/л.

243. а) $4,168 \cdot 10^{-3}$ г/мл; б) $3,799 \cdot 10^{-3}$ г/мл; в) $5,110 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

244. 0,2431 моль/л.

245. $c(\text{HCl}) = 0,2315$ моль/л; $c(\text{NaOH}) = 0,2438$ моль/л.

$$n(\text{HCl}) = n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3); c(\text{HCl}) \cdot 22,30 = 20 \cdot 1368/[100M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)]; c(\text{HCl}) = 0,2315 \text{ моль/л.}$$

$$n'(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}); 0,2315V(\text{HCl}) = c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}); c(\text{NaOH}) = 0,2315V(\text{HCl})/V(\text{NaOH}) = 0,2438 \text{ моль/л.}$$

246. 0,0862 моль/л.

$$n(\text{HClO}_4) = n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3); c(\text{HClO}_4) \cdot 4,65 = 212,6 \cdot 5/(53,00 \cdot 50); c(\text{HClO}_4) = 0,0862 \text{ ммоль/л}$$

247. $(160 \div 260)$ мг.

248. Около 20 мг. Нельзя.

Если абсолютную погрешность измерения принять равной половине деления шкалы (0,005 мл), то в области оптимальных объемов бюретки (от 3 до 5 мл) относительная погрешность измерения объема имеет значение $[0,005/(3 \div 5)] \cdot 100 = 0,1 \div 0,2 \%$.

Масса навески соды должна составить для оптимального объема (4 мл): $n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})$; $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \cdot 4M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 20$ мг.

Относительная ошибка измерения массы на аналитических весах АДВ-200 будет не менее $(0,1/20) \cdot 100 = 0,5 \%$. Метод отдельных навесок не подходит.

249. 180 мг.

250. 190 мг.

$$n(\text{NaOH}) + n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4); \quad (80/100)m_{\text{наб}}/M(\text{NaOH}) + \\ + (8/100)m_{\text{наб}}/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,20 \cdot 20; \quad m_{\text{наб}} = 190 \text{ мг.}$$

251. 18,3 мл.

252. 84 мг.

253. 24 мл.

254. 37,5 мл.

255. 30 мл.

256. 2,5 г.

257. 0 66 г.

258. а) $(54 \div 107)$ мг; б) $(270 \div 535)$ мг.

259. 840 мг.

260. 25 мл.

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = n(\text{HClO}_4); \quad 0,20 \cdot 10^3/M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,10V_x; \quad V_x = 21,6 \text{ мл.}$$

Подходит бюретка вместимостью 25 мл.

261. 166,1 мг.

262. а) 82,40 мг; б) 101,0 мг.

$$\text{а) } n(\text{NaOH}) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4); \quad m(\text{NaOH})/M(\text{NaOH}) = [0,006734 \cdot \\ \cdot 10^3/M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)]15,00; \quad m(\text{NaOH}) = 82,40 \text{ мг.}$$

$$\text{б) } m(\text{NaOH}) = 0,006734 \cdot 15,00 = 0,1010 \text{ г.}$$

263. 110,3 мг.

264. 74,65 мг.

$$n(\frac{1}{2}\text{Ba}) = n(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2) = n(\text{HCl}); \quad m(\text{Ba})/M(\frac{1}{2}\text{Ba}) = 0,1136 \cdot 9,57; \quad m(\text{Ba}) = \\ = 74,65 \text{ мг.}$$

265. 1,085 г.

266. 90,5 %.

При титровании по метиловому оранжевому реакция протекает до H_2CO_3 . Следовательно, $n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})$; $(10/100)[\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)/100] \times \\ \times 284,0/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1000 \cdot 4,85; \quad \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 90,5 \%$.

267. 4 80 %.

$$n(\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_5) = n(\text{HNO}_3) = n(\text{NaOH}); \quad [\omega(\text{N}_2\text{O}_5)/100] \cdot 2136/M(\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_5) = \\ = [0,04153 \cdot 10^3/M(\text{NaOH})] \cdot 18,30; \quad \omega(\text{N}_2\text{O}_5) = 4,80 \%$$

268. а) 47,11 %; б) 20,56 %; в) 65,05 %; $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \\ = 9,74 \text{ моль/л.}$

$$\text{а) } m(\text{P}_2\text{O}_5) = 0,06330 \cdot 24,30 = 1,538 \text{ г; } \omega(\text{P}_2\text{O}_5) = (1,538/3,265) \cdot 100 = 47,11 \%$$

$$\text{б) Возможны два варианта расчета. } n(\text{P}) = n(\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5); \quad [\omega(\text{P})/100] \times \\ \times 3265/M(\text{P}) = [0,06330 \cdot 10^3/M(\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5)] \cdot 24,30; \quad \omega(\text{P}) = 20,56 \% \text{ или } [\omega(\text{P})/100] \times \\ \times 3,265/M(\text{P}) = (47,11/100) \cdot 3,265/M(\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5); \quad \omega(\text{P}) = 47,11 M(\text{P})/M(\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5) = \\ = 20,56 \%$$

$$\text{в) } \omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 47,11 M(\text{H}_3\text{PO}_4)/M(\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5) = 20,56 M(\text{H}_3\text{PO}_4)/M(\text{P}) = 65,05 \%$$
$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 65,05 \cdot 1,468 \cdot 10/M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 9,74 \text{ моль/л.}$$

269. 94,83 %.

270. 37,6 %. Удовлетворяет.

271. 11,67 %.

$$n(\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5) = n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH}); \quad (50/100)[\omega(\text{P}_2\text{O}_5)/100] \times \\ \times 10000/M(\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5) = 0,1015 \cdot 16,51; \quad \omega(\text{P}_2\text{O}_5) = 11,67 \%$$

272. 4,82 %.

273. 9,66 %.

$n(\frac{1}{2}H_2SO_4) = n(NaOH)$. В первом приближении $[\omega'(H_2SO_4) \cdot 1 \times \times 10^3 / M(\frac{1}{2}H_2SO_4)] \cdot 20,00 = 1,000 \cdot 42,10$; $\omega'(H_2SO_4) = 10,32$ %. Этому значению массовой доли в табл. 10 приложения соответствует плотность 1,068 г/см³. Уточняем расчет: $10,32/1,068 = 9,68$ %.

274. а) 86,2 %; б) 5,0 %.

По фенолфталеину титрование заканчивают при $pH \approx 9$, что соответствует реакциям:



При использовании метилового оранжевого ($pH \approx 4$) соляная кислота израсходована по реакциям:



Таким образом количество соляной кислоты при использовании этих индикаторов соответствует:

$$n_{\Phi}(HCl) = n(NaOH) + n(Na_2CO_3);$$

$$n_{м.о.}(HCl) = n(NaOH) + 2n(Na_2CO_3)$$

Вычитая из второго уравнения первое $n(Na_2CO_3) = n_{м.о.}(HCl) - n_{\Phi}(HCl)$ и подставляя результат в первое уравнение, имеем: $n(NaOH) = 2n_{\Phi}(HCl) - n_{м.о.}(HCl)$. Раскрывая уравнения $(50/250) [\omega(Na_2CO_3)/100] \cdot 560/M(Na_2CO_3) = 0,1120 \cdot 23,44 - 0,1120 \cdot 22,50$ и $(50/250) [\omega(NaOH)/100] \cdot 560/M(NaOH) = 2 \cdot 0,1120 \cdot 22,50 - 0,1120 \cdot 23,44$, получим: $\omega(Na_2CO_3) = 5,0$ % и $\omega(NaOH) = 86,2$ %.

275. а) 99,2 %; б) 34,7 %.

а) $n(NH_4NO_3) = n(HNO_3) = n(N)$; $(20/100) [(100-24)/100] [\omega(NH_4NO_3)/100] \times \times 532,0/M(NH_4NO_3) = 0,1030 \cdot 12,50$; $\omega(NH_4NO_3) = 99,2$ %.

б) $n(N) = n(\frac{1}{2}NH_4NO_3)$; $\omega(N) = 99,2M(N)/M(\frac{1}{2}NH_4NO_3) = 34,7$ %.

276. 66,1 %.

277. 83,8 %.

278. 75,1 г/моль.

279. 88,6 %.

280. 85,3 %.

281. а) 4,32 моль/л; б) 252 г/л.

$$n(NaCl) = n(HCl) = n(NaOH);$$

$$(20/200)c(NaCl) \cdot 5,00 = 0,101 \cdot 24,4;$$

$$c(NaCl) = 4,32 \text{ моль/л}; T(NaCl) = 4,32M(NaCl) = 252 \text{ г/л}.$$

282. а) 1,038 ммоль; б) 87,8 %.

$$2n(SO_4^{2-}) = 2n(C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4) = n(NaOH); n(SO_4^{2-}) = \frac{1}{2}n(NaOH) = 0,2230 \cdot 4,655 = 1,038 \text{ ммоль};$$
$$\omega(SO_4^{2-}) = [m(SO_4^{2-})/m_{наз.}] \cdot 100 = 1,038M(SO_4^{2-})/113,6 = 87,8 \text{ \%}.$$

283. 97,3 %.

$$n(C_6H_5CHO) = n(HCl) = n(NaOH); [\omega(C_6H_5CHO)/100] \times \times 582,0/M(C_6H_5CHO) = 0,615 (9,35 - 0,68); \omega(C_6H_5CHO) = 97,3 \text{ \%}.$$

284. 58,3 мг.

$$\text{Предварительный анализ: } n'(NaOH) = n'(HCl); c(NaOH) \cdot 1,021 = [0,006970 \times \times 10^3/M(HCl)] \cdot 1,000; c(NaOH) = 6,827/M(HCl).$$

Определение аммиака: $n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})$; $m(\text{NH}_3)/M(\text{NH}_3) = [6,970/M(\text{HCl})] \cdot 25,00 - [6,827/M(\text{HCl})] \cdot 7,25$; $m(\text{NH}_3) = 58,3$ мг.

285. 0,7461 и 0,7424 моль/л.

В первом анализе: $n'(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = n'(\text{NaOH})$; $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{NaOH}) \times 0,995$.

Во втором анализе: $n(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) - n(\text{NaOH})$;
 $583/M(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3) = c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 25,00 - c(\text{NaOH}) \cdot 9,25$.

Система двух уравнений с двумя неизвестными при решении дает результат: $c(\text{NaOH}) = 0,7461$ моль/л и $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,7424$ моль/л.

286. $c(\frac{1}{2}\text{Ca}) = 3,39$ ммоль/л.

Из соотношения объемов HCl и Na_2CO_3 находим: $c(\text{HCl}) = c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) \times 1,025$;
 $n(\frac{1}{2}\text{Ca}) = n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) - n(\text{HCl})$; $c(\frac{1}{2}\text{Ca}) \cdot 100,0 = [0,00530 \times 10^3/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)] \cdot 20,00 - [0,00530 \cdot 10^3/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)] \cdot 1,025 \cdot 16,20$.

287. 0,4950 моль/л.

288. 420 мг.

$n(\text{N}) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})$; $(10/100)m_{\text{наб}}/M(\text{N}) = [0,00365 \cdot 10^3/M(\text{HCl})] \times 50 - [0,0040 \cdot 10^3/M(\text{NaOH})] \cdot 20$.

289. 39,51 %.

290. 15,34 %.

Стехиометрию превращений см. в задаче 216, д: $n(\frac{1}{10}\text{P}_2\text{O}_5) = n(\text{NaOH}) - n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$;
 $(10/250) [\omega(\text{P}_2\text{O}_5)/100] \cdot 2500/M(\frac{1}{10}\text{P}_2\text{O}_5) = 0,2435 \cdot 25,00 - 0,2205 \cdot 5,05$.

291. 39,9 %.

292. 14,87 %.

293. 11,6 %.

294. 254,9 мг.

295. 4,84 %.

296. Около 24 мл.

297. Около 23 мл.

298. $\omega((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 43,6$ %; $\omega(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 34,8$ %.

При анализе первой навески: $n'(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + n'(\frac{1}{2}\text{NH}_4\text{NO}_3) = n'(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) - n'(\text{NaOH})$;
 $[\omega((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)/100] \cdot 1560/M(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + [\omega(\text{NH}_4\text{NO}_3)/100] \cdot 1560/M(\frac{1}{2}\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,5250 \cdot 50,00 - 0,3750 \cdot 6,40$

При анализе другой навески: $n''(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + n''(\text{NH}_4\text{NO}_3) = n''(\text{NaOH}) - n''(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$;
 $[\omega((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)/100] \cdot 1370/M(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + [\omega(\text{NH}_4\text{NO}_3)/100] \times 1370/M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,3750 \cdot 50,00 - 0,5250 \cdot 7,14$.

Решить систему двух уравнений с двумя неизвестными.

299. $\omega(\text{NaOH}) = 87,8$ %; $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3,7$ %.

При титровании аликвотной части навески по метиловому оранжевому (м.о) $n[\text{NaOH}] + n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_{\text{м.о}}(\text{HCl})$, а в случае предварительного осаждения карбонатов и титровании по фенолфталеину (ф): $n(\text{NaOH}) = n_{\text{ф}}(\text{HCl})$. Вычитая из первого уравнения второе, имеем $n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_{\text{м.о}}(\text{HCl}) - n_{\text{ф}}(\text{HCl})$.

Раскроем второе и третье выражения: $(25/1000) [\omega(\text{NaOH})/100] \times 41 \cdot 200/M(\text{NaOH}) = 1,030 \cdot 21,95$;
 $(25/1000) [\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)/100] \times 41 \cdot 200/M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,030 (22,65 - 21,95)$.

300. 18,5 %.

$n(-\text{CHOCH}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})$;
 $[\omega(-\text{CHOCH}_3)/100] \cdot 8,82 \times 10^3/M(-\text{CHOCH}_3) = 0,805 \cdot 25,0 - 0,553 \cdot 4,25$; $\omega(-\text{CHOCH}_3) = 18,5$ %.

301. 79,6 %.

$$\frac{n(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{Cl})}{\times 10^3/M(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{Cl})} = \frac{n(\text{KOH}) - n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)}{0,530 \cdot 20,00 - 0,488 \cdot 11,05}; [\omega(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{Cl})/100] \cdot 0,973 \times$$

302. 5,60 г/л.

$$\frac{2n(\text{Na}_2\text{CO}_3) - 2n(\text{BaCO}_3) - n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})}{\times 10,0} = \frac{[2T(\text{Na}_2\text{CO}_3)/M(\text{Na}_2\text{CO}_3)] \times}{0,100 \cdot 15,0 - 0,100 \cdot 1,03 \cdot 4,30}; T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,60 \text{ г/л.}$$

303. а) 75,8 %; б) 2,4 т.

$$\text{а) } \frac{n(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) - n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl})}{\times 10,0} = \frac{[\omega(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)/100] \cdot 16,8 \cdot 10^3/M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) -}{0,103 \cdot 20,0 - 0,132 \cdot 4,65}; \omega(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 75,8 \%$$

$$\text{б) } m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 3,2 \cdot 75,8/100 = 2,4 \text{ т.}$$

304. 48,06 %.

$$\frac{n(1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) - n(1/2\text{CH}_3\text{COOCH}_3 - \text{CH}_3\text{OOCCH}_3) - n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl})}{\times 10,0} = \frac{[\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)/100] \cdot 0,9340 \cdot 10^3/M(1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) - [50,24/M(\text{NaOH})] \cdot 20,00 -}{[18,21/M(\text{HCl})] \cdot 21,33}; \omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) = 48,06 \%$$

305. а) pH = 1,3; б) pH = 11,6.

$$\text{а) } [\text{H}^+] = c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/л; pH} = -\lg 0,05 = 1,3.$$

$$\text{б) } [\text{OH}^-] = c(\text{KOH}) = 0,004 \text{ моль/л; pOH} = -\lg 0,004 = 2,4; \text{ pH} = 14 - 2,4 = 11,6.$$

306. а) $7,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) $4,8 \cdot 10^{19}$.

$$\text{а) } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,1} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{б) } 7,9 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 4,8 \cdot 10^{19}. \text{ Проверка: (моль/л)} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

307. а) 1 и 2,88; б) 0,96 и 2,92.

а. Для раствора, содержащего сильную кислоту: $[\text{H}^+] = c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л; pH = 1. Для раствора, содержащего слабую кислоту CH_3COOH , находим в справочнике константу ионизации ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$) и используем для расчета уравнение (5.7): $[\text{H}^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH = 2,88.

б. Вычислив молярные концентрации по уравнению (1.13), рассчитываем аналогично предыдущему случаю: $[\text{H}^+] = c(\text{HCl}) = 5/36,5 = 0,14$ моль/л; pH = 0,96. $[\text{H}^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 5/60} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH = 2,92.

308. $3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Исходя из ионного произведения воды: $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 1,5$; $c(\text{OH}^-) = 3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

309. а) $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б) $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] = 4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

В справочнике находим $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Согласно стехиометрии равновесия ионизации кислоты $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+$, $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-]$. Вкладом равновесия ионизации воды пренебрегаем и используем уравнение (5.7).

а) $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,020} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Расчет можно уточнить, учитывая, что часть начального количества кислоты протидиссоциировала: $[\text{HCOOH}] = 0,020 - 0,0019 = 0,018$ моль/л; $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 1,8 \cdot 10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

б) Вычислив молярную концентрацию кислоты $[M(\text{HCOOH}) = 46,03]$: $c(\text{HCOOH}) = 4,6/46 = 0,10$ моль/л, аналогично получим: $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,10} = 4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

310. а) уменьшится в 10 раз; б) уменьшится в 1,3 раза.

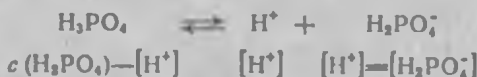
311. $\text{pH} = 2,05$.

Рассчитаем ионную силу раствора по уравнению (4.14): $I = (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2)/2 = 0,01$. Для этого значения I в табл. 5 приложения находим коэффициент активности ионов H^+ (0,90); $a(\text{H}^+) = c(\text{HCl})/(\text{H}^+) = 9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{pH} = 2,05$.

312. $5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

313. $\text{pH} = 1,92$.

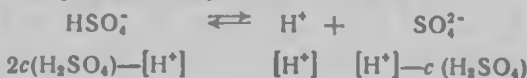
В справочнике находим для H_3PO_4 $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$. $K_1 \gg K_2$ и pH раствора определяется в основном ионизацией по первой ступени. Расчет проводим по уравнению (5.7): $[\text{H}^+] = \sqrt{7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, что больше $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Результат неверный, так как не учтена доля продиссоциированных молекул H_3PO_4 ($\text{p}K_1 < 4$).



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,05 - [\text{H}^+]}; \quad [\text{H}^+] = -\frac{K_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_1}{2}\right)^2 + K_1 c(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ моль/л; } \text{pH} = 1,92.$$

314. $\text{pH} = 0,7$ и $\text{pH} = 1,3$.

Без учета K_2 $[\text{H}^+] = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$ моль/л; $\text{pH} = 0,7$. По первой ступени H_2SO_4 ионизирована полностью, а по второй — частично. Поскольку $\text{p}K_2 < 4$, необходимо учитывать в расчете часть ионов HSO_4^- продиссоциированных по второй ступени до SO_4^{2-} :



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] ([\text{H}^+] - c(\text{H}_2\text{SO}_4))}{2c(\text{H}_2\text{SO}_4) - [\text{H}^+]}; \quad [\text{H}^+] = \frac{K_2 - c(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_2 - c(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2}\right)^2 + 2K_2 c(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; } \text{pH} = 1,3$$

315. а) 1,62; б) 3,2; в) 11,1; г) 1,3.

316. а) 1,8; б) 7,0; в) 11,7.

317. 1,95.

