



Задачник по аналитической химии

*Рекомендовано Комитетом по высшей школе
Миннауки России в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических
специальностей высших учебных заведений*



МОСКВА
„ХИМИЯ”
1993

УДК 543 (083)4
315
ББК 24.4

Федеральная
целевая программа
книгоиздания России

Авторы:

Н.Ф. Клещев, Е.А. Алферов, Н.В. Базалей, А.С. Бабенко,
В.П. Бочарова, И.П. Данилов, Л.А. Минеева, З.А. Третьяк, Н.Е. Шляхова

Рецензенты:

профессор кафедры аналитической химии Киевского госуниверситета, д.х.н.
И.В. Пятницкий; зав. кафедрой аналитической химии Днепропетровского химико-
технологического института, д.х.н. Ф.М. Тулюпа

315 Задачник по аналитической химии/Н.Ф. Клещев, Е.А. Алферов, Н.В. Базалей и др.; Под. ред. Н.Ф. Клещева. — М.: Химия, 1993. — 224 с.: ил.
ISBN 5 — 7245 — 0860 — 5

Задачник составлен для студентов химиков-технологов в соответствии с программой по курсу аналитической химии для химико-технологических специальностей высших учебных заведений. Содержит решение типовых задач по основным разделам аналитической химии (титриметрические, гравиметрические, физико-химические методы анализа). Каждому разделу предпослано небольшое теоретическое введение, облегчающее понимание решения задач. В конце каждой главы даны задачи для самостоятельного решения и некоторые справочные материалы. Приведены примеры программ расчетов по теоретическим основам аналитической химии на вычислительном комплексе "Искра-1256".

З 1707000000-074 КБ-49-35-92
050(01)-93

ББК 24.4

ISBN 5—7245—0860—5

© Н.Ф. Клещев, Е.А. Алферов,
Н.В. Базалей, А.С. Бабенко,
В.П. Бочарова, И.П. Данилов,
Л.А. Минеева, З.А. Третьяк,
Н.Е. Шляхова, 1993

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Глава 1	
ОСНОВНЫЕ ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ . .	8
Глава 2	
РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ . . .	12
2.1. Автопротолиз воды	13
2.2. Расчет pH	13
2.2.1. Растворы сильных кислот и оснований	13
2.2.2. Растворы слабых кислот и оснований	15
2.2.3. Растворы многопротонных протолизов	18
2.2.4. Буферные растворы	19
2.3. Контрольные вопросы	20
2.4. Задачи для самостоятельного решения	20
Глава 3	
РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ . .	22
3.1. Растворимость и произведение растворимости	22
3.2. Условия образования и растворения осадков	24
3.3. Растворимость осадков в присутствии одноименных ионов	26
3.4. Последовательность образования осадков малорастворимых соединений	27
3.5. Растворимость осадков с учетом влияния ионной силы растворов	28
3.6. Контрольные вопросы	29
3.7. Задачи для самостоятельного решения	30
Глава 4	
РАВНОВЕСИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ	32
4.1. Решение типовых задач	32
4.2. Контрольные вопросы	35
4.3. Задачи для самостоятельного решения	35

Глава 5	
РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	38
5.1. Решение типовых задач	41
5.2. Контрольные вопросы	46
5.3. Задачи для самостоятельного решения	46

Глава 6	
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	48
6.1. Решение типовых задач	48
6.2. Контрольные вопросы	52
6.3. Задачи для самостоятельного решения	53

Глава 7	
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	57
7.1. Кислотно-основное титрование	58
7.1.1. Решение типовых задач	58
7.1.2. Задачи для самостоятельного решения	65
7.2. Окислительно-восстановительное титрование	70
7.2.1. Решение типовых задач	70
7