318. В пределах $\text{pH} = 9,7 \div 4,3$.

Когда исходное количество NaOH $[n(\text{NaOH}) = 0,1V_0]$ недотитровано на 0,1 %, pOH раствора определяется оставшимся количеством щелочи $n_{\text{ост}}(\text{NaOH}) = (0,1/100) \cdot 0,1V_0$. Учитывая, что объем раствора при этом примерно удвоился, рассчитаем кислотность раствора: $[\text{OH}^-] = c_{\text{ост}}(\text{NaOH}) = n_{\text{ост}}(\text{NaOH})/(2V_0) = (0,1/100) \cdot 0,1[V_0/(2V_0)] = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\text{pOH} = 4,3$.

Начало скачка титрования находится при $\text{pH} = 14 - 4,3 = 9,7$. Значение pH конца титрования обусловлено избыточным количеством HCl . Расчет проводим аналогично предыдущему: $[\text{H}^+] = c_{\text{изб}}(\text{HCl}) = (0,1/100) \cdot 0,1[V_0/(2V_0)] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{pH} = 4,3$.

319. —0,2 %.

При $\text{pH} = 4$ диссоциация воды подавлена. Точка эквивалентности находится при $\text{pH} = 7$. Следовательно, раствор недотитрован, и $c_{\text{ост}}(\text{HCl}) =$

$[H^+] = 10^{-pH}$. Исходное количество кислоты составляет $n_0(HCl) = 0,1V_0$, а недотитрованное (с учетом разбавления до объема около $2V_0$) — $n_{ост}(HCl) = 10^{-pH} \cdot 2V_0$. Относительная ошибка титрования: $\Delta_{отн} = -(10^{-pH}/0,1) \times \times (2V_0/V_0) \cdot 100 = -0,2\%$.

320. 1,0 %.

321. $pH = 8,3$.

Для угольной кислоты $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$. Расчет проводим по уравнению (5.10): $[H^+] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 4,6 \cdot 10^{-9}$; $pH = 8,3$.

322. $pH = 5,1$.

pH раствора обусловлен гидролизом соли: $NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$. Расчет проводим по уравнению, аналогичному (5.8):

$$[H^+] = \sqrt{0,1K(H_2O)/K(NH_4OH)} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л; } pH = 5,1.$$

323. $pH = 5,7$.

Сравним исходные количества кислоты и щелочи: $n_0(CH_3COOH) = 0,10 \cdot 20 = 2,0$ ммоль, $n_0(CH_3COONa) = 0,082 \cdot 22 = 1,8$ ммоль. Таким образом, раствор имеет состав: $n(CH_3COOH) = 2,0 - 1,8 = 0,2$ ммоль и $n(CH_3COONa) = 1,8$ ммоль. Для расчета используем уравнение (5.9) $[K(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}]$: $[H^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2V/1,8V = 1,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $pH = 5,7$.

324. а) 5,7; б) 8,7; в) 11,4.

325. а) $7,8 \div 9,7$; б) $6,8 \div 10,7$.

326. $pH_{99,5\%} = 6,9$; $pH_{т.э} = 5,3$; $pH_{100,5\%} = 3,6$.

327. а) 6 %; б) $2 \cdot 10^{-4}\%$.

В точке эквивалентности концентрация $HCOONa$ составляет $0,1V_0/(2V_0) = 0,05$ моль/л. Для расчета $pH_{т.э}$ используем уравнение (5.8) и значение $K(HCOOH) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ из справочных таблиц:

$$[H^+]_{т.э} = \sqrt{0,05 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л; } pH_{т.э} = 5,8.$$

а) При $pH = 5,0$ раствор недотитрован. Таким образом, имеется буферный раствор, количество кислоты в котором обуславливает абсолютную погрешность титрования, а количество соли приблизительно равно исходному количеству кислоты. Поскольку они находятся в одном растворе, можно записать: $n_{ост}(HCOOH)/n_0HCOONa = c_{ост}(HCOOH)/c(HCOONa) = \Delta_{отн}/100$. Это отношение может быть найдено из уравнения (5.9) для pH буферного раствора: $10^{-5} = 1,8 \cdot 10^{-4} \Delta_{отн}/100$; $\Delta_{отн} = 6\%$.

б) $pH = 9$ обусловлен избытком $NaOH$, что определяет ошибку титрования: $c_{изб}(NaOH) = 10^{14-pH}$ моль/л. Объем в этот момент примерно удвоился относительно начального V_0 . Таким образом, $\Delta_{отн} = 100 n_{изб}(NaOH)/n_0(NaOH) = 100 (10^{14-pH}/0,1) (2V_0/V_0) \cdot 100 = 2 \cdot 10^{-4}\%$.

328. а) 0,2 %; б) 0,6 %.

329. а) 2 %; б) 0,6 %.

330. 5,6.

331. 11,6.

332. 8,3.

333. а) 4,6; б) 9,9.

334. Метиловый оранжевый — желтый, фенолфталеин — бесцветный.

335. Желтую.

336. $pT = 6,7 \div 9,7$, что соответствует скачку титрования $\pm 0,1 \%$.

337. Например, метиловый красный ($pH = 4,4 \div 6,2$).

338. Например, нитрамин ($pH = 11 \div 13$).

339. 24,5 мл.

Обозначив $n_{м.о}(HCl)$ — количество HCl по метиловому оранжевому, $n_{ф}(HCl)$ — количество HCl по фенолфталеину и $n_{общ}(NaOH)$ — суммарное количество $NaOH$ и Na_2CO_3 в пересчете на $NaOH$ ($n_{общ}(NaOH) = n(NaOH) + n(1/2 Na_2CO_3)$), составим баланс по количествам веществ с этими индикаторами:

$$n_{м.о}(HCl) = n(NaOH) + n(1/2 Na_2CO_3) = n(NaOH) + \frac{2}{100} n_{общ}(NaOH).$$

$$n_{ф}(HCl) = n(NaOH) + \frac{1}{2} n(1/2 Na_2CO_3) = n(NaOH) + \frac{2}{100} n_{общ}(NaOH).$$

$$n_{м.о}(HCl) - n_{ф}(HCl) = \frac{2}{100} n_{общ}(NaOH) - \frac{2}{100} n_{общ}(NaOH).$$

$$n_{ф}(HCl) = n_{м.о}(HCl) (1 - 0,02); c(HCl) V_{ф}(HCl) = c(HCl) V_{м.о}(HCl) \times 0,98; V_{ф}(HCl) = V_{м.о}(HCl) \cdot 0,98 = 24,5 \text{ мл.}$$

340. С метиловым оранжевым оттитрована $1/3$ исходного количества эквивалентов H_3PO_4 (до NaH_2PO_4), с фенолфталеином — $2/3$ (до Na_2HPO_4).

341. $3,2 \cdot 10^{-12}$.

342. $4 \cdot 10^{-8}$.

Из справочных данных следует, что при синей окраске тимолфталеина (интервал перехода $9,4 \div 10,6$) $pH > 10,6$, а желтой форме тропеолина О соответствует $pH < 11$ (интервал перехода $11 \div 13$). Приняв $pH \approx 10,6 + 11,0/2 = 10,8$, и следовательно, $[OH^-] = 6,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, имеем:

$$K(ROH) = \frac{[R^+][OH^-]}{[ROH]} = \frac{[OH^-]^2}{[ROH]} = \frac{(6,3 \cdot 10^{-4})^2}{0,1} = 4 \cdot 10^{-8}$$

343. а) 24 мг; необходимо пипетирование с $V_a/V_n \leq 1/5$;
б) 120 мг, пипетирование необязательно.

а) $n(NaCl) = n(AgNO_3)$. Оптимальная вместимость пипетки 4 мл. $m(NaCl)/M(NaCl) = 0,1 \cdot 4$; $m(NaCl) = 24$ мг. Принимая абсолютную погрешность измерения массы на аналитических весах $\pm 0,1$ мг, рассчитаем относительную погрешность ее определения: $\Delta_{отн} = (0,1/24) \cdot 100 = 0,4 \%$. Для обеспечения относительной погрешности взвешивания не более $0,1 \%$ нужно применить пипетирование с отношением вместимостей пипетки (V_a) и мерной колбы (V_n) $V_a/V_n \leq 1/5$.

б) $m'(NaCl)/M(NaCl) = 0,1 \cdot 20$; $m'(NaCl) = 120$ мг. Можно применять метод отдельных навесок.

344. 160 мг.

$n(NaCl) + n(KCl) = n(AgNO_3) - n(KSCN)$; $c(KSCN) = c(AgNO_3) \times V(AgNO_3)/V(KSCN)$; $0,53 m_{нав}/M(NaCl) + 0,22 m_{нав}/M(KCl) = 0,1 \cdot 25 - 5 \times 0,1 \cdot 1,1$; $m_{нав} = 160$ мг.

345. 21 г.

346. 190 мг.

$n(X) = n(Cl^-) = n(AgNO_3) - n(KSCN)$; $m(X)/M(X) = 0,050 \cdot 25 - 0,025 \times 10$; $m(X) = 190$ мг.

347. 120 мг.

$n(RCSH) = n(AgNO_3) - n(KSCN)$; $m/M(RCSH) = 0,10 \cdot 25 - 0,10 \cdot 18$; $m = 120$ мг.

348. 320 мг.

349. $(2,0 \div 3,2)$ г.

$n(\text{NaBr}) + n(\text{KBr}) = n(\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)$; $0,36m/M(\text{NaBr}) + 0,46m/M(\text{KBr}) = 0,050 \cdot 2 (15 \div 25)$; $m = (2,0 - 3,2)$ г.

350. 800 мг.

351. 160 мг.

$n(\text{NaCl}) + n(\text{KHI}) = n(\text{AgNO}_3)$; $0,56m/M(\text{NaCl}) + 0,41m/M(\text{KCl}) = 0,12 \times 20$; $m = 159$ мг.

352. $c(\text{AgNO}_3) = 0,0745$ моль/л; $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,0709$ моль/л;
 $T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}) = 0,002640$ г/мл.

353. 0,0898 моль/л.

354. 0,1442 моль/л.

355. $c(\text{Na}_2\text{ЭДТА}) = 0,04832$ моль/л; $T(\text{Na}_2\text{ЭДТА}/\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,003859$ г/мл; $T(\text{Na}_2\text{ЭДТА}/\text{CaO}) = 0,002710$ г/мл.

356. а) 0,1110 моль/л; б) 0,00726 г/мл.

$2n(\text{Zn}) = 3n(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$.

а) $2(25/500) \cdot 4,650 \cdot 10^3/M(\text{Zn}) = 3c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) (21,43 - 0,08)$;
 $c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 0,1110$ моль/л.

б) $T(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Zn}) = 0,1110M(\text{Zn}) \cdot 10^{-3} = 0,00726$ г/мл или $2(25/500) \times 4,650/M(\text{Zn}) = [3T(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Zn})/M(\text{Zn})] (21,43 - 0,08)$.

357. 0,0496 моль/л и 0,002780 г/мл.

$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{ЭДТА})$; $0,1045 \cdot 10^3/M(\text{CaCO}_3) = c(\text{ЭДТА}) \cdot 21,06$;
 $c(\text{ЭДТА}) = 0,0496$ моль/л; $T(\text{ЭДТА}/\text{CaO}) = c(\text{ЭДТА})M(\text{CaO}) \cdot 10^{-3} = 0,002780$ г/мл.

358. 3,7 г.

359. а) $0,10 \div 0,16$ г; б) метод отдельных навесок приводит к относительной погрешности определения более 1,2 % при абсолютной погрешности взвешивания $\pm 0,2$ мг.

$n(\text{Zn}) = n(\text{ЭДТА})$.

а) $(20/200)m \cdot 10^3/M(\text{Zn}) = 0,010 (15 \div 25)$; $m = (0,10 \div 0,16)$ г.

б) В случае метода отдельных навесок $m = (0,010 \div 0,016)$ г и относительная погрешность взвешивания составит более $100 \cdot 0,2/(0,016 \cdot 10^3) = 1,2$ %.

360. а) 0,04620 моль/л; б) 15,00 г/л; в) 0,0924 моль/л; г) 0,003276 г/мл.

$n(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{ЭДТА})$.

а) $c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot 25,00 = 0,0145 \cdot 22,45$; $c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,04620$ моль/л.

б) $T(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,04620M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 15,00$ г/л.

в) $c(\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,04620 \cdot 2 = 0,0924$ моль/л.

г) $T(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{Cl}) = 0,0924M(\text{Cl}) \cdot 10^{-3} = 0,003276$ г/мл.

361. $\omega(\text{Cl}) = 24,07$ %.

$[\omega(\text{Cl})/100] \cdot 385,0/M(\text{Cl}) = 0,1200 \cdot 25,05 = 0,1120 \cdot 3,50$.

362. 33,33 мл.

$3\text{ZnSO}_4 + 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$; $2n(\text{ZnSO}_4) = 3n(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$; $2 \cdot 0,1000 \cdot 25,00 = 3 \cdot 0,0500V_x$; $V_x = 33,33$ мл.

363. $\omega(\text{Zn}) = 23,31$ %; $\omega(\text{ZnO}) = 29,01$ %.

364. 309,0 мг.

В избытке CN^- осадок не образуется до полного протекания реакции $2\text{CN}^- + \text{Ag}^+ = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а в момент эквивалентности наблюдается появление муты. $1/2 n(\text{KCN}) = n(\text{AgNO}_3)$; $m(\text{KCN})/[2M(\text{KCN})] = 0,1025 \cdot 23,15$; $m(\text{KCN}) = 309,0$ мг.

$$365. c(1/2\text{Mg}) = 18,45 \text{ ммоль/л.}$$

$$n(\text{Mg}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}); c(\text{Mg}) \cdot 100 = 0,0500 \cdot 18,45; c(\text{Mg}) = 9,22 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; c(1/2\text{Mg}) = 18,45 \text{ ммоль/л.}$$

$$366. 0,02320 \text{ моль/л.}$$

$$367. 16,23 \text{ мг.}$$

$$368. c(1/2\text{Mg}) = 54,9 \text{ ммоль/л}; c(1/2\text{Ca}) = 41,06 \text{ ммоль/л.}$$

$$\{ [c(\text{Ca}) + c(\text{Mg})] \cdot 20,00 = 0,0500 \cdot 19,20$$

$$\{ c(\text{Ca}) \cdot 20,00 = 0,0500 \cdot 20,00 - 0,0485 \cdot 12,15$$

$$369. T(\text{NaCl}) = 261,6 \text{ г/л.}$$

$$370. T(\text{KCl}) = 1,257 \text{ г/л.}$$

$$371. \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50,20 \%; \omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = 43,77 \%; \omega(\text{SiO}_2) = 6,03 \%.$$

Учитывая, что $n(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) = n(\text{KCl})$ и $n(1/3\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaCl})$, составим систему трех уравнений с тремя неизвестными:

$$[\omega(\text{K}_2\text{CO}_3)/100] \cdot 126,0 [M(\text{KCl})/M(1/2\text{K}_2\text{CO}_3)] + [\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)/100] \times \\ \times 126,0 [M(\text{NaCl})/M(1/3\text{Na}_2\text{CO}_3)] = 128,2$$

$$[\omega(\text{K}_2\text{CO}_3)/100] \cdot 125,0/M(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) + [\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)/100] \cdot 125,0/M(1/3\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ = 0,1003 \cdot 19,70$$

$$\omega(\text{K}_2\text{CO}_3) + \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) + \omega(\text{SiO}_2) = 100,0$$

$$372. 91,7 \%.$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr}) = n(\text{KBr}) = n(1/2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2); (20/200)[\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr})/100] \cdot 2,150 \times \\ \times 10^3/M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr}) = 0,05100 (22,86 - 0,52); \omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr}) = 91,7 \%.$$

$$373. \text{а) } 47,0 \text{ г/л; б) } 116 \text{ г/л; в) } 207 \text{ г/л.}$$



$$\text{а) } 2n(\text{Zn}) = 3n(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]); [2T(\text{Zn})/M(\text{Zn})] \cdot 2,50 = 3 \cdot 0,0510 \cdot 23,5;$$

$$T(\text{Zn}) = 47,0 \text{ г/л.}$$

$$\text{б) } T(\text{ZnSO}_4) = 47,0M(\text{ZnSO}_4)/M(\text{Zn}) = 116 \text{ г/л.}$$

$$\text{в) } T(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 47,0M(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})/M(\text{Zn}) = 207 \text{ г/л.}$$

$$374. 54,25 \%.$$

$$n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = n(\text{ЭДТА}); (10/100)[\omega(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)/100] \cdot 1,823 \times \\ \times 10^3/M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,02503 \cdot 18,55; \omega(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 54,25 \%.$$

$$375. 14,4 \text{ г/л.}$$



$$1/4 n(\text{KCN}) = n(\text{NiSO}_4) = n(\text{ЭДТА}); T(\text{KCN})/[4M(\text{KCN})] = 0,0102 \cdot 10,00 - \\ - 0,0105 \cdot 4,46; T(\text{KCN}) = 14,4 \text{ г/л.}$$

$$376. 14,38 \%.$$

$$377. 21,84 \%.$$

$$n(1/3\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{ЭДТА}) = n(\text{ZnSO}_4); [\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/100] \cdot 1,022 \cdot 10^3/M(1/3\text{Al}_2\text{O}_3) = \\ = 0,2151 \cdot 25,00 - 0,1015 \cdot 9,85; \omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 21,84 \%.$$

378. 41,2 г/л.

$n(\text{NaCN}) = n(\text{AgNO}_3); \quad (5/50)T(\text{NaCN}) \cdot 5,00/M(\text{NaCN}) = 0,0944 \cdot 4,45;$
 $T(\text{NaCN}) = 41,2 \text{ г/л.}$

379. 135,6 мг.

380. а) 0,01940 моль/л; б) 0,00643 г/мл.

$n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{ЭДТА}) = n(\text{ZnCl}_2); \quad c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \cdot 20,00 = 0,1021 \cdot 20,00 -$
 $- 0,1100 \cdot 15,04; \quad c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,01940 \text{ моль/л.}$

381. 571 мг/л.

382. 4,08 мг/л.

383. $p\text{Cl} = p\text{Ag} = 4,9.$

384. $p\text{Cl}_{\pm 0,1\%} = 4,3 \div 5,4; \quad p\text{Cl}_{\pm 5\%} = 2,6 \div 7,1.$

$p\text{Cl} + p\text{Ag} = pK_s = 9,7.$

Когда недотитровано 0,1 % исходного количества NaCl, объем раствора удвоится: $c_{99,9\%}(\text{Cl}) = (0,1/100) n_0(\text{NaCl})/(2V_0) = (0,1/100) \cdot 0,1V_0/(2V_0) = 5 \times 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad p\text{Cl}_{99,9\%} = 4,3.$

Когда добавлено AgNO_3 в количестве 100,1 % от исходного количества NaCl, в избытке будет 0,1 % AgNO_3 : $c_{100,1\%}(\text{Ag}) = (0,1/100) n_0(\text{NaCl})/2V_0 =$
 $= 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad p\text{Ag}_{100,1\%} = 4,3; \quad p\text{Cl}_{100,1\%} = 9,7 - 4,3 = 5,4.$

Скачок титрования лежит в пределах $p\text{Cl}_{\pm 0,1\%} = 4,3 \div 5,4$, а значение скачка $\Delta p\text{Cl}_{\pm 0,1\%} = 1,1.$

Для точек, соответствующих $\pm 5\%$ от исходного количества NaCl, аналогично имеем: $p\text{Cl}_{95\%} = 2,6$ и $p\text{Cl}_{105\%} = 9,7 - 2,6 = 7,1; \quad \Delta p\text{Cl}_{\pm 5\%} = 4,5.$

385. $5,4 \div 4,3$ в случае NaCl; $8,4 \div 4,3$ для NaBr и $11,8 \div 4,3$ для NaI. С уменьшением K_s скачок возрастает.

386. 1,2 мл.

Для $\text{AgCl} K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$, для $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$. В точке эквивалентности $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$ Следовательно, образование осадка Ag_2CrO_4 должно начинаться при $[\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, т. е. при концентрации } K_2\text{CrO}_4: 1,1 \cdot 10^{-12} = (1,3 \cdot 10^{-5})^2 [\text{CrO}_4^{2-}];$
 $[\text{CrO}_4^{2-}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$

Объем раствора вблизи точки эквивалентности составляет около $25 + 25 = 50 \text{ мл.}$ Для создания такой концентрации хрома требуется 5 %-ного раствора: $n_5\% (K_2\text{CrO}_4) = n_{7,5\%} (K_2\text{CrO}_4); \quad [5 \cdot 1 \cdot 10/M(K_2\text{CrO}_4)] V_x =$
 $= 6 \cdot 10^{-3} (50 + V_x); \quad V_x = 1,2 \text{ мл.}$

387. $3,3 \div 9,4$ для 0,1 M растворов и $4,3 \div 8,1$ для 0,01 M растворов. С уменьшением концентрации исходных растворов значение скачка титрования снижается.

388. а) $1/5 \text{ KMnO}_4$ и $M(1/5 \text{ KMnO}_4) = 1/5 M(\text{KMnO}_4)$ в кислой среде; $1/3 \text{ KMnO}_4$ и $M(1/3 \text{ KMnO}_4)$ в щелочной среде;

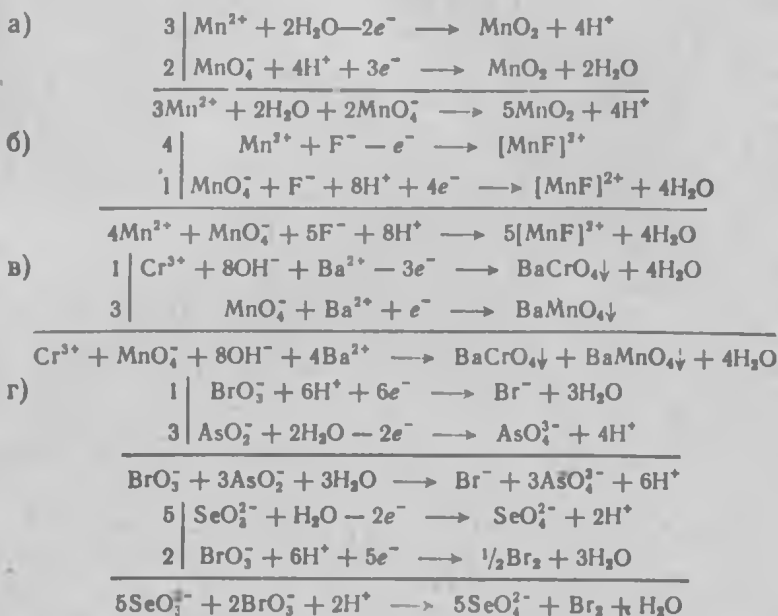
б) $1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7);$

в) $1/2 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $M(1/2 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ в реакциях осаждения; $1/3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $M(1/3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ в реакциях окисления;

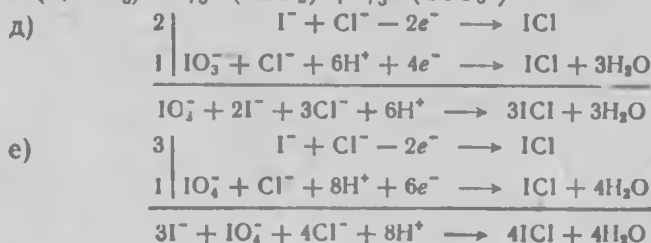
г) $1/3 \text{ HNO}_3$ и $M(1/3 \text{ HNO}_3)$ при восстановлении до NO; HNO_3 и $M(\text{HNO}_3)$ в кислотно-основных реакциях;

д) I и M(I);

- е) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$;
 ж) $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$;
 з) $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ и $M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2)$ в обоих случаях.
 389. а) $\frac{1}{2}\text{Ca}$ и $M(\frac{1}{2}\text{Ca})$; $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $M(\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3)$;
 б) $\frac{1}{6}\text{ClO}_3$ и $M(\frac{1}{6}\text{ClO}_3)$;
 в) $\frac{1}{3}\text{Cr}$ и $M(\frac{1}{3}\text{Cr})$;
 г) $\frac{1}{3}\text{Mn}$ и $M(\frac{1}{3}\text{Mn})$;
 д) Cu и $M(\text{Cu})$; $\frac{1}{2}\text{MnO}_2$ и $M(\frac{1}{2}\text{MnO}_2)$; $\frac{1}{2}\text{AsO}_3$ и $M(\frac{1}{2}\text{AsO}_3)$; $\frac{1}{2}\text{AsO}_4$ и $M(\frac{1}{2}\text{AsO}_4)$;
 е) $\frac{1}{2}\text{Sb}$ и $M(\frac{1}{2}\text{Sb})$;
 ж) $\frac{1}{3}\text{Ba}$ и $M(\frac{1}{3}\text{Ba})$; $\frac{1}{3}\text{Pb}$ и $M(\frac{1}{3}\text{Pb})$.
 390.



Поскольку в первой и второй реакциях бромат принимает разное число электронов, рассмотрение эквивалентов нецелесообразно. В первой реакции $n'(\text{KBrO}_3)/n(\text{AsO}_2^-) = \frac{1}{3}$ и $n'(\text{KBrO}_3) = \frac{1}{3}n(\text{AsO}_2^-)$, во второй — $n''(\text{KBrO}_3)/n(\text{SeO}_3^{2-}) = \frac{2}{5}$ и $n''(\text{KBrO}_3) = \frac{2}{5}n(\text{SeO}_3^{2-})$. Таким образом, $n(\text{KBrO}_3) = n'(\text{KBrO}_3) + n''(\text{KBrO}_3) = \frac{1}{3}n(\text{AsO}_2^-) + \frac{2}{5}n(\text{SeO}_3^{2-})$.



391. а) $5,230 \cdot 10^{-3}$ г/мл; б) $1,354 \cdot 10^{-2}$ г/мл; в) 0,1067 моль/л;
г) 0,01778 моль/л.

$T(K_2Cr_2O_7) = 5,220/998,0 = 0,005230$ г/мл; $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,005230 \times$
 $\times 10^3/M(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,1067$ моль/л; $c(K_2Cr_2O_7) = 1/6 c(1/6K_2Cr_2O_7) =$
 $= 0,01778$ моль/л; $T(K_2Cr_2O_7/I) = c(1/6K_2Cr_2O_7)/M(I) = 13,54$ г/л или 0,01354 г/мл.

392. а) 37 г; б) 11,5 г.

$n(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = n(Na_2S_2O_3)$.

а) $m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)/M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,1 \cdot 1500 \cdot 10^{-3}$;
 $m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 37$ г.

б) $m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)/M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = \left[\frac{0,015 \cdot 10^3}{M(I)} \right] \cdot 1500 \cdot 10^{-3}$;
 $m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 11,5$ г.

393. а) 0,02010 моль/л; б) $8,04 \cdot 10^{-4}$ г/мл; в) $5,61 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

394. $c(1/3HNO_3) = 0,3363$ моль/л.

395. $c(1/3K_2CrO_4) = 0,1500$ моль/л.

396. а) $c(1/3KMnO_4) = 0,0600$ моль/л; б) $c(1/4KMnO_4) =$
 $= 0,0800$ моль/л; в) $c(KMnO_4) = 0,02000$ моль/л.

397. $c(1/3HNO_3) = 17,0$ моль/л.

398. $\omega(Fe)/V(KMnO_4) = 1,117$ %/мл; $\omega(Fe) =$
 $= 1,117V(KMnO_4)$ [%].

$n(Fe) = n(1/5KMnO_4)$; $[\omega(Fe)/100] \cdot 500,0/M(Fe) = 0,1000V(KMnO_4)$;
 $\omega(Fe)/V(KMnO_4) = 1,117$ %/мл; $\omega(Fe) = 1,117V(KMnO_4)$ [%].

399. 0,178 моль/л.

$n_{T,8}(1/6K_2Cr_2O_7) + n_M(1/6K_2Cr_2O_7) + n_H(1/6K_2Cr_2O_7) = n(1/6K_2Cr_2O_7)$;
 $1,25 \cdot 10^3/M(1/6K_2Cr_2O_7) + 6 \cdot 0,0405 \cdot 400 + 0,222 \cdot 250 = c(1/6K_2Cr_2O_7) \cdot 1000$;
 $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,178$ моль/л.

400. 0,53 г.

401. 23,4 мл.

402. 14 мг; необходимо применение метода пипетирования.

$n(1/2Na_2C_2O_4) = n(1/5KMnO_4)$; $m(Na_2C_2O_4)/M(1/2Na_2C_2O_4) = 0,050 \cdot 4,0$;
 $m(Na_2C_2O_4) = 14$ мг.

Относительная погрешность взвешивания такой массы $(0,1/14) \cdot 100 =$
 $= 0,7$ %. С целью уменьшения погрешности необходимо применить метод

пипетирования с аликвотной частью навески 1/10.

403. а) 22 мл; б) 23 мл.

404. От 200 до 330 мг.

405. 800 мг.

406. 11,7 мл.

407. 274,3 мг.

408. $c(1/5KMnO_4) = 0,0765$ моль/л; $T(KMnO_4/Fe) =$
 $= 0,004256$ г/мл.

409. $c(Na_2S_2O_3) = 0,1024$ моль/л; $T(Na_2S_2O_3/I) =$
 $= 0,01299$ г/мл.

410. $c(I) = 0,1163$ моль/л; $T(I) = 14,76$ г/л.

411. 0,0925 моль/л.

412. 0,01581 г/мл.

413. а) 0,00574 г/мл; б) 0,01146 г/мл,

414. 115,7 мг.

$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$; $\text{IO}_3^- + 7\text{I}^- + 12\text{H}^+ \rightarrow 4\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.
В первой реакции $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2n(\text{I}_2)$, во второй — $n(\text{I}_2) = 4n(\text{IO}_3^-)$ и, следовательно, $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2 \cdot 4n(\text{IO}_3^-)$. Из стехиометрии формулы осадка $n(\text{IO}_3^-) = \frac{1}{2}n(\text{Hg})$; таким образом, $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = (2 \cdot 2 \cdot 4/5)n(\text{Hg})$ или $\frac{16}{5}n(\text{Hg}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$; $16m(\text{Hg})/[5M(\text{Hg})] = 0,1000 \cdot 18,45$; $m(\text{Hg}) = 115,7$ мг.

415. $T(\text{Na}_3\text{AsO}_3/\text{I}) = 0,001448$ г/мл.

416. 0,000761 г/мл.

417. 35,29 мг.

418. 0,3610 ммоль.

$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$; $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6n(\text{KIO}_3)$; $0,1010 \cdot 21,45 = 6n(\text{KIO}_3)$; $n(\text{KIO}_3) = 0,3610$ ммоль.

419. 0,01204 г/мл.

420. 47,77 %.

421. 1,75 %.

$n(\frac{1}{3}\text{Pb}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$; $[\omega(\text{Pb})/100] \cdot 4500/M(\frac{1}{3}\text{Pb}) = 0,0912 \cdot 12,50$;
 $\omega(\text{Pb}) = 1,75$ %.

422. 1,33 %.

423. 0,033 %.

424. 7,47 %.

425. 75,4 %.

426. 85,0 %.

427. 86,3 %.

428. 37,4 %.

429. 0,81 %.

430. Fe_3O_4 .

Молярная масса эквивалента составляет 77,14 г/моль. Из значений $M(\text{FeO}) = 71,85$, $M(\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3) = 79,85$ и $M(\frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4) = 77,17$ г/моль лучше всего подходит (в пределах погрешности титриметрического анализа) значение 77,17 г/моль, что соответствует формуле оксида Fe_3O_4 .

431. $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 7,99$ %; $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 19,77$ %.

432. $\omega(\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 81,7$ %; $\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 14,4$ %.

433. $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 80,95$ %; $\omega(\text{SO}_3) = 18,3$ %; $\omega(\text{SO}_2) = 0,75$ %.

434. 0,1833 моль/л.

Образовавшаяся молекула NaHSO_3 эквивалентна в реакциях восстановления нота двум молекулам $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Таким образом, кажущаяся концентрация тиосульфата выше исходной на 1 %.

435. 0,45 г/л.

436. 3,20 мг/л.

$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2n(\text{I}_2) = 2n(\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 4n(\text{O}_2)$ или $4n(\text{O}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$;
 $[4T(\text{O}_2) \cdot 10^{-3}/M(\text{O}_2)](256 - 4) = 0,0105 \cdot 9,60$; $T(\text{O}_2) = 3,20$ мг/л.

437. 1,4 мг/л.

С учетом стехиометрического состава гексацианоферратов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: $n(\text{CN}^-) = n_{\text{сумм}}(\text{CN}^-) - 6n(\text{Fe})$; $[T(\text{CN}^-)10^{-3}/M(\text{CN}^-)] \cdot 200 = (200/50) \cdot 0,0102 \cdot 2,50 = [6 \cdot 4,24 \cdot 10^{-3}/M(\text{Fe})] \cdot 200$; $T(\text{CN}^-) = 1,4$ мг/л.

438. 0,87 %.

$$n(1/2\text{Na}_3\text{AsO}_3) = n(1/5\text{Mn}).$$

Анализ «нормали»: $[T(\text{Na}_3\text{AsO}_3/\text{Mn}) \cdot 10^3/M(1/5\text{Mn})] \cdot 15,6 = (1,15/100) \times$
 $\times 0,3545 \cdot 10^3/M(1/5\text{Mn}); T(\text{Na}_3\text{AsO}_3/\text{Mn}) = 0,000261 \text{ г/мл.}$

Анализ образца: $\omega(\text{Mn}) = 0,000261 \cdot 12,8 \cdot 100/0,3840 = 0,87 \%$.

439. 1,97 %.

440. 0,18 %.

Из данных предварительного анализа: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,000805 \times$
 $\times 10^3/[M(1/2\text{S}) \cdot 1,03]$.

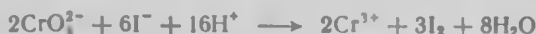
$n(1/2\text{S}) = n(\text{I}) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3); [\omega(\text{S})/100] \cdot 6930/M(1/2\text{S}) = [0,805/M(1/2\text{S})] \times$
 $\times 20,0 - \{0,805/[M(1/2\text{S}) \cdot 1,03]\} \cdot 4,8; \omega(\text{S}) = 0,18 \%$.

441. 0,72 %.

442. 52,9 мг.

Стехиометрию превращений см. в ответе к задаче 390, г.

443. 28,7 мг.



Момент эквивалентности зафиксирован, когда $n(1/3\text{K}_2\text{CrO}_4) - n(1/3\text{BaCl}_2) +$
 $+ n(1/3\text{SO}_4) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ или $n(1/3\text{SO}_4) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) + n(1/3\text{BaCl}_2) -$
 $- n(1/3\text{K}_2\text{CrO}_4); m(\text{SO}_4)/M(1/2\text{SO}_4) = 0,1000 \cdot 4,85 + 3 \cdot 0,0505 \cdot 20,00 - 3 \times$
 $\times 0,0100 \cdot 20,00; m(\text{SO}_4) = 28,7 \text{ мг.}$

444. 18,81 %.

Предварительный анализ: $n'(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n'(1/5\text{KMnO}_4);$

$(50/200) c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 50,00 = 0,1090 \cdot 48,20; c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 4(48,20/50,00) \cdot 0,1090.$

Анализ: $(50/200) [n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - n(1/2\text{CaO})] = n(1/3\text{KMnO}_4);$

$(50/200) [c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 25,00 - (\omega(\text{CaO})/100) \cdot 1063/M(1/2\text{CaO})] = 0,1090 \cdot 4,85;$
 $\omega(\text{CaO}) = 18,81 \%$.

445. 136 мг.

446. $T(\text{KMnO}_4/\text{Cr}) = 0,00156 \text{ г/мл}; c(1/5\text{KMnO}_4) =$
 $= 0,0900 \text{ моль/л}; T(\text{FeSO}_4) = 0,00486 \text{ г/мл.}$

447. 49 мл.

448. 2,9 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 60,2 % $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}.$

449. 92,8 % NaHSO_3 , 3,5 % $\text{Na}_2\text{SO}_3.$

По данным второго анализа можно рассчитать массовую долю NaHSO_3 :
 $n(\text{NaHSO}_3) = n(\text{NaOH}); (50/200) [\omega(\text{NaHSO}_3)/100] \cdot 1000/M(\text{NaHSO}_3) =$
 $= 0,1000 \cdot 22,30; \omega(\text{NaHSO}_3) = 92,8 \%$.

Концентрация рабочего раствора иода для первого анализа составляет
 $c(\text{I}) = 0,1000 \cdot 24,30/25,00 \text{ моль/л.}$

По данным первого анализа: $n'(1/2\text{NaHSO}_3) + n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = n(\text{I}) -$
 $- n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3); (25/200) (98,5/100) \cdot 1000/M(\text{NaHSO}_3) + (25/200) [\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3)/100] \times$
 $\times 1000/M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,1000 (24,30/25,00) \cdot 25,00 - 0,1000 \cdot 1,30;$
 $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 3,5 \%$.

450. 129,9 %.

$\omega(\text{I}_2) = [m(\text{I})/m_{\text{наб}}] \cdot 100 = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) M(\text{I}) (V_2 - V_1) \cdot 100/m_{\text{наб}} =$
 $= 0,1005 \cdot 126,9 \cdot (20,90 - 7,30) \cdot 100/(0,1335 \cdot 10^3) = 129,9 \%$.

$$451. \omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = c(\text{I}_2) (V_1 - V_2) M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot 100 / (5m_{\text{нав}}) = 68,8 \%$$

Холостой опыт: $n(\text{HIO}_4) = n(\text{Na}_2\text{AsO}_4) - n''(\text{I}_2)$.

Анализ: $5n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = n(\text{HIO}_4) - n(\text{Na}_2\text{AsO}_4) + n'(\text{I}_2)$ или, используя данные холостого опыта, $5n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = n(\text{Na}_2\text{AsO}_4) - n''(\text{I}_2) - n(\text{Na}_2\text{AsO}_4) + n'(\text{I}_2) = n'(\text{I}_2) - n''(\text{I}_2)$; $5[\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)/100] m_{\text{нав}}/M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = c(\text{I}_2) V_1 - c(\text{I}_2) V_2$; $\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = c(\text{I}_2) (V_1 - V_2) M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot 100 / (5m_{\text{нав}}) = 68,8 \%$.

$$452. 185,3 \text{ мг/л.}$$

$$4n(\text{Zn}) = n_{\text{сущ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - n_{\text{ост}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3); [4T(\text{Zn}) \cdot 10^{-3} / M(\text{Zn})] \cdot 10,00 = 0,0985 (16,85 - 5,34); T(\text{Zn}) = 185,3 \text{ мг/л.}$$

$$453. 87,9 \%$$

$$6n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 2n(\text{I}_2) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3); 6(10/250) [\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})/100] \cdot 1,020 \times 10^3 / M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 2 \cdot 0,1025 \cdot 20,00 - 0,1030 \cdot 17,60; \omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 87,9 \%$$

$$454. \text{ а) } 112,7 \text{ г/моль; б) } 141,3 \%; \text{ в) } 224,6 \%$$

$$\text{а) } n(\text{X}) = n(\text{Br}_2) - 1/2 n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3); 0,1122 \cdot 10^3 / M(\text{X}) = 0,1021 \cdot 20,00 - 0,1035 \cdot 20,27/2; M(\text{X}) = 112,7 \text{ г/моль.}$$

$$\text{б) } \omega(\text{Br}_2) = [m(\text{Br}_2)/m(\text{X})] \cdot 100 = [n(\text{X}) M(\text{Br}_2)/m(\text{X})] \cdot 100 = [(0,1021 \times 20,00 - 0,1035 \cdot 20,27/2) M(\text{Br}_2)/(0,1122 \cdot 10^3)] \cdot 100 = 141,4 \%$$

$$\text{в) } \omega(\text{I}_2) = \omega(\text{Br}_2) M(\text{I}_2)/M(\text{Br}_2) = 224,6 \%$$

$$455. 66,5 \%$$

Холостой опыт: $n_{25 \text{ мл}}(\text{I}_2) = 1/2 n_{\text{хол}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1004 \cdot 41,04/2$.

$$\text{Анализ: } n(\text{I}_2) = n_{25 \text{ мл}}(\text{I}_2) - 1/2 n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3); m(\text{I}_2)/M(\text{I}_2) = 0,1004 \times 41,04/2 - 0,1004 \cdot 26,86/2; m(\text{I}_2) = 180,7 \text{ мг; } \omega(\text{I}_2) = (180,7/217,7) \cdot 100 = 66,5 \%$$

456. С увеличением ионной силы раствора окислительный потенциал становится: а) меньше; б) больше; в) меньше; г) меньше; д) больше; е) меньше.

$$457. \text{ а) } -0,007 \text{ В; б) } 0,006 \text{ В; в) } -0,006 \text{ В; г) } -0,019 \text{ В; д) } 0,047 \text{ В; е) } -0,035 \text{ В.}$$

Для ионной силы 0,1: $f_1 = 0,77$, $f_2 = 0,36$, $f_3 = 0,10$, $f_4 = 0,016$. В соответствии с уравнением (5.16) при увеличении ионной силы раствора реальный стандартный потенциал изменяется на величину $(0,059/z) \lg \frac{f(\text{Ox})^m f(\text{A})^a}{f(\text{Red})^n f(\text{B})^b} \dots$

$$\text{а) } 0,059 \lg 0,77 = -0,007 \text{ В; б) } (0,059/2) \lg (1/0,77^2)^{-1} = 0,006 \text{ В; в) } (0,059/8) \times \lg (0,77 \cdot 0,77^2/0,77) = -0,006 \text{ В; г) } 0,059 \lg (0,36/0,77) = -0,019 \text{ В; д) } 0,059 \times \lg (0,10/0,016) = 0,047 \text{ В; е) см. пример 5.11.}$$

$$458. \text{ а) } \text{возрастет; б) не изменится; в—е) } \text{возрастет.}$$

$$459. 1,51 \text{ В.}$$

В табл. 9 приложения для редоксперехода $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ находим $E^\circ = 1,51 \text{ В. pH} = 0$ по условию задачи, $E^\circ, r = 1,51 - (0,059/5) \text{ pH} = 1,51 \text{ В.}$

$$460. \text{ а) } 1,53 \text{ В; б) } 1,51 \text{ В; в) } 1,49 \text{ В.}$$

$$\text{а) } E = 1,51 + (0,059/5) \lg (100/1) = 1,51 + 0,024 = 1,53 \text{ В;}$$

$$\text{б) } E = 1,51 + (0,059/5) \lg (1/1) = 1,51 + 0 = 1,51 \text{ В;}$$

$$\text{в) } E = 1,51 + (0,059/5) \lg (1/100) = 1,51 - 0,024 = 1,49 \text{ В.}$$

$$461. -0,58 \text{ В.}$$

$$462. 1,43 \text{ В.}$$

463. а) 1,11 В; 6) 0,75 В.

464. Окислительная способность редокспары: а) уменьшася; б) возрастает; в) уменьшается.

465. 0,71 В.

$E^{\circ} = 0,77$ В (см. табл. 9 приложения). $[\text{OH}^-] = K(\text{H}_2\text{O})/10^{-\text{pH}} = 1,0 \cdot 10^{-14}/1,0 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-12}$ моль/л. Для гидроксокомплексов железа(III) в табл. 8 приложения находим: $\lg \beta_1 = 11,87$; $\lg \beta_2 = 21,17$; $\lg \beta_3 = 30,67$. По уравнениям (5.22) и (5.23) рассчитаем молярные доли незакомплексованных ионов железа:

$$x(\text{Fe}^{2+}) = (1 + 10^{5,56} \cdot 10^{-11,0} + 10^{9,77} \cdot 10^{-22,0} + 10^{9,56} \cdot 10^{-44,0})^{-1} = 1,00$$

$$x(\text{Fe}^{3+}) = (1 + 10^{11,87} \cdot 10^{-41,0} + 10^{21,17} \cdot 10^{-22,0} + 10^{30,67} \cdot 10^{-33,0})^{-1} = 0,11$$

$$E^{\circ'} = 0,77 + 0,06 \lg (0,11/1,00) = 0,77 - 0,06 = 0,71 \text{ В}$$

466. а) 0,50 В; 6) -0,13 В.

Ионную силу раствора не учитываем по условию задачи. В табл. 7 приложения находим для фтористоводородной кислоты $K = 6,2 \cdot 10^{-4}$ ($\text{pK} = 3,21$). По уравнению (4.23) вычисляем равновесную концентрацию фторид-ионов:

при $\text{pH} = 1$ $[\text{F}^-] = c(\text{NaF}) x(\text{F}^-) = 1 \cdot 6,2 \cdot 10^{-4} / (6,2 \cdot 10^{-4} + 1) = 6,2 \times 10^{-4}$ моль/л

при $\text{pH} = 4$ $[\text{F}^-] = 1 \cdot 6,2 \cdot 10^{-4} / (6,2 \cdot 10^{-4} + 10^{-4}) = 0,85$ моль/л

Допустим, что ввиду малой концентрации ионов железа(III) равновесная концентрация фторид-ионов останется практически постоянной.

Согласно данным табл. 8 (см. приложение) фторидные комплексы образуют только ионы железа(III): $\lg \beta_1 = 6,04$, $\lg \beta_2 = 10,74$, $\lg \beta_3 = 13,74$, $\lg \beta_4 = 15,74$; $\lg \beta_5 = 16,10$ и $\lg \beta_6 = 16,10$.

В соответствии с уравнением (5.22) молярная доля незакомплексованных ионов Fe^{3+} составит:

при $\text{pH} = 1$ $x(\text{Fe}^{3+}) = (1 + 10^{6,04} \cdot 10^{-3,21} + 10^{10,74} \cdot 10^{-6,42} + 10^{13,74} \times 10^{-9,63} + 10^{15,74} \cdot 10^{-12,82} + 10^{16,10} \cdot 10^{-16,03} + 10^{16,10} \cdot 10^{-19,24})^{-1} = (3,5 \cdot 10^4)^{-1}$

при $\text{pH} = 4$ $x(\text{Fe}^{2+}) = 1 + 10^{6,04} \cdot 0,86 + 10^{10,74} \cdot 0,74 + 10^{13,74} \cdot 0,63 + 10^{15,74} \times 0,54 + 10^{16,10} \cdot 0,47 + 10^{16,10} \cdot 0,40)^{-1} = (1,4 \cdot 10^{15})^{-1}$

По уравнению (5.25), найдя в табл. 9 $E^{\circ} = 0,77$ В, вычислим:

при $\text{pH} = 1$ $E^{\circ'} = 0,77 + 0,059 \lg (3,5 \cdot 10^4)^{-1} = 0,77 - 0,27 = 0,50 \text{ В}$

при $\text{pH} = 4$ $E^{\circ'} = 0,77 + 0,059 \lg (1,4 \cdot 10^{15})^{-1} = 0,77 - 0,90 = -0,13 \text{ В}$

Если концентрация ионов железа(III) соизмерима с концентрацией фторида натрия, расчет нужно уточнить последовательным приближением.

467. 1,05 В.

Основное равновесие: $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$. $E = E^{\circ} + 0,059 \lg ([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+])$; $E^{\circ} = 0,16 \text{ В}$.

Конкурирующее (побочное) равновесие: $\text{Cu}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{CuI} \downarrow$. $K_S = [\text{Cu}^+][\text{I}^-]$; $[\text{Cu}^+] = K_S/[\text{I}^-]$; $K_S = 8,3 \cdot 10^{-17}$; $\text{p}K_S = 16,08$.

Суммарное равновесие: $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e \rightleftharpoons \text{CuI} \downarrow$. $E = E^{\circ} + 0,059 \lg ([\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]/K_S) = E^{\circ'} + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}]$, где $E^{\circ'} = E^{\circ} + 0,059 \lg [\text{I}^-] + 0,059 \text{p}K_S = 0,16 + 0,059 \lg 0,1 + 0,059 \cdot 16,08 = 0,16 - 0,06 + 0,95 = 1,05 \text{ В}$.

468. -0,16 В.

Равновесная концентрация ионов H^+ в 0,20 M растворе уксусной кислоты ($K = 1,74 \cdot 10^{-5}$) составляет: $[\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,20} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Потенциал водородного электрода в этих условиях: $E = 0 + 0,059 \lg 1,9 \times 10^{-3} = -0,16$ В.

469. $-0,30$ В.

470. $-0,065$ В.

471. 10,0.

$-0,59 = 0 + 0,059 \lg a(\text{H}^+) = -0,059 \text{ pH}; \text{pH} = 10,0.$

472. а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O};$

б) $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-;$ в) $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}.$

473. а) $K = 10^{152};$ слева направо практически полностью;

б) $K = 10^{-102};$ справа налево практически полностью.

В щелочной среде окислительная способность хромата и пероксида водорода изменяются, причем пероксид водорода в такой среде существует в форме HO_2^- ; $E^\circ'(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3) = -0,13 - 0,059 \cdot 5 \cdot 13/3 + 0,826 \cdot 5/3 = -0,03$ В; $E^\circ'(\text{HO}_2^-/\text{OH}^-) = 0,88 - 0,059 \cdot 3 \cdot 13/2 + 0,826 \cdot 3/2 = 0,97$ В; $\lg K = (-0,03 - 0,97) 2 \cdot 3/0,059 = -102; K = 10^{-102}.$

в) $K = 10^{-33};$ справа налево практически полностью;

г) $K = 10^{20};$ слева направо относительно полно;

д) $K = 10^{-30};$ слева направо практически полностью;

е) $K = 1,$ нет преимущественного направления протекания реакции.

474. а) $E_{\text{т.}} = 1,25$ В, $\Delta E_{\pm 0,1\%} = 0,61$ В, индикатор — нитрофенантролин; б) $E_{\text{т.}} = 1,00$ В, $\Delta E_{\pm 1\%} = 0,53$ В, индикатор — фенилантранниловая кислота.

Ионную силу раствора не учитываем по условию задачи. Потенциал начала и конца скачка титрования вычисляем по формулам (5.35) для пары $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ и (5.36) для пары $\text{Ce}(\text{IV})/\text{Ce}(\text{III})$; потенциал точки эквивалентности — по уравнению (5.39).

а. В хлорнокислой среде комплексообразование ионов обеих пар не наблюдается и $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ В. $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74$ В. Таким образом, $E_{99\%} = 0,77 + 0,059 \lg [99/(100 - 99)] = 0,95$ В; $E_{101\%} = 1,74 + 0,059 \lg [(101 - 100)/100] = 1,56$ В; $\Delta E_{\pm 1\%} = 1,56 - 0,95 = 0,61$ В; $E_{\text{т.}} = (1 \cdot 0,77 - 1 \cdot 1,74)/2 = 1,25$ В. Из индикаторов табл. 13 приложения подходит нитрофенантролин ($E^\circ = 1,25$ В).

б. В сернокислой среде согласно данным табл. 8 приложения происходит комплексообразование ионов железа. Для пары $\text{Ce}(\text{IV})/\text{Ce}(\text{III})$ это влияние учтено значением стандартного потенциала (см. табл. 9 приложения) и для $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л $E^\circ' = 1,44$ В. Для пары $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ значение реального стандартного потенциала в этих условиях вычислено в примере 5.14 и составляет 0,55 В. Таким образом: $E_{99\%} = 0,55 + 0,059 \lg [99/(100 - 99)] = 0,73$ В; $E_{101\%} = 1,44 + 0,059 \lg [(101 - 100)/100] = -1,26$ В; $\Delta E_{\pm 1\%} = 1,26 - 0,73 = 0,53$ В; $E_{\text{т.}} = (1 \cdot 0,55 + 1 \cdot 1,44)/2 = 1,00$ В. Подходящий индикатор — фенилантранниловая кислота ($E^\circ = 1,08$ В).

Сравнение обоих случаев показывает, что в результате комплексообразования в сернокислой среде за счет большей закомплексованности окислен-

ных форм ионов реальные стандартные потенциалы обеих пар уменьшились. Это приводит к сдвигу точки эквивалентности в сторону меньших значений потенциалов. Значение скачка титрования изменилось мало, так как соотношение незакомплексованных форм ионов обеих пар изменилось мало.

$$475. \text{ а) } E^{\circ'}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ В, } E_{\tau, \text{с}} = 1,15 \text{ В;}$$

$$\text{ б) } E^{\circ'}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,42 \text{ В, } E_{\tau, \text{с}} = 1,31 \text{ В.}$$

$$476. \text{ а) } \Delta E_{\pm 0,1 \%} = 0,19 \text{ В, } E_{\tau, \text{с}} = 1,43 \text{ В;}$$

$$\text{ б) } \Delta E_{\pm 0,1 \%} = 0,14 \text{ В; } E_{\tau, \text{с}} = 1,40 \text{ В.}$$

$$\text{ а) } E^{\circ}(\text{Ce(IV)/Ce(III)}) = 1,74 \text{ В; } E^{\circ}(\text{Ti(III)/Ti(I)}) = 1,28 \text{ В.}$$

$$E_{99,9 \%} = 1,28 + (0,059/2) \lg [99,9/(100,0 - 99,9)] = 1,28 + 0,09 = 1,37 \text{ В}$$

$$E_{100,1 \%} = 1,74 + 0,059 \lg [(100,1 - 100,0)/100] = 1,74 - 0,18 = 1,56 \text{ В.}$$

$$\Delta E_{\pm 0,1 \%} = 1,56 - 1,37 = 0,19 \text{ В} \quad E_{\tau, \text{с}} = (1,74 + 1,28 \cdot 2)/3 = 1,43 \text{ В}$$

б) $\text{pH} = 1,0$; $\text{pOH} = 14,0 - 1,0 = 13,0$; $[\text{OH}^-] = 10^{-13,0}$. Используя значения логарифмов констант образования гидроксокомплексов с ионами Ce^{4+} , Ce^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{+} , по уравнению (5.25) с учетом (5.22) и (5.23) вычислим значения реальных потенциалов пар:

$$E^{\circ'}(\text{Ce(IV)/Ce(III)}) = 1,74 + 0,59 \lg \left\{ (1 + 10^{4,6} \cdot 10^{-13,0} / [1 + 10^{13,28} \cdot 10^{-13,0} + 10^{27,06} (10^{-13,0})^2]) \right\} = 1,74 + 0,06 \lg (1/13) = 1,68 \text{ В.}$$

$$E^{\circ'}(\text{Ti(III)/Ti(I)}) = 1,28 + (0,059/2) \lg \left\{ 1/[1 + 10^{12,86} \cdot 10^{-13,0} + 10^{25,37} (10^{-13,0})^2] \right\} = 1,28 + 0,03 \lg 0,5 = 1,27 \text{ В}$$

$$E_{99,9 \%} = 1,27 + 0,09 = 1,36 \text{ В;} \quad E_{100,1 \%} = 1,68 - 0,18 = 1,50 \text{ В}$$

$$\Delta E_{\pm 0,1 \%} = 1,50 - 1,36 = 0,14 \text{ В.} \quad E_{\tau, \text{с}} = (1,68 + 1,27 \cdot 2)/3 = 1,40 \text{ В}$$

477. Можно, поскольку $\Delta E^{\circ} = 0,77 - (-0,44) > 0,36 \text{ В}$ (см. пример 5.18).

$$478. \text{ а) } 1,05 \text{ В; б) } 1,02 \text{ В.}$$

$$479. \text{ а) } [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 10^{70}, \text{ ошибка ничтожно мала;}$$

$$\text{ б) } [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0,7, \text{ ошибка — около } -30 \%. \quad E^{\circ'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В; } E^{\circ'}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 - 0,06 \cdot 14 \cdot 0,5/6 = 1,25 \text{ В;}$$

$$E_{\tau, \text{с}} = (1,25 \cdot 6 + 0,77)/(6 + 1) = 1,18 \text{ В.}$$

а. Стандартный потенциал E° фенилантраниловой кислоты 1,08 В. Для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при этом значении потенциала справедливо: $1,08 = 0,77 + 0,059 \lg [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ или $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 10^{70}$. Раствор недотитрован.

б. Стандартный потенциал E° дифениламина 0,76 В. В этом случае $0,76 = 0,77 + 0,059 \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$ или $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0,7$. Исходный раствор оттитрован примерно на 70 %.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1. Физические величины и единицы измерения, наиболее часто используемые в классических методах анализа

Наименование	Обозначение	Единицы измерения
Молярные		
Количество вещества	n	моль, ммоль
	ν	
Молярная масса	M	г/моль, мг/ммоль *
Молярная концентрация	c	моль/л, ммоль/мл *
Объем, вместимость	V	л, мл
Массовые		
Масса	m	г, мг
Массовая концентрация	T	г/л, г/мл, мг/мл *
Плотность	ρ	г/см ³
Относительные		
Массовая доля	ω	%
Молярная доля	x	ед., %
Относительная погрешность	$\Delta_{\text{отп}}$	%
* Применение указанных единиц измерения для выражения результатов расчета не допускается.		

Таблица 2. Относительные массы (M_r) элементов и различных формульных единиц

M_r — это отношение средней массы формульной единицы для природной смеси изотопов составляющих ее элементов к $1/12$ массы изотопа ^{12}C . Значения округлены до пяти значащих цифр.

Формула	M_r	Формула	M_r
Ag	107,87	Ag ₄ Fe(CN) ₆	643,43
2Ag	215,74	AgI	234,77
3Ag	323,61	AgNO ₂	153,88
Ag ₃ AsO ₃	446,53	AgNO ₃	169,87
Ag ₃ AsO ₄	462,53	Ag ₂ O	231,74
AgBr	187,78	Ag ₃ PO ₄	418,58
AgC ₂ H ₃ O ₂ (ацетат)	166,91	Ag ₂ S	247,80
AgC ₇ H ₄ NS ₂ (меркаптобенз- тиазолид)	274,11	Ag ₂ SO ₄	311,80
AgCN	133,89	AgVO ₃	206,81
AgCNO	149,89	Ag ₂ VO ₄	438,55
AgCNS	165,95	Al	26,981
Ag ₂ CO ₃	275,75	$1/3\text{Al}$	8,9938
AgCl	143,32	2Al	53,963
Ag ₂ CrO ₄	331,73	3Al	80,944
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	131,73	4Al	107,93
AgF	126,87	5Al	134,91
Ag ₃ Fe(CN) ₆	535,56	6Al	161,89

Формула	M_r	Формула	M_r
AlBr ₃	266,71	BO ₃	58,809
Al(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (ацетат)	204,12	B ₂ O ₃	69,620
Al(C ₉ H ₆ ON) ₃ (оксихинолят)	459,44	B ₄ O ₇	155,24
AlCl ₃	133,34		
AlCl ₃ · 6H ₂ O	241,43	Ba	137,34
AlF ₃	83,977	$\frac{1}{2}$ Ba	68,670
AlF ₅	140,97	2Ba	274,68
Al(NO ₃) ₃	213,00	3Ba	412,02
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	375,13	BaBr ₂	297,16
Al ₂ O ₃	101,96	BaBr ₂ · 2H ₂ O	333,19
$\frac{1}{6}$ Al ₂ O ₃	16,993	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · H ₂ O (ацетат)	273,45
Al(OH) ₃	78,004	BaCO ₃	197,35
AlPO ₄	121,95	BaC ₂ O ₄ (оксалат)	225,36
Al ₂ (SO ₄) ₃	342,15	BaCl ₂	208,25
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	666,42	BaCl ₂ · 2H ₂ O	244,28
		Ba(ClO ₃) ₂ · H ₂ O	322,26
As	74,922	BaClO ₄	236,79
$\frac{1}{2}$ As	37,461	BaClO ₄ · 3H ₂ O	290,84
$\frac{1}{3}$ As	24,974	BaCrO ₄	253,33
$\frac{1}{8}$ As	14,984	BaF ₂	175,34
2As	149,84	Ba(NO ₃) ₂	261,35
AsBr ₃	314,65	BaO	153,34
AsCl ₃	181,28	$\frac{1}{2}$ BaO	76,67
AsCl ₅	252,19	BaO ₃	169,34
AsI ₃	77,945	Ba(OH) ₂	171,35
AsO ₃	122,92	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	315,48
AsO ₄	138,92	$\frac{1}{2}$ Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	157,74
As ₂ O ₃	197,84	BaSO ₃	217,40
$\frac{1}{4}$ As ₂ O ₃	49,460	BaSO ₄	233,40
As ₂ O ₅	229,84	BaSeO ₄	280,30
As ₂ O ₇	261,84	BaSiF ₆	279,42
AsS ₄	203,18		
As ₂ S ₃	246,04	Be	9,0122
As ₂ S ₅	310,16	$\frac{1}{2}$ Be	4,5061
		2Be	18,024
Au	196,97	BeCO ₃	69,022
$\frac{1}{2}$ Au	65,656	BeCO ₃ · 4H ₂ O	141,08
2Au	393,93	BeCl ₂	79,918
AuCN	222,98	BeCl ₂ · 4H ₂ O	151,98
Au(CN) ₂	249,00	BeF ₂	47,009
Au(CN) ₄	301,04	BeF ₄	85,006
AuCl ₃	303,33	Be(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	187,07
AuCl ₃ · 2H ₂ O	339,36	BeO	25,012
AuCl ₄	338,78	Be(OH) ₂	43,027
		Be ₂ P ₂ O ₇	191,97
B	10,811	BeSO ₄	105,07
$\frac{1}{3}$ B	3,6037	BeSO ₄ · 4H ₂ O	177,13
2B	21,622		
3B	32,433	Bi	208,98
4B	43,244	$\frac{1}{3}$ Bi	69,660
BBr ₃	250,54	2Bi	417,96
BCl ₃	117,17	BiC ₆ H ₅ O ₃ (пирогаллат)	332,07
BF ₃	67,806	Bi(C ₉ H ₆ ON) ₃ (оксихинолят)	641,44
BF ₄	86,805	Bi(C ₁₂ H ₁₀ ONS) ₃ · H ₂ O (тио-нарид)	875,85
BO ₂	42,810		

Формула	M_r	Формула	M_r
BiCl_3	315,34	C_6H_5	77,107
$\text{BiCr}(\text{CNS})_6$	609,47	$2\text{C}_6\text{H}_5$	154,21
BiI_3	589,69	$3\text{C}_6\text{H}_5$	231,32
BiI_4	716,60	C_{10}H_6	126,16
$(\text{BiI}_4\text{H})(\text{C}_6\text{H}_7\text{ON})$ (оксихи- нолин)	862,77	C_{10}H_7	127,17
$(\text{BiI}_4\text{H})(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N})$ (хиналь- дин)	860,80	C_{10}H_8 (нафталин)	128,17
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	394,99	CH_3Br	94,944
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485,07	CHCl_3	119,38
Bi_2O_3	465,96	CH_3Cl	50,488
$(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	518,98	CH_3F	34,033
BiOBr	304,89	CH_3I	141,94
BiOCl	260,43	CH_3N_2	42,040
$(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	665,95	$2\text{CH}_3\text{N}_2$	84,081
$\text{BiONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	305,00	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$ (этилендиамин)	60,099
BiPO_4	303,95	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин)	79,102
Bi_2S_3	514,15	$2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	158,20
Br	79,904	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (нитрон)	312,38
2Br	159,81	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4$	412,84
3Br	239,73	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$	375,39
4Br	319,64	CH_2O	30,026
5Br	399,55	CH_3O	31,034
6Br	479,45	$2\text{CH}_3\text{O}$	62,069
BrO	95,908	CH_4O	32,042
BrO₃	127,91	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	43,046
$\frac{1}{6}\text{BrO}_3$	21,318	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,069
C	12,011	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat-ион)	148,07
2C	24,022	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (фенол)	94,11
3C	36,033	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ (антрапилат-ион)	136,13
4C	48,045	$\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$ (оксихинолин-ион)	144,15
5C	60,056	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ (оксихинолин)	145,16
6C	72,067	CN	26,018
7C	84,078	2CN	52,036
8C	96,089	3CN	78,054
CCl₄	153,82	4CN	104,07
CH₃	14,027	5CN	130,09
2CH_3	28,054	6CN	156,11
3CH_3	42,081	CNO	42,017
4CH_3	56,108	CNS	58,082
5CH_3	70,135	2CNS	116,16
6CH_3	84,162	3CNS	174,25
CH₃	15,035	4CNS	232,33
2CH_3	30,070	5CNS	290,71
3CH_3	45,105	6CNS	348,49
4CH_3	60,140	CO	28,011
5CH_3	75,175	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,056
6CH_3	90,210	CO₂	44,010
CH₄	16,043	$\frac{1}{2}\text{CO}_2$	22,005
C₂H₂	26,038	2CO_2	88,020
C₂H₄	29,062	3CO_2	132,03
$2\text{C}_2\text{H}_4$	58,124	CO₃	60,009
$3\text{C}_2\text{H}_4$	87,186	$\frac{1}{2}\text{CO}_3$	30,005
		2CO_3	120,02
		3CO_3	180,03
		C₂O₄	88,020
		CO₂H	45,018

Формула	M_r	Формула	M_r
CS_2	76,139	CaSO_4	136,14
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	76,120	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	145,15
Ca	40,08	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,17
$\frac{1}{2}\text{Ca}$	20,040	CaS_2O_3	152,21
2Ca	80,16	$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	260,30
3Ca	120,24	CaSiF_6	182,16
CaBr_2	199,90	CaSiO_2	116,16
$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	307,99	CaWO_4	287,93
CaC_2	64,10	Cd	112,40
$\text{Ca}(\text{CHO}_2)_2$ (форминат)	130,12	$\frac{1}{2}\text{Cd}$	56,200
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (ацетат)	158,17	2Cd	224,80
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ (лактат)	218,22	CdBr_2	272,22
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	308,30	$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	344,28
$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (цитрат)	498,45	$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (ацетат)	230,49
$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	570,51	$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	266,52
$\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_5)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (пикролонат)	710,58	$\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{CNS})_2$ (пиридин)	386,77
CaCN_2 (цианамид)	80,10	$\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{CNS})_2$	544,97
CaCO_3	100,09	$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{NS}_2)_2$ (меркаптобензтиазолид)	444,89
$\frac{1}{2}\text{CaCO}_3$	50,045	$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2$ (антранилат)	384,66
CaC_2O_4	128,10	$\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ (оксихинолят)	400,71
$\frac{1}{2}\text{CaC}_2\text{O}_4$	64,050	$\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	436,74
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146,12	$\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ (хиальдинат)	456,73
CaCl_2	110,99	$\text{Cd}(\text{CN})_2$	164,44
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	219,08	CdCO_3	172,41
$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	142,98	CdCl_2	183,31
$\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	215,05	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	201,32
CaCrO_4	156,07	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	228,34
$\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	192,10	$\text{CdHg}(\text{CNS})_4$	545,32
CaF_2	78,08	CdI_2	366,21
$\text{CaFe}(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	508,30	$\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	243,43
CaH_2	42,10	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	236,40
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	162,11	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	308,47
$\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	81,057	CdO	128,40
CaHPO_4	136,06	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	146,41
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,09	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	398,74
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	234,05	CdS	144,46
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	252,07	CdSO_4	208,46
$\text{Ca}(\text{HS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	214,32	$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$	256,50
$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$	202,22	Ce	140,12
CaI_2	293,89	$\frac{1}{4}\text{Ce}$	35,030
CaMoO_4	200,02	$\frac{1}{2}\text{Ce}$	46,707
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	164,09	2Ce	280,24
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236,15	$\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (этилендиаммоний)	774,70
CaO	56,08	$\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_3$ (оксихинолят)	572,58
$\frac{1}{2}\text{CaO}$	28,040	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	544,30
2CaO	112,16	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	706,44
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74,09	CeCl_3	246,48
$\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2$	37,047	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	372,59
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	198,02	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$	548,23
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310,18		
CaS	72,14		
CaSO_3	120,14		
$\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	156,17		

Формула	M_r	Формула	M_r
$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	584,26	Cr	51,996
$\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	632,55	$\frac{1}{3}\text{Cr}$	17,332
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	326,13	2Cr	103,99
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434,23	3Cr	155,99
CeO_2	172,12	CrCl_2	122,90
Ce_2O_3	328,24	CrCl_3	158,35
Ce_2O_4	484,36	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266,45
CePO_4	235,09	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$	238,01
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	332,24	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400,15
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	404,30	CrO	67,995
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	568,42	CrO ₂	99,994
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	712,55	CrO ₄	115,99
Cl	35,453	$\frac{1}{2}\text{CrO}_4$	38,665
2Cl	70,906	Cr_2O_3	151,99
3Cl	106,36	$\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{C}_3$	75,995
4Cl	141,81	Cr_2O_7	215,99
5Cl	177,27	$\frac{1}{6}\text{Cr}_2\text{O}_7$	35,998
6Cl	212,72	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	103,02
ClO	51,452	CrPO ₄	146,97
ClO ₂	67,452	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	392,18
ClO ₃	83,451	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	716,45
ClO ₄	99,451	Cs	132,90
Co	58,933	2Cs	265,81
$\frac{1}{3}\text{Co}$	19,644	$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	568,19
$\frac{1}{2}\text{Co}$	29,467	Cs_2CO_3	325,82
2Co	117,87	CsCl	168,36
3Co	176,80	CsClO_4	232,36
CoBr ₂	218,75	Cs_2CrO_4	381,80
CoBr ₂ · 6H ₂ O	326,84	$\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	481,80
$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ацетат)	249,08	CsI	259,81
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{CNS})_2$ (пиридин)	491,51	CsNO_3	194,91
$\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (цитрат)	627,07	Cs_2O	281,81
$\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ (антранилат)	331,20	CsOH	149,91
$\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (оксихинолят)	383,27	Cs_2PtCl_6	673,62
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (α-нитрозо-β-нафтол)	611,43	Cs_2SO_4	361,87
$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	182,98	Cu	63,546
CoCl_2	129,84	$\frac{1}{2}\text{Cu}$	31,770
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237,93	2Cu	127,08
CoCrO_4	174,93	3Cu	190,62
$\text{CoHg}(\text{CNS})_4$	491,85	CuBr_2	223,36
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	182,94	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ацетат)	199,65
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03	$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{CNS})_2$ (пиридин)	337,91
CoO	74,933	$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ (антранилат)	335,80
Co_2O_3	165,86	$\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_2$ (оксихинолят)	351,85
Co_3O_4	240,80	$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (хиннальдинат)	425,88
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	291,81	$\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (тиональд)	514,12
CoS	90,997	$\text{CuC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (купрон)	288,79
CoSO_4	154,99	CuCN	89,56
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	281,10	CuCNS	121,62
		CuCl	98,99

Формула	M_r	Формула	M_r
CuCl_2	134,45	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	399,88
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,48	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	562,02
$\text{CuHg}(\text{CNS})_4$	496,46		
CuI	190,44	Ga	69,72
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187,55	2Ga	139,44
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,60	$\text{Ga}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ (оксихинолят)	502,18
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	295,64	$\text{Ga}(\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{ON})_3$	975,59
CuO	79,54	(бромоксихинолят)	
$\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O}$	39,770	GaCl_3	176,08
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	97,55	Ga_2O_3	187,44
Cu_2O	143,08		
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	221,10	Ge	72,59
CuS	95,60	2Ge	145,18
Cu_2S	159,14	GeCl_4	214,40
CuSO_4	159,60	GeO_2	104,59
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	GeS_2	136,72
F	18,998	H	1,0080
2F	37,997	2H	2,0159
3F	56,995	3H	3,0239
4F	75,994	4H	4,0319
5F	94,992	5H	5,0399
6F	113,99	6H	6,0478
		7H	7,0558
		8H	8,0638
Fe	55,847	H_3AsO_4	141,94
$\frac{1}{3}\text{Fe}$	18,616	$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	411,85
$\frac{1}{2}\text{Fe}$	27,924	HBO_2	43,818
2Fe	111,69	H_3BO_3	61,833
3Fe	167,54	HBr	80,917
FeBr_3	295,57	HBrO	96,916
$\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	403,67	HBrO_3	128,91
Fe_3C	179,55	HCHO_2 (муравьиная)	46,026
$\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ (оксихинолят)	488,31	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (уксусная)	60,053
$\text{Fe}(\text{CN})_6$	211,95	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ (молочная)	90,079
FeCO_3	115,86	$\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (битартрат-ион)	149,08
FeCl_2	126,75	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (янтарная)	118,09
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198,81	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ (яблочная)	134,09
FeCl_3	162,21	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (винная)	150,09
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,30	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (лимонная)	192,13
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	177,88	$\text{H}_3\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210,14
$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	482,19	$\text{HC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NS}$ (сульфанило- вая)	173,19
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392,14	$\text{HC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	209,22
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	241,86	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (бензойная)	122,12
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	349,95	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_3$ (салициловая)	138,12
FeO	71,846	$\text{HC}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$ (антрапиловая)	137,14
Fe_2O_3	159,69	$\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (бифталат-ион)	165,13
$\frac{1}{6}\text{Fe}_2\text{O}_3$	26,615	$\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (фталевая)	166,13
$\frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{O}_3$	79,846	$\text{H}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}$ (сульфосали- циловая)	218,19
Fe_3O_4	231,54	$\text{H}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	254,22
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	106,87	$\text{HC}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}$ (хинальдино- вая)	173,17
FePO_4	150,82	$\text{HC}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	209,20
FeS	87,91		
FeS_2	119,98		
FeSO_4	151,91		
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,02		

Формула	M_r	Формула	M_r
$H_4C_{10}H_{12}O_8N_2$ (комплекс II)	292,25	H_2SO_3	114,08
HCN	27,026	H_2Se	80,98
$HCNS$	59,090	H_2SeO_3	128,97
HCO_2	45,018	H_2SeO_4	144,97
$2HCO_2$	90,036	H_2Te	129,62
$3HCO_2$	135,05	H_2TeO_4	194,03
HCO_3	61,017	H_6TeO_4	229,64
H_2CO_3	62,025	H_2WO_4	249,86
$H_2C_2O_4$ (щавелевая)	90,036	Hg	200,59
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126,07	$\frac{1}{2}Hg$	100,29
$\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	63,033	$2Hg$	401,18
HCl	36,461	$HgBr_2$	360,41
$HClO$	52,460	$Hg(C_2H_3O_2)_2$ (ацетат)	318,68
$HClO_3$	84,459	$Hg(C_5H_5N)_2Cr_2O_7$ (пиридин)	574,78
$HClO_4$	100,46	$Hg(C_7H_6O_2N)_2$ (антранилат)	472,85
H_2CrO_4	118,01	$Hg(C_{12}H_{10}ONS)_2$ (тионалид)	633,16
$H_2Cr_2O_7$	218,00	$H_7C_2O_4$ (оксалат)	288,61
HF	20,006	$Hg(CN)_2$	252,63
HI	127,91	$HgCl_2$	271,50
HIO	143,91	Hg_2Cl_2	472,09
HIO_3	175,91	$HgCrO_4$	316,58
HIO_4	191,91	HgI_2	454,40
H_2IO_4	227,94	$Hg(NO_3)_2$	324,60
$H_2MoO_4 \cdot H_2O$	179,97	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	342,62
HNO_2	47,013	$Hg_2(NO_3)_2$	625,19
HNO_3	63,013	$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	561,22
H_2O	18,015	HgO	216,59
$2H_2O$	36,031	Hg_2O	417,18
$3H_2O$	54,046	HgS	232,65
$4H_2O$	72,061	Hg_2S	433,24
$5H_2O$	90,077	$HgSO_4$	296,65
$6H_2O$	108,09	Hg_2SO_4	497,24
$7H_2O$	126,11	$Hg(CNS)_2$	316,75
$8H_2O$	144,12	$Hg_2(CNS)_2$	517,34
H_2O_2	34,015	In	114,82
$\frac{1}{2}H_2O_2$	17,007	$\frac{1}{3}In$	38,273
$2H_2O_2$	68,029	$2In$	229,64
HPO_3	79,980	$In(C_6H_6ON)_3$ (оксихиниолят)	547,28
HPO_4	95,979	$InCl_3$	221,18
H_2PO_4	96,987	In_2O_3	277,64
H_3PO_3	81,996	$InPO_4$	209,79
H_3PO_4	97,995	Ir	192,2
$H_4P_2O_7$	177,97	$\frac{1}{4}Ir$	48,05
$HReO_4$	251,2	$\frac{1}{2}Ir$	96,10
H_2S	34,080	$IrCl_3$	298,6
$\frac{1}{3}H_2S$	17,040	$IrCl_4$	334,0
HSO_3	81,070	$IrCl_6$	404,9
$2HSO_3$	162,14	IrO_2	224,2
H_2SO_3	82,078	$Ir(OH)_3$	243,2
HSO_4	97,070	$Ir(OH)_4$	260,2
H_2SO_4	98,078	IrS	224,3
$\frac{1}{2}H_2SO_4$	49,039		
$2H_2SO_4$	196,16		
$H_2S_2O_3$	114,14		

Формула	M_r	Формула	M_r
	126,90	KHCO_3	100,12
2I	253,81	$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146,14
3I	380,71	$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	254,20
4I	507,62	KHF_2	78,107
5I	634,52	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$	389,91
6I	761,43	$1/12 \text{KH}(\text{IO}_3)_2$	32,493
ICl	162,36	KH_2PO_4	104,09
ICl_3	233,26	KH_2PO_4	136,09
IO	142,90	K_2HPO_4	174,18
IO_3	174,90	KHSO_3	120,17
$1/6 \text{IO}_3$	29,150	KHSO_4	136,17
IO_4	190,90	KI	166,01
K	39,102	KI_3	419,81
2K	78,204	KIO_3	214,01
3K	117,31	$1/6 \text{KIO}_3$	35,667
4K	156,41	KIO_4	230,00
5K	195,51	KMnO_4	158,04
6K	234,61	$1/5 \text{KMnO}_4$	31,607
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	474,39	$1/3 \text{KMnO}_4$	52,679
KAlSi_3O_8	278,34	2KMnO_4	316,0
KBF_4	125,91	$\text{KN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NO}_2)_2$ (дипикрил-аминат)	477,31
KBr	119,01	KNO_2	85,108
KBrO_3	167,01	KNO_3	101,11
$1/6 \text{KBrO}_3$	27,835	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	282,23
$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат)	98,147	K_2O	94,20
$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (тарtrat)	235,28	$1/2 \text{K}_2\text{O}$	47,102
$\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$	358,34	KOH	56,109
$\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (цитрат)	324,42	K_3PO_4	212,28
KCN	65,120	K_2PtCl_6	486,01
KCNO	81,119	KReO_4	289,3
KCNS	97,184	K_2S	110,27
K_2CO_3	138,21	$\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200,34
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	184,24	K_2SO_3	158,27
KCl	74,555	$\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	194,30
KClO_3	122,55	K_2SO_4	174,27
$1/6 \text{KClO}_3$	20,426	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	222,33
KClO_4	138,55	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	254,33
$\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	452,27	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	270,33
$\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	437,35	$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (тарtrat)	333,93
K_2CrO_4	194,20	K_2SiF_6	220,28
$1/3 \text{K}_2\text{CrO}_4$	64,733	K_2TiF_6	240,09
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,19	K_2WO_4	326,05
$1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	49,035		
$1/2 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	147,10	La	138,91
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	499,41	$1/3 \text{La}$	46,303
KF	58,100	2La	277,82
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	329,26	$\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	343,07
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	368,36	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	371,38
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	422,41	LaF_3	195,91
$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	503,26	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433,02
KH_2AsO_4	180,04	La_2O_3	325,82
K_2HASO_4	218,13	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	566,00
$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (битартрат)	188,18		
$\text{KHC}_6\text{H}_4\text{O}_4$ (бифталат)	204,23		

Формула	M_r	Формула	M_r
Li	6,939	MnCO ₃	114,95
2Li	13,878	MnCl ₂	125,84
3Li	20,817	MnCl ₂ · 4H ₂ O	197,90
LiBr	86,848	MnNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	185,96
Li ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 4H ₂ O (цитрат)	281,98	Mn(NO ₃) ₂	178,95
Li ₂ CO ₃	73,887	Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	287,04
LiCl	42,392	MnO	70,937
LiF	25,937	MnO ₂	86,937
LiH	7,947	MnO ₄	118,94
LiI	133,84	Mn ₂ O ₃	157,87
LiI · 3H ₂ O	187,89	Mn ₂ O ₄	228,81
LiNO ₃	68,944	Mn(OH) ₂	88,953
LiNO ₃ · 3H ₂ O	122,99	Mn ₂ P ₂ O ₇	283,82
Li ₂ O	29,877	MnS	87,002
LiOH	23,946	MnSO ₄	151,00
Li ₃ PO ₄	115,79	MnSO ₄ · 4H ₂ O	223,06
Li ₂ SO ₄	109,94	MnSO ₄ · 5H ₂ O	241,08
Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	127,95	MnSO ₄ · 7H ₂ O	277,11
Mg	24,312	Mo	95,94
1/2 Mg	12,156	2Mo	191,88
2Mg	48,624	3Mo	287,82
3Mg	72,936	MoO ₃	143,94
Mg ₃ As ₂ O ₇	310,46	MoO ₄	159,94
MgBr ₂	184,13	MoO ₂ (C ₉ H ₅ ON) ₂ (оксигино- лят)	416,25
MgBr ₂ · 6H ₂ O	292,22	MoS ₂	160,07
Mg(C ₉ H ₅ ON) ₂ (оксигино- лят)	312,62	MoS ₃	192,13
Mg(C ₉ H ₅ ON) ₂ · 2H ₂ O	348,65	N	14,007
MgCO ₃	84,321	2N	28,013
MgCl ₂	95,218	3N	42,020
MgCl ₂ · 6H ₂ O	203,31	4N	56,027
Mg(ClO ₄) ₂	223,21	5N	70,033
Mg(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	331,30	6N	84,040
MgF ₂	62,309	5,55N («желатин»)	77,737
Mg(HCO ₃) ₂	146,35	6,25N («белок»)	87,542
MgNH ₄ AsO ₄ · 6H ₂ O	289,36	6,37N («казеин»)	89,223
MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O	245,41	NH	15,015
Mg(NO ₃) ₂	148,32	NH ₂	16,023
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	256,41	2NH ₂	32,045
MgO	40,311	3NH ₂	48,068
1/2 MgO	20,155	NH ₃	17,031
Mg(OH) ₂	58,327	2NH ₃	34,061
Mg ₂ P ₂ O ₇	222,57	3NH ₃	51,092
MgSO ₄	120,37	4NH ₃	68,122
MgSO ₄ · 7H ₂ O	246,48	5NH ₃	85,153
MgSiO ₃	100,40	6NH ₃	102,18
Mg ₂ SiO ₄	140,71	NH ₄	18,039
Mn	54,938	2NH ₄	36,077
1/2 Mn	27,469	3NH ₄	54,116
2Mn	109,88	N ₂ H ₄	32,045
3Mn	164,81	N ₂ H ₄ · HCl	68,506
Mn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ (ацетат)	245,09	N ₂ H ₄ · 2HCl	104,97
Mn(C ₅ H ₅ N) ₄ (CNS) ₂ (пири- дин)	487,51	N ₂ H ₄ · H ₂ O	50,061

Формула	M_r	Формула	M_r
$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	130,12	N_2O	44,013
NH_2OH	33,026	N_2O_3	76,012
$NH_2OH \cdot HCl$	69,487	N_2O_4	92,011
$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$	164,14	N_2O_5	108,01
NH_2SO_3H	97,093		
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	453,33	Na	22,990
NH_4Br	97,948	2Na	45,980
$NH_4C_2H_3O_2$ (ацетат)	77,084	3Na	68,969
NH_4CNS	76,120	4Na	91,959
$(NH_4)_2CO_3$	96,086	5Na	114,95
$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$	114,10	6Na	137,94
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	142,11	Na_3AlF_6	209,94
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548,23	$NaAlSi_2O_6$	262,23
$(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	632,55	$NaAsO_2$	129,91
NH_4Cl	53,492	$Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$	424,07
NH_4ClO_4	117,49	$NaB(C_6H_5)_4$	342,23
$(NH_4)_2CrO_4$	152,07	$NaBH_4$	37,833
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	252,06	$NaBO_2 \cdot 4H_2O$	137,86
NH_4F	37,037	$NaBO_2 \cdot 4H_2O$	153,86
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	482,19	$Na_2B_4O_7$	201,22
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392,11	$\frac{1}{2}Na_2B_4O_7$	100,61
NH_4HCO_3	79,056	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381,37
NH_4HF_2	57,043	$\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	190,69
$NH_4H_2PO_4$	115,03	NaBiO ₃	279,97
$(NH_4)_2HPO_4$	132,06	NaBr	102,90
NH_4HS	51,111	$NaBr \cdot 2H_2O$	138,93
NH_4HSO_4	115,11	$NaBrO_3$	150,90
$(NH_4)_2Hg(CNS)_4$	468,99	$\frac{1}{6}NaBrO_3$	25,149
NH_4I	144,91	$NaC_2H_3O_2$ (ацетат)	82,035
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	1235,9	$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$	136,08
NH_4NO_2	64,044	$Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ (тарtrat)	230,08
NH_4NO_3	80,043	$Na_2C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$ (цитрат)	357,16
$NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$	209,07	$Na_2C_6H_4O_4$ (фталат)	210,10
NH_4OH	35,046	$NaCN$	49,008
$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	1876,3	$NaCNS$	81,072
$(NH_4)_2PdCl_6$	355,2	Na_2CO_3	105,99
$(NH_4)_2PtCl_6$	443,89	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	52,994
$(NH_4)_2S$	68,141	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	286,14
$(NH_4)_2SO_3$	116,14	$\frac{1}{2}Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	143,07
$(NH_4)_2SO_4$	132,14	$Na_2C_2O_4$ (оксалат)	134,00
$(NH_4)_2S_2O_3$	228,20	$\frac{1}{2}Na_2C_2O_4$	67,00
$(NH_4)_2SiF_6$	178,15	NaCl	58,443
$(NH_4)_2SnCl_6$	367,49	NaClO	74,442
NH_4VO_3	116,98	$NaClO_2$	106,44
NO	30,006	$NaClO_4$	122,44
NO_2	46,005	$Na_2Co(NO_2)_6$	403,94
2NO ₂	92,011	Na_2CrO_4	161,97
3NO ₂	138,02	$Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$	234,03
4NO ₂	184,02	$Na_2Cr_2O_7$	261,97
5NO ₂	230,03	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	298,00
6NO ₂	276,03	NaF	41,988
NO ₃	62,003	$Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$	484,07
2NO ₃	124,01	$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (ни- тропруссат)	297,95
3NO ₃	186,01	$NaHASO_3$	169,91
4NO ₃	248,02		

Формула	M_r	Формула	M_r
Na_2HAsO_4	185,91	$Na_2S_2O_4$	174,11
$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$	312,01	$Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$	210,14
$Na_2HASO_4 \cdot 12H_2O$	402,09	$Na_2S_2O_5$	190,10
$NaHC_4H_4O_6$ (битартрат)	172,07	$Na_2S_2O_6$	238,10
$NaHC_6H_4O_4$ (бифталат)	188,12	$Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$	481,11
$Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2$ (комплексон III)	336,21	Na_2SeO_3	172,94
$Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$	372,24	Na_2SiF_6	188,06
(комплексон III, дигидрат)		Na_2SiO_3	122,06
$NaHCO_3$	84,007	$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	266,71
$NaHC_2O_4$	112,02	$Na_2U_2O_7$	634,04
$NaHC_2O_4 \cdot H_2O$	130,03	$Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$	742,13
NaH_2PO_2	87,978	$NaVO_3 \cdot 4H_2O$	193,99
NaH_2PO_4	119,98	Na_2WO_4	293,81
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	156,01	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	329,84
Na_2HPO_4	141,96	$Na_2Zn(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 6H_2O$	1537,9
$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	177,99		
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	358,14	Nb	92,906
$NaHS$	56,062	2Nb	185,81
$NaHSO_3$	101,06	NbCl ₅	270,17
$NaHSO_4$	120,06	Nb ₂ O ₅	265,81
$NaHSeO_3$	150,96		
NaI	149,89	Ni	58,71
$NaIO_3$	197,89	$\frac{1}{2}Ni$	29,355
$NaIO_4$	213,89	2Ni	117,42
$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (тартрат)	282,23	$Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ (ацетат)	248,86
$NaMg(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 6H_2O$	1496,9	$Ni(C_2H_7O_2N_2)_2$ (диметил-глиоксимат)	288,94
Na_2MoO_4	205,92	$Ni(C_5H_5N)_4(CNS)_2$ (пиридин)	491,28
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	241,95	$Ni(C_7H_6O_2N_2)_2$ (антранилат)	330,97
NaN_3	65,010	$Ni(C_5H_6ON)_2$ (оксихинолят)	347,02
$NaNH_2$	39,012	$Ni(C_5H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$	383,05
$NaNH_4HPO_4$	137,01	$NiCO_3$	118,72
$NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$	209,07	$Ni(CO)_4$	170,75
$NaNO_2$	68,995	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237,71
$NaNO_3$	84,995	$NiCl_2$	129,62
Na_2O	61,979	$Ni(NO_3)_2$	182,72
$\frac{1}{2}Na_2O$	30,989	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,81
Na_2O_2	77,978	$Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	395,00
$NaOH$	39,997	NiO	74,71
$NaPO_3$	101,96	Ni_2O_3	165,42
Na_3PO_4	163,94	$Ni_2P_2O_7$	291,36
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	380,12	NiS	90,77
$Na_4P_2O_7$	265,90	$NiSO_3$	154,77
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	446,06	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280,88
Na_2S	78,044		
$Na_2S \cdot 9H_2O$	240,18	O	15,999
Na_2SO_3	126,04	$\frac{1}{2}O$	8,000
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	252,15	2O	31,999
Na_2SO_4	142,04	3O	47,998
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	322,19	4O	63,998
$Na_2S_2O_3$	158,11	5O	79,997
$\frac{1}{2}Na_2S_2O_3$	79,053	6O	95,996
$Na_2S_2O_7 \cdot 5H_2O$	248,18	7O	112,00
$\frac{1}{2}Na_2S_2O_7 \cdot 5H_2O$	124,09	8O	127,99

Формула	M_r	Формула	M_r
OCH ₃	31,034	PbMoO ₄	367,13
OC ₂ H ₅	45,062	Pb(NO ₃) ₂	331,20
OH	17,007	PbO	223,19
2OH	34,015	PbO ₂	239,19
3OH	51,022	Pb ₂ O ₄	685,57
4OH	68,029	Pb(OH) ₂	241,20
5OH	85,037	PbS	239,25
6OH	102,04	PbSO ₃	287,25
		PbSO ₄	303,25
O ₃	190,2	PbWO ₄	455,04
2O ₃	380,4		
OsCl ₄	332,0	Pd	106,4
OsO ₂	222,2	2Pd	212,8
OsO ₄	254,2	Pd(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂ (диметил-глиосимат)	336,6
P	30,974	Pd(C ₈ H ₆ ON) ₂ (окснхинолят)	394,7
$\frac{1}{5}$ P	6,1948	Pd(CN) ₂	158,4
$\frac{1}{3}$ P	10,325	PdCl ₂	177,3
2P	62,948	PdCl ₂ · 2H ₂ O	213,3
3P	92,921	PdCl ₄	248,2
PBr ₃	270,70	PdCl ₆	319,1
PCl ₂	137,33	PdI ₂	360,2
PCl ₅	208,24	Pd(NO ₃) ₂	230,4
PH ₃	33,998	PdO	122,4
PO ₂	62,973	PdS	138,5
PO ₃	78,972	PdSO ₄	202,5
PO ₄	94,971	PdSO ₄ · 2H ₂ O	238,5
2PO ₄	189,94		
P ₂ O ₃	109,95	Pt	195,09
P ₂ O ₅	141,94	$\frac{1}{4}$ Pt	43,773
P ₂ O ₇	173,94	$\frac{1}{2}$ Pt	97,545
POCl ₂	153,33	2Pt	390,18
P ₂ O ₅ · 24MoO ₃	3596,5	PtCl ₄	333,90
Pb	207,19	PtCl ₆	407,81
$\frac{1}{2}$ Pb	103,59	PtS	227,15
2Pb	414,38		
3Pb	621,57	Rb	85,47
PbBr ₂	367,01	2Rb	170,94
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ (ацетат)	325,28	RbAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	520,76
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · 3H ₂ O	379,33	Rb ₂ CO ₃	230,65
Pb(C ₂ H ₅) ₄	323,44	RbCl	120,92
Pb(C ₇ H ₄ NS ₂)OH (меркапто-бензтиазолид)	390,44	RbClO ₄	184,92
Pb(C ₇ H ₆ O ₂ N) ₂ (антринилат)	479,45	RbI	212,37
Pb(C ₁₀ H ₇ O ₅ N ₄) ₂ · 1,5H ₂ O (пикролонат)	760,60	RbNO ₃	147,47
Pb(C ₁₂ H ₁₀ ONS) ₂ (тионалид)	639,76	Rb ₂ O	186,94
PbCO ₃	267,20	Rb ₂ PtCl ₆	578,75
PbCl ₂	278,10	Rb ₂ SO ₄	267,00
PbCl ₄	349,00		
PbClF	261,64	Re	186,2
PbCrO ₄	323,18	2Re	372,4
PbF ₂	245,19	ReCl ₃	292,6
PbI ₂	461,00	ReCl ₅	363,5
		ReO ₂	218,2
		ReO ₃	234,2
		ReO ₄	250,2

Формула	M_r	Формула	M_r
Re_2O_7	484,4	Sc_2O_3	137,91
Rh	102,90	Se	78,96
2Rh	205,81	2Se	157,92
RhCl_3	209,26	SeO_2	110,96
RhO_2	134,90	SeO_3	126,96
Rh_2O_3	253,81	SeO_4	142,96
Ru	101,07	Si	28,086
2Ru	202,14	2Si	56,172
RuO_4	165,07	3Si	84,258
S	32,064	4Si	112,34
2S	64,13	5Si	140,43
3S	96,19	6Si	168,52
4S	128,26	SiC	40,097
5S	160,32	SiCl_4	169,90
6S	192,38	SiF_4	104,08
SH	33,072	SiF_6	142,08
2SH	66,14	SiH_4	32,118
3SH	99,22	SiO_2	60,085
SO_2	64,063	SiO_3	76,084
SO_3	80,062	2 SiO_3	152,17
SO_3H	81,070	3 SiO_3	228,25
2 SO_3H	162,14	4 SiO_3	304,34
SO_3Na	103,05	SiO_4	92,084
2 SO_3Na	206,10	2 SiO_4	184,17
SO_4	96,062	Si_3O_4	212,25
2 SO_4	192,12	Sn	118,69
3 SO_4	288,18	$\frac{1}{4}\text{Sn}$	29,673
S_2O_3	112,23	$\frac{1}{2}\text{Sn}$	59,345
S_2O_4	128,13	2Sn	237,38
S_2O_7	176,12	SnCl_2	189,60
S_2O_8	192,12	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225,63
S_4O_6	224,25	SnCl_4	260,50
Sb	121,75	SnO	134,69
$\frac{1}{3}\text{Sb}$	24,350	SnO_2	150,69
$\frac{1}{3}\text{Sb}$	40,583	SnS	150,75
$\frac{1}{2}\text{Sb}$	60,875	SnS_2	182,82
2Sb	243,50	SnS_3	214,88
$\text{SbC}_6\text{H}_5\text{O}_4$ (пирогаллат)	262,85	Sr	87,62
$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_3$ (оксихинолят)	554,21	$\frac{1}{2}\text{Sr}$	43,810
$\text{Sb}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_3$ (тионалид)	770,60	2Sr	175,24
SbCl_3	228,11	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (аце- тат)	214,72
SbCl_5	299,02	SrC_2O_4	175,64
SbI_3	502,46	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	193,66
SbOCl	173,20	SrCO_3	147,63
Sb_2O_3	291,50	SrCl_2	158,53
Sb_2O_5	323,50	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266,62
SbS_4	250,01	SrCrO_4	203,61
Sb_2S_3	339,69	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63
Sb_2S_5	403,82	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	283,69
Sc	44,956	SrO	103,62
2Sc	80,912		

Формула	M_r	Формула	M_r
Sr(OH) ₂	121,63	Tl ₂ S	440,80
Sr(OH) ₂ · 8H ₂ O	265,76	Tl ₂ SO ₄	504,80
SrSO ₃	167,68	U	238,03
SrSO ₄	183,68	^{1/2} U	39,672
SrS ₂ O ₃	199,75	^{1/4} U	59,508
Ta	180,95	2U	476,06
2Ta	361,90	3U	714,09
TaCl ₅	358,21	UCl ₄	379,84
Ta ₂ O ₅	441,89	UF ₄	314,02
Te	127,60	UF ₆	352,02
2Te	255,20	UO ₂	270,03
TeO ₂	159,60	2UO ₂	540,06
TeO ₃	175,60	UO ₃	286,03
TeO ₄	191,60	UO ₄	302,03
Th	232,04	U ₃ O ₈	842,09
2Th	464,08	UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ (ацетат)	388,12
Th(C ₉ H ₆ ON) ₄ (оксихинолят)	808,65	UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · 2H ₂ O	424,15
Th(C ₂ O ₄) ₂ · 6H ₂ O (оксалат)	516,17	UO ₂ (C ₉ H ₆ ON) ₂ · (C ₉ H ₇ ON)	703,50
ThCl ₄	373,85	(оксихинолят-оксихино- лин)	
Th(NO ₃) ₄	480,06	UO ₂ (NO ₃) ₂	394,04
Th(NO ₃) ₄ · 4H ₂ O	552,12	UO ₂ (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	502,13
Th(NO ₃) ₄ · 12H ₂ O	696,24	(UO ₂) ₃ NaMg(C ₂ H ₃ O ₂) ₉ · 6H ₂ O	1496,9
ThO ₂	264,04	(UO ₂) ₃ NaZn(C ₂ H ₃ O ₂) ₉ · 6H ₂ O	1537,9
Th(SO ₄) ₂	424,16	(UO ₂) ₃ P ₂ O ₇	714,00
Th(SO ₄) ₂ · 9H ₂ O	586,30	UO ₂ SO ₄	366,09
Ti	47,90	UO ₂ SO ₄ · 3H ₂ O	420,14
^{1/4} Ti	11,975	V	50,942
^{1/3} Ti	15,967	^{1/3} V	10,188
2Ti	95,80	^{1/4} V	12,735
TiCl ₃	154,26	2V	101,88
TiCl ₄	189,71	VCl ₄	192,75
TiO(C ₉ H ₆ ON) ₂ (оксихино- лят)	352,21	VO	66,941
TiO ₂	79,90	VOCl ₂	137,85
(TiO) ₂ P ₂ O ₇	301,74	VO ₂	82,941
TiOSO ₄	159,96	VO ₃	98,940
Tl	204,37	VO ₄	114,940
2Tl	408,74	V ₂ O ₃	149,88
TlBr	284,28	V ₂ O ₅ (C ₉ H ₆ ON) ₄ (оксихино- лят)	726,50
TlC ₇ H ₄ NS ₂ (меркаптобес- тиазолид)	370,61	V ₂ O ₅	181,88
TlC ₁₂ H ₁₀ ONS (тионалид)	420,65	W	183,85
TlCl	239,82	2W	367,70
Tl ₂ CrO ₄	524,73	WC	195,86
TlI	331,27	WCl ₆	361,12
TlNO ₃	266,37	WO ₂ (C ₉ H ₆ ON) ₂ (оксихино- лят)	504,16
Tl ₂ O	424,74	WO ₃	231,85
Tl ₂ O ₃	456,74	WO ₄	247,85
TlOH	221,38	Y	88,905
Tl ₂ PtCl ₆	816,55	2Y	177,81

Формула	M_r	Формула	M_r
Y_2O_3	225,82	$Zn(OH)_2$	99,38
Zn	65,37	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	458,11
$\frac{1}{2}Zn$	32,685	$Zn_3P_2O_7$	304,68
$2Zn$	130,74	ZnS	97,43
$3Zn$	196,11	$ZnSO_4$	161,43
$Zn(C_2H_3O_2)_2$ (ацетат)	183,46	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287,54
$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	219,49	Zr	91,22
$Zn(C_5H_5N)_2(CNS)_2$ (пириндин)	339,74	$2Zr$	182,44
$Zn(C_7H_5O_2N)_2$ (антракилат)	337,63	$Zr(C_5H_6ON)_4$ (оксихинолят)	667,84
$Zn(C_9H_6ON)_2$ (оксихинолят)	353,68	$ZrCl_4$	233,03
$Zn(CN)_2$	117,41	$Zr(NO_3)_4$	339,24
$ZnCO_3$	125,38	$Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$	429,32
$ZnCl_2$	136,28	ZrO_2	123,22
$ZnHg(CNS)_4$	498,29	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	322,25
$ZnNH_4PO_4$	178,38	ZrP_2O_7	265,16
$Zn(NO_3)_2$	189,38	$Zr(SO_4)_2$	283,34
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,47	$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	355,40
ZnO	81,37	$ZrSiO_4$	183,30

Таблица 3. Численные значения критерия $Q_{P, n}$

P	n					
	3	4	5	6	7	8
0,90	0,89	0,68	0,56	0,48	0,43	0,40
0,95	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48
0,99	0,99	0,89	0,76	0,70	0,64	0,58

Таблица 4. Значения коэффициента Стьюдента $t_{P, n}$

P	n						
	2	3	4	5	6	7	8
0,90	6,31	2,92	2,35	2,13	2,01	1,94	1,89
0,95	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36
0,99	63,7	9,92	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50

Таблица 5. Приближенные значения коэффициентов активности (f_i) ионов

Значения коэффициентов активности при ионной силе $I > 0,1$ вычислены по уравнению Дэвиса (4.16).

Ионная сила I	Значения f_i при заряде иона			
	1	2	3	4
0,0005	0,98	0,90	0,80	0,68
0,001	0,97	0,87	0,73	0,56
0,002	0,95	0,82	0,64	0,45
0,005	0,93	0,74	0,51	0,30
0,01	0,90	0,66	0,39	0,19
0,02	0,87	0,57	0,28	0,10
0,05	0,81	0,47	0,25	0,065
0,1	0,77	0,36	0,10	0,016
0,2	0,74	0,28	0,058	0,006
0,3	0,71	0,25	0,045	0,004
0,4	0,69	0,23	0,039	0,003
0,6	0,69	0,22	0,034	0,0025
0,8	0,69	0,23	0,038	0,003
1,0	0,70	0,24	0,042	0,0035

Таблица 6. Константы растворимости K_S (произведения растворимости) некоторых солей при 20 °C

Формула соли	K_S^0	pK_S^0	Формула соли	K_S^0	pK_S^0
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,8
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-13}$	11,09	Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃	$2,5 \cdot 10^{-29}$	28,60
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75	α -CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	20,40
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95	β -CoS	$2,0 \cdot 10^{-25}$	24,70
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08	Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,20
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52	CuBr	$5,25 \cdot 10^{-9}$	8,23
Ag ₂ O	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80	CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,6
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,92
Ag ₂ S	$2,0 \cdot 10^{-50}$	49,7	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-32}$	32,0	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	18,24	CuSCN	$4,8 \cdot 10^{-15}$	14,32
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	8,3	Fe(OH) ₃	$8 \cdot 10^{-38}$	37,2
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96	Fe(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-38}$	37,2
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	17,3
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6 \cdot 10^{-38}$	38,22	Hg ₂ Br ₂	$5,8 \cdot 10^{-33}$	22,24
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42	Hg ₂ O	$1,6 \cdot 10^{-23}$	22,8
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64	HgO	$3,0 \cdot 10^{-26}$	25,52
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,8
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70	Hg ₂ S	$1 \cdot 10^{-47}$	47
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6	Hg ₂ SO ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$	6,17
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,0	K ₃ PtCl ₆	$8 \cdot 10^{-8}$	2,1
CdC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$	7,8	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67

Формула соли	K_S^o	pK_S^o	Формула соли	K_S^o	pK_S^o
MgC ₂ O ₄	$8,5 \cdot 10^{-5}$	4,07	Pb(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-18}$	15,3
Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$	9,22	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,60
MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,6	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,6	Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,20
Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂ (диметилглиоксимат)	$2,3 \cdot 10^{-83}$	24,64	Sn(OH) ₄	$1 \cdot 10^{-57}$	57
α-NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$	18,50	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
β-NiS	$1 \cdot 10^{-24}$	24,0	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,80
PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$	13,13	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49
PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$	9,32	ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$	10,84
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75	ZnC ₂ O ₄	$2,75 \cdot 10^{-8}$	7,56
			Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$	16,92
			α-ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80
			β-ZnS	$2,5 \cdot 10^{-23}$	21,60

Таблица 7. Константы ионизации слабых кислот и оснований

Приведены ступенчатые константы ионизации кислот и оснований при комнатной температуре и нулевой ионной силе раствора.

Название	Формула	K	pK
Кислоты			
Азотистая	HNO ₂	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Бензойная	C ₆ H ₅ COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (орто)	H ₃ BO ₃	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Бромноватая	HOBrO ₂	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Гидрохинон	C ₆ H ₄ (OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
Дихромовая	H ₂ Cr ₂ O ₇	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,61
Железистосинеродистая	H ₄ Fe(CN) ₆	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	H ₃ AsO ₄	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая	H ₃ AsO ₃	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
8-Оксихинолин	C ₈ H ₇ ON	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Пероксид водорода	H ₂ O ₂	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Селенистая	H ₂ SeO ₃	$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,75
		$3,2 \cdot 10^{-8}$	8,50
		$1,15 \cdot 10^{-8}$	1,94
Серная	H ₂ SO ₄	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1,85
Сернистая	H ₂ SO ₃	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
		$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Сероводородная	H ₂ S	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Синильная	HCN	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
Угольная	H ₂ CO ₃	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
		$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
		$7,1 \cdot 10^{-8}$	2,15
Уксусная	CH ₃ COOH	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Фосфорная (орто)	H ₃ PO ₄	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3

Название	Формула		K	pK
Фтористоводородная	HF		$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хромовая	H ₂ CrO ₄	K ₁	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
		K ₂	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	K ₁	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		K ₂	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Эгилендиаминтетрауксусная	C ₂ H ₄ N ₂ (CH ₂ COOH) ₄	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
Основания				
Аммиак раствор	NH ₃ + H ₂ O		$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Гидразин	N ₂ H ₄ + H ₂ O		$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Кальция гидроксид	Ca(OH) ₂	K ₂	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Мочевина	CO(NH ₂) ₂ + H ₂ O		$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82

Таблица 8. Логарифмы суммарных констант устойчивости комплексных соединений

Приведены значения логарифмов суммарных констант устойчивости при комнатной температуре и нулевой ионной силе раствора ($\beta_i = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_i$).

Лиганд	Центральный ион	lg β_i					
		1	2	3	4	5	6
Br ⁻	Ag ⁺	4,38	7,34	8,00	8,73	8,44	—
	Hg ²⁺	9,05	17,33	19,74	21,00	—	—
	Pb ²⁺	2,23	3,00	2,83	2,93	—	—
CN ⁻	Ag ⁺	—	19,85	20,55	19,42	—	—
	Fe ²⁺	—	—	—	—	18,6	36,9
	Fe ³⁺	—	—	—	—	—	43,9
	Hg ²⁺	17,00	32,75	36,31	38,97	39,83	40,62
CO ₃ ²⁻	Ca ²⁺	3,2	—	—	—	—	—
	Cu ²⁺	6,77	10,01	—	—	—	—
	Pb ²⁺	—	9,09	—	—	—	—
Cl ⁻	Ag ⁺	3,04	5,04	5,04	5,30	—	—
	Bi ³⁺	2,43	4,7	5,0	5,6	6,1	6,42
	Ce ³⁺	0,48	—	—	—	—	—
	Cu ⁺	—	5,35	5,63	—	—	—
	Fe ³⁺	1,45	2,10	1,10	—	—	—
	Hg ²⁺	6,74	13,22	14,17	15,22	—	—
	Tl ³⁺	7,72	13,48	16,48	18,29	—	—
	Pt ²⁺	—	11,48	14,48	16,00	—	—
F ⁻	Al ³⁺	7,10	11,98	15,83	18,53	20,20	20,67
	Fe ³⁺	6,04	10,74	13,74	15,74	16,10	16,10
HPO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	7,2	—	—	—	—	—
	Fe ³⁺	9,75	—	—	—	—	—
H ₂ PO ₄ ⁻	Fe ³⁺	3,5	—	—	9,15	—	—

Лиганд	Централь- ный ион	lg K _{ок}					
		1	2	3	4	5	6
I ⁻	Ag ⁺	6,58	11,74	13,68	13,10	—	—
	Hg ²⁺	12,87	23,82	27,60	29,83	—	—
	Pb ²⁺	1,26	2,80	3,42	3,92	—	—
NH ₃	Ag ⁺	3,32	7,23	—	—	—	—
	Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,9
	Hg ²⁺	8,8	17,5	18,5	19,3	—	—
	Ni ²⁺	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01
OH	Ag ⁺	2,30	4,0	5,2	—	—	—
	Al ³⁺	9,0	?	27	33	—	—
	Bi ³⁺	12,4	15,8	?	35,2	—	—
	Ca ²⁺	1,46	11,0	—	—	—	—
	Ce ³⁺	4,6	—	—	—	—	—
	Ce ⁴⁺	13,28	27,06	—	—	—	—
	Cr ³⁺	10,1	17,8	?	29,9	—	—
	Cu ²⁺	6,0	13,18	14,42	14,56	—	—
	Fe ²⁺	5,56	9,77	9,67	8,56	—	—
	Fe ³⁺	11,87	21,17	30,67	—	—	—
	Hg ₂ ²⁺	9,0	—	—	—	—	—
	Hg ²⁺	10,30	21,70	21,20	—	—	—
	Ni ²⁺	4,97	8,55	11,33	—	—	—
	Pb ²⁺	7,52	10,54	13,95	—	—	—
	Sn ²⁺	11,93	20,91	25,40	—	—	—
	Sn ⁴⁺	?	?	?	?	?	63,0
	Tl ⁺	0,82	—	—	—	—	—
	Tl ³⁺	12,86	25,37	—	—	—	—
		6,31	11,19	14,31	17,70	—	—
SCN ⁻	Ag ⁺	4,75	8,23	9,45	9,67	—	—
	Al ³⁺	0,42	—	—	—	—	—
	Cu ⁺	?	?	9,90	10,05	9,59	9,27
	Cu ²⁺	2,30	3,65	5,19	6,62	—	—
	Fe ²⁺	1,31	0,43	—	—	—	—
	Fe ³⁺	3,03	4,33	4,63	4,53	4,23	3,23
	Hg ²⁺	?	17,60	20,40	21,20	—	—
SO ₄ ²⁻	Al ³⁺	3,2	5,1	—	—	—	—
	Fe ²⁺	2,30	—	—	—	—	—
	Fe ³⁺	4,94	5,38	—	—	—	—
	Pb ²⁺	2,62	3,47	—	—	—	—

Таблица 9. Нормальные окислительные потенциалы (E°) по отношению к потенциалу нормального водородного электрода при 25 °C (в алфавитном порядке элементов)

Символ элемента	Высшая степень окисления	+ ze ⁻	Низшая степень окисления	E°, В
Ag	Ag ⁺	+e ⁻	Ag↓	0,80
	AgBr↓	+e ⁻	Ag↓ + Br ⁻	0,07
	AgCl↓	+e ⁻	Ag↓ + Cl ⁻	0,22
	AgI↓	+e ⁻	Ag↓ + I ⁻	-0,15
	Ag ₂ O + H ₂ O	+2e ⁻	2Ag + 2OH ⁻	0,34

Символ элемента	Высшая степень окисления	+ ze ⁻	Низшая степень окисления	E°, В
As	H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺	+2e ⁻	HAO ₃ + 2H ₂ O	0,56
	AsO ₄ ³⁻ + 2H ₂ O	+2e ⁻	AsO ₂ ⁻ + 4OH ⁻	-0,71
Bi	BiCl ₅	+3e ⁻	Bi + 4Cl ⁻	0,16
Br	Br ₂	+2e ⁻	2Br ⁻	1,09
	2BrO ₃ ⁻ + 12H ⁺	+10e ⁻	Br ₂ + 6H ₂ O	1,52
	2BrO ₃ ⁻ + 6H ₂ O	+10e ⁻	Br ₂ + 12OH ⁻	0,50
	2BrO 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 + 2H ⁺ хинон	+2e ⁻	C ₆ H ₄ (OH) ₂ гидрохинон	0,70
	HCOOH + 2H ⁺	+2e ⁻	HCHO + H ₂ O	-0,01
	HCOO ⁻ + 2H ₂ O	+2e ⁻	HCHO + 3OH ⁻	-1,07
	CO ₂ ↑ + 2H ⁺	+2e ⁻	CO ⁺ + H ₂ O	-0 12
Ce	Ce ⁴⁺	+e ⁻	Ce ³⁺	1,74
	CeCl ₆ ³⁻	+e ⁻	Ce ³⁺ + 6Cl ⁻	1,28
	CeClO ₄ ²⁻	+e ⁻	Ce ³⁺ + 6ClO ₄ ⁻	1,70
	Ce(SO ₄) ₃ ⁻	+e ⁻	Ce ³⁺ + 3SO ₄ ²⁻	1,44
Cl	Cl ₂	+2e ⁻	2Cl ⁻	1,36
	ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+6e ⁻	Cl ⁻ + 3H ₂ O	1,45
	2ClO ₃ ⁻ + 12H ⁺	+10e ⁻	Cl ₂ + 6H ₂ O	1,47
	ClO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+6e ⁻	Cl ⁻ + 6OH ⁻	0,63
	ClO ₄ ⁻ + 8H ⁺	+8e ⁻	Cl ⁻ + 4H ₂ O	1,38
	ClO ₄ ⁻ + 4H ₂ O	+8e ⁻	Cl ⁻ + 8OH ⁻	0,56
Cr	Cr ³⁺	+e ⁻	Cr ²⁺	-0,41
	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺	+6e ⁻	2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1,33
	CrO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O	+3e ⁻	Cr(OH) ₃ + 5OH ⁻	-0,13
Cu	Cu ²⁺	+2e ⁻	Cu↓	0,35
	Cu ⁺	+e ⁻	Cu↓	0,53
	Cu ²⁺	+e ⁻	Cu ⁺	0,16
	Cu ²⁺ + I ⁻	+e ⁻	CuI↓	0,86
	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	+e ⁻	Cu(NH ₃) ₂ ⁺ + 2NH ₃	-0,01
Fe	Fe ³⁺	+e ⁻	Fe ²⁺	0,77
	Fe(CN) ₆ ³⁻	+e ⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,36
	Fe ₃ O ₄	+2e ⁻	3Fe ²⁺ + 4H ₂ O	1,21
H	2H ⁺	+2e ⁻	H ₂ ↑	0,000
	H ₂ O ₂ + 2H ⁺	+2e ⁻	2H ₂ O	1,77
	HO ₂ ⁻ + H ₂ O	+2e ⁻	3OH ⁻	0,88

Символ элемента	Высшая степень окисления	+ze ⁻	Низшая степень окисления	E°, В
Hg	2Hg ²⁺	+2e ⁻	Hg ₂ ²⁺	0,91
	Hg ₂ ²⁺	+2e ⁻	2Hg↓	0,79
	HgCl ₂	+2e ⁻	2Hg↓ + 2Cl ⁻	0,27
I	I ₂	+2e ⁻	2I ⁻	0,54
	I ₃ ⁻	+2e ⁻	3I ⁻	0,55
	2IO ₃ ⁻ + 12H ⁺	+10e ⁻	I ₂ + 6H ₂ O	1,19
	IO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+6e ⁻	I ⁻ + 3H ₂ O	1,08
Mn	MnO ₂ ↓ + 4H ⁺	+2e ⁻	Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1,23
	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O	+2e ⁻	MnO ₂ ↓ + 4OH ⁻	0,60
	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	+5e ⁻	Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51
N	HNO ₃ + H ⁺	+e ⁺	NO↑ + H ₂ O	0,98
	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺	+3e ⁻	NO↑ + 2H ₂ O	0,96
O	O ₂ ↑ + 4H ⁺	+4e ⁻	2H ₂ O	1,23
	O ₂ ↑ + 2H ₂ O	+4e ⁻	4OH ⁻	0,40
	O ₂ ↑ + 2H ⁺	+2e ⁻	H ₂ O ₂	0,68
	O ₂ ↑ + H ₂ O	+2e ⁻	HO ₂ ⁻ + OH ⁻	-0,08
Pb	PbO ₂ ↓ + 4H ⁺	+2e ⁻	Pb ²⁺ + 2H ₂ O	1,46
	PbO ₂ ↓ + 4H ⁺ + SO ₄ ²⁻	+2e ⁻	PbSO ₄ ↓ + 2H ₂ O	1,69
S	S↓ + 2H ⁺	+2e ⁻	H ₂ S↑	0,14
	S ₄ O ₆ ²⁻	+2e ⁻	2S ₂ O ₃ ²⁻	0,09
	S ₂ O ₈ ²⁻	+2e ⁻	2SO ₄ ²⁻	2,0
Sn	Sn ⁴⁺	+2e ⁻	Sn ²⁺	-0,14
	Sn(OH) ₄ ²⁻	+2e ⁻	H ₂ SnO ₃ + 3OH ⁻ + H ₂ O	-0,93
Tl	Tl ³⁺	+2e ⁻	Tl ⁺	1,28

Таблица 10. Плотности (ρ), массовые доли (ω) и молярные концентрации (с) растворов при 20 °С

ρ, г/см ³	ω, %	с, моль/л	ρ, г/см ³	ω, %	с, моль/л
Азотная кислота			1,040	7,530	1,243
1,000	1,333	0,0523	1,045	8,398	1,393
1,005	1,255	0,2001	1,050	9,259	1,543
1,010	2,164	0,3468	1,055	10,12	1,694
1,015	3,073	0,4950	1,060	10,97	1,845
1,020	3,982	0,6445	1,065	11,81	1,997
1,025	4,883	0,7943	1,070	12,65	2,148
1,030	5,784	0,9454	1,075	13,48	2,301
1,035	6,661	1,094	1,080	14,31	2,453
			1,085	15,13	2,605

ρ , г/см ³	ω , %	c , моль/л	ρ , г/см ³	ω , %	c , моль/л
1,115	16,76	1,905	1,390	49,48	7,012
1,120	17,43	1,990	1,395	49,99	7,110
1,125	18,09	2,075	1,400	50,50	7,208
1,130	18,76	2,161	1,405	51,01	7,307
1,135	19,42	2,247	1,410	51,52	7,406
1,140	20,08	2,334	1,415	52,02	7,505
1,145	20,73	2,420	1,420	52,51	7,603
1,150	21,38	2,507	1,425	53,01	7,702
1,155	22,03	2,594	1,430	53,50	7,801
1,160	22,67	2,681	1,435	54,00	7,901
1,165	23,31	2,768	1,440	54,49	8,000
1,170	23,95	2,857	1,445	54,97	8,099
1,175	24,58	2,945	1,450	55,45	8,198
1,180	25,21	3,033	1,455	55,93	8,297
1,185	25,84	3,122	1,460	56,41	8,397
1,190	26,47	3,211	1,465	56,89	8,497
1,195	27,10	3,302	1,470	57,36	8,598
1,200	27,72	3,391	1,475	57,84	8,699
1,205	28,33	3,481	1,480	58,31	8,799
1,210	28,95	3,572	1,485	58,78	8,899
1,215	29,57	3,663	1,490	59,24	9,000
1,220	30,18	3,754	1,495	59,70	9,100
1,225	30,79	3,846	1,500	60,17	9,202
1,230	31,40	3,938	1,505	60,62	9,303
1,235	32,01	4,031	1,510	61,08	9,404
1,240	32,61	4,123	1,515	61,54	9,506
1,245	33,22	4,216	1,520	62,00	9,608
1,250	33,82	4,310	1,525	62,45	9,711
1,255	34,42	4,404	1,530	62,91	9,813
1,260	35,01	4,498	1,535	63,36	9,916
1,265	35,60	4,592	1,540	63,81	10,02
1,270	36,19	4,685	1,545	64,26	10,12
1,275	36,78	4,781	1,550	64,71	10,23
1,280	37,36	4,876	1,555	65,15	10,33
1,285	37,95	4,972	1,560	65,59	10,43
1,290	38,53	5,068	1,565	66,03	10,54
1,295	39,10	5,163	1,570	66,47	10,64
1,300	39,68	5,259	1,575	66,91	10,74
1,305	40,25	5,356	1,580	67,35	10,85
1,310	40,82	5,452	1,585	67,79	10,96
1,315	41,39	5,549	1,590	68,23	11,06
1,320	41,95	5,646	1,595	68,66	11,16
1,325	42,51	5,743	1,600	69,09	11,27
1,330	43,07	5,840	1,605	69,53	11,38
1,335	43,62	5,938	1,610	69,96	11,48
1,340	44,17	6,035	1,615	70,39	11,59
1,345	44,72	6,132	1,620	70,82	11,70
1,350	45,26	6,229	1,625	71,25	11,80
1,355	45,80	6,327	1,630	71,67	11,91
1,360	46,33	6,424	1,635	72,09	12,02
1,365	46,86	6,522	1,640	72,52	12,13
1,370	47,39	6,620	1,645	72,95	12,24
1,375	47,92	6,717	1,650	73,37	12,34
1,380	48,45	6,817	1,655	73,80	12,45
1,385	48,97	6,915	1,660	74,22	12,56

ρ, г/см³	ω, %	с, моль/л	ρ, г/см³	ω, %	с, моль/л
1,665	74,64	12,67	1,065	13,50	3,944
1,670	75,07	12,78	1,070	14,495	4,253
1,675	75,49	12,89	1,075	15,485	4,565
1,680	75,92	13,00	1,080	16,47	4,878
1,685	76,34	13,12	1,085	17,45	5,192
1,690	76,77	13,23	1,090	18,43	5,5095
1,695	77,20	13,34	1,095	19,41	5,829
1,700	77,63	13,46	1,100	20,39	6,150
1,705	78,06	13,57	1,105	21,36	6,472
1,710	78,49	13,69	1,110	22,33	7,122
1,715	78,93	13,80	1,115	23,29	7,129
1,720	79,37	13,92	1,120	24,25	7,449
1,725	79,81	14,01	1,125	25,22	7,782
1,730	80,25	14,16	1,130	26,20	8,118
1,735	80,70	14,28	1,135	27,18	8,459
1,740	81,16	14,40	1,140	28,18	8,809
1,745	81,62	14,52	1,145	29,17	9,159
1,750	82,09	14,65	1,150	30,14	9,505
1,755	82,57	14,78	1,155	31,14	9,863
1,760	83,06	14,90	1,160	32,14	10,225
1,765	83,57	14,99	1,165	33,16	10,595
1,770	84,08	15,17	1,170	34,18	10,97
1,775	84,61	15,31	1,175	35,20	11,34
1,780	85,16	15,46	1,180	36,23	11,73
1,785	85,74	15,61	1,185	37,27	12,11
1,790	86,35	15,76	1,190	38,32	12,50
1,795	86,99	15,92	1,195	39,37	12,90
1,800	87,69	16,09	1,198	40,00	13,14
1,805	88,43	16,27			
1,810	89,23	16,47			
1,815	90,12	16,68			
1,820	91,11	16,91			
1,821	91,33	16,96			
1,822	91,56	17,01			
1,823	91,78	17,06			
1,824	92,00	17,11			
1,825	92,25	17,17			
1,830	93,64	17,47			
1,835	95,72	17,91			
Хлористоводородная (соляная) кислота			Гидроксид калия		
1,000	0,3600	0,09872	1,000	0,197	0,0351
1,005	1,360	0,3748	1,005	0,743	0,133
1,010	2,364	0,6547	1,010	1,295	0,233
1,015	8,374	0,9391	1,015	1,84	0,333
1,020	4,388	1,227	1,020	2,38	0,433
1,025	5,408	1,520	1,025	2,93	0,536
1,030	6,433	1,817	1,030	3,38	0,639
1,035	7,464	2,118	1,035	4,03	0,744
1,040	8,490	2,421	1,040	4,58	0,848
1,045	9,510	2,725	1,045	5,12	0,954
1,050	10,52	3,029	1,050	5,66	1,06
1,055	11,52	3,333	1,055	6,20	1,17
1,060	12,51	3,638	1,060	6,74	1,27
			1,065	7,28	1,38
			1,070	7,82	1,49
			1,075	8,36	1,60
			1,080	8,89	1,71
			1,085	9,43	1,82
			1,090	9,96	1,94
			1,095	10,49	2,05
			1,100	11,03	2,16
			1,105	11,56	2,28
			1,110	12,08	2,39
			1,115	12,61	2,51
			1,120	13,14	2,62

ρ , г/см ³	α , %	c , моль/л	ρ , г/см ³	ω , %	c , моль/л
1,125	13,66	2,74	1,400	40,37	10,07
1,130	14,19	2,86	1,405	40,82	10,22
1,135	14,70	2,97	1,410	41,26	10,37
1,140	15,22	3,09	1,415	41,71	10,52
1,145	15,74	3,21	1,420	42,15	10,67
1,150	16,26	3,33	1,425	42,60	10,82
1,155	16,78	3,45	1,430	43,04	10,97
1,160	17,29	3,58	1,435	43,48	11,12
1,165	17,81	3,70	1,440	43,92	11,28
1,170	18,32	3,82	1,445	44,36	11,42
1,175	18,84	3,94	1,450	44,79	11,58
1,180	19,35	4,07	1,455	45,23	11,73
1,185	19,86	4,19	1,460	45,66	11,88
1,190	20,37	4,32	1,465	46,09	12,04
1,195	20,88	4,45	1,470	46,53	12,19
1,200	21,38	4,57	1,475	46,96	12,35
1,205	21,88	4,70	1,480	47,39	12,50
1,210	22,38	4,83	1,485	47,82	12,66
1,215	22,88	4,95	1,490	48,25	12,82
1,220	23,38	5,08	1,495	48,67	12,97
1,225	23,87	5,21	1,500	49,10	13,13
1,230	24,37	5,34	1,505	49,53	13,29
1,235	24,86	5,47	1,510	49,95	13,45
1,240	25,36	5,60	1,515	50,38	13,60
1,245	25,85	5,74	1,520	50,80	13,76
1,250	26,34	5,87	1,525	51,22	13,92
1,255	26,83	6,00	1,530	51,64	14,03
1,260	27,32	6,13	1,535	52,05	14,24
1,265	27,80	6,27			
1,270	28,29	6,40			
1,275	28,77	6,54			
1,280	29,25	6,67			
1,285	29,73	6,81			
1,290	30,21	6,95			
1,295	30,68	7,08			
1,300	31,15	7,22			
1,305	31,62	7,36			
1,310	32,09	7,49			
1,315	32,56	7,63			
1,320	33,03	7,77			
1,325	33,50	7,91			
1,330	33,97	8,05			
1,335	34,43	8,19			
1,340	34,90	8,33			
1,345	35,36	8,48			
1,350	35,82	8,62			
1,355	36,28	8,76			
1,360	36,73	8,90			
1,365	37,19	9,05			
1,370	37,65	9,19			
1,375	38,10	9,34			
1,380	38,56	9,48			
1,385	39,01	9,63			
1,390	39,46	9,78			
1,395	39,92	9,93			

Гидроксид натрия		
1,000	0,159	0,040
1,005	0,602	0,151
1,010	1,045	0,264
1,015	1,49	0,378
1,020	1,94	0,494
1,025	2,39	0,611
1,030	2,84	0,731
1,035	3,29	0,851
1,040	3,745	0,971
1,045	4,20	1,097
1,050	4,655	1,222
1,055	5,11	1,347
1,060	5,56	1,474
1,065	6,02	1,602
1,070	6,47	1,731
1,075	6,93	1,862
1,080	7,38	1,992
1,085	7,83	2,123
1,090	8,28	2,257
1,095	8,74	2,391
1,100	9,19	2,527
1,105	9,645	2,664
1,110	10,10	2,802
1,115	10,555	2,942
1,220	11,01	3,082

ρ , г/см ³	ω , %	c , моль/л	ρ , г/см ³	ω , %	c , моль/л
1,125	11,46	3,224	1,400	36,99	13,95
1,130	11,92	3,367	1,405	37,49	13,17
1,135	12,37	3,510	1,410	37,99	13,39
1,140	12,83	3,655	1,415	38,49	13,61
1,145	13,28	3,801	1,420	38,99	13,84
1,150	13,73	3,947	1,425	39,49	14,07
1,155	14,18	4,095	1,430	40,00	14,30
1,160	14,64	4,244	1,435	40,51	14,53
1,165	15,09	4,395	1,440	41,03	14,77
1,170	25,54	4,545	1,445	41,55	15,01
1,175	15,99	4,697	1,450	42,07	15,25
1,180	16,44	4,850	1,455	42,59	15,49
1,185	16,89	5,005	1,460	43,12	15,74
1,190	17,34	5,160	1,465	43,64	15,98
1,195	17,80	5,317	1,470	44,17	16,23
1,200	18,25	5,476	1,475	44,69	16,48
1,205	18,71	5,636	1,480	45,22	16,73
1,210	19,16	5,796	1,485	45,75	16,98
1,215	19,62	5,968	1,490	46,27	17,23
1,220	20,07	6,122	1,495	46,80	17,49
1,225	20,53	6,286	1,500	47,33	17,75
1,230	20,98	6,451	1,505	47,85	18,00
1,235	21,44	6,619	1,510	48,38	18,26
1,240	21,90	6,788	1,515	48,90	18,52
1,245	22,36	6,958	1,520	49,44	18,78
1,250	22,82	7,129	1,525	49,97	19,05
1,255	23,27	7,302	1,530	50,50	19,31
1,260	23,73	7,475			
1,265	24,19	7,650			
1,270	24,64	7,824			
1,275	25,10	8,000	0,998	0,0465	0,0273
1,280	25,56	8,178	0,996	0,512	0,299
1,285	26,02	8,357	0,994	0,977	0,570
1,290	26,48	8,539	0,992	1,43	0,834
1,295	26,94	8,722	0,990	1,89	1,10
1,300	27,41	8,906	0,988	2,35	1,365
1,305	27,87	9,092	0,986	2,82	1,635
1,310	28,33	9,278	0,984	3,30	1,91
1,315	28,80	9,466	0,982	3,78	2,18
1,320	29,26	9,656	0,980	4,27	2,46
1,325	29,73	9,847	0,978	4,76	2,73
1,330	30,20	10,04	0,976	5,25	3,01
1,335	30,67	10,23	0,974	5,75	3,29
1,340	31,14	10,43	0,972	6,25	3,57
1,345	31,62	10,63	0,970	6,75	3,84
1,350	32,10	10,83	0,968	7,26	4,12
1,355	32,58	11,03	0,966	7,77	4,41
1,360	33,06	11,24	0,964	8,29	4,69
1,365	33,54	11,45	0,962	8,82	4,98
1,370	34,03	11,65	0,960	9,34	5,27
1,375	34,52	11,86	0,958	9,87	5,55
1,380	35,01	12,08	0,956	10,405	5,84
1,385	35,50	12,29	0,954	10,95	6,13
1,390	36,00	12,51	0,952	11,49	6,42
1,395	36,49	12,73	0,950	12,03	6,71
			0,948	12,58	7,00

Аммиак водный

$\rho, \text{г/см}^3$	$\omega, \%$	$C, \text{моль/л}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\omega, \%$	$C, \text{моль/л}$
0,946	13,14	7,29	0,912	22,39	12,52
0,944	13,71	7,600	0,910	24,03	12,84
0,942	14,29	7,91	0,908	24,68	13,16
0,940	14,88	8,21	0,906	25,33	13,48
0,938	15,47	8,52	0,904	26,00	13,80
0,936	16,06	8,63	0,902	26,67	14,12
0,934	16,65	9,13	0,900	27,33	14,44
0,932	17,24	9,44	0,898	28,00	14,76
0,930	17,85	9,75	0,896	28,67	15,08
0,928	18,45	10,06	0,894	29,33	15,40
0,926	19,06	10,37	0,892	30,00	15,71
0,924	19,67	10,67	0,890	30,685	16,04
0,922	20,27	10,97	0,888	31,37	16,36
0,920	20,88	11,28	0,886	32,09	16,69
0,918	21,50	11,59	0,884	32,684	17,05
0,916	22,125	11,90	0,882	33,595	17,40
0,914	22,75	12,21	0,880	34,35	17,75

Таблица II. Калибрование стеклянной посуды

Поправка A равна разности между массой 1 л воды в пустоте при 4°C (1000,0 г) и массой 1 л воды в пустоте при данной температуре.

Поправка B — на взвешивание в воздухе латунными разновесами ($\rho = 8,4 \text{ г/см}^3$) при обычном барометрическом давлении (101 325 Па или 760 мм рт. ст.) и влажности 50%.

Поправка C — на расширение (сжатие) сосуда при отклонении температуры от нормы (20°C).

$1000 - (A + B + C)$ — масса воды при температуре опыта в сосуде, вместимость которого при 20°C равна точно 1 л.

Температура, $^\circ\text{C}$	Масса 1 000 мл воды в пустоте ($\rho = 1000$), г	Поправка, г				$1000 - (A + B + C)$, г
		A	B	C	$A + B + C$	
10	999,73	0,27	1,09	+0,25	1,61	998,39
11	999,63	0,31	1,09	+0,23	1,69	998,31
12	999,52	0,48	1,09	+0,20	1,77	998,23
13	999,40	0,60	1,08	+0,18	1,86	998,14
14	999,27	0,73	1,08	+0,15	1,96	998,04
15	999,13	0,87	1,01	+0,13	2,07	997,93
16	998,97	1,03	1,01	+0,10	2,20	997,80
17	998,80	1,20	1,07	+0,08	2,35	997,65
18	998,62	1,38	1,06	+0,05	2,49	997,51
19	998,43	1,57	1,06	+0,03	2,66	997,31
20	998,23	1,77	1,05	0,00	2,82	997,18
21	998,02	1,98	1,05	-0,03	3,00	997,00
22	997,80	2,20	1,05	-0,05	3,20	996,80
23	997,57	2,43	1,04	-0,08	3,39	996,61
24	997,33	2,67	1,04	-0,10	3,61	996,39
25	997,08	2,92	1,03	-0,13	3,82	996,18
26	996,82	3,18	1,03	-0,15	4,06	995,94
27	996,55	3,45	1,03	-0,18	4,30	995,70
28	996,27	3,73	1,02	-0,20	4,55	995,45
29	995,98	4,02	1,02	-0,23	4,81	995,19
30	995,68	4,32	1,01	-0,25	5,08	994,92
31	995,37	4,63	1,01	-0,28	5,36	994,64
32	995,06	4,94	1,01	-0,30	5,65	994,35
33	994,73	5,27	1,00	-0,33	5,94	994,06
34	994,40	5,60	1,00	-0,35	6,25	993,75
35	994,06	5,94	0,99	-0,38	6,55	993,45

Таблица 12. Примеры индикаторов для кислотно-основного титрования

Название	Интервал перехода pH	Окраска раствора начальной и конечной форм
Метиловый фиолетовый		
1-й переход	0,13—0,5	Желтая — зеленая
2-й »	1,0—1,5	Зеленая — синяя
3-й »	2,0—3,0	Синяя — фиолетовая
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	Красно-оранжевая — желтая
Ализариновый красный С (ализарин)		
1-й переход	3,7—5,2	Желтая — фиолетовая
2-й »	10,0—12,0	Фиолетовая — бледно-желтая
Метиловый красный	4,2—6,2	Красная — желтая
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	Желтая — синяя
Тропеолин 000	7,6—8,9	Желтая — зелено-розовая
Фенолфталеин	8,2—10,0	Нет — пурпурная
Тимолфталеин	9,3—10,5	Нет — синяя
Тропеолин 0	11,0—13,0	Желтая — оранжево-коричневая

Таблица 13. Примеры окислительно-восстановительных индикаторов

Название	E° , г. В	Окраска формы	
		окисленной	восстановленной
Нитрофенантролин	1,25	Бледно-голубая	Красная
Фенилантраниловая кислота	1,08	Фиолетовая	Нет
Дифениламин	0,76	»	»
Тионин			
pH = 0	0,60	»	»
pH = 7	0,06	»	»
Сафранин Т			
pH = 0	0,24	Фиолетово-красная	»
pH = 7	—0,29	»	»

40 won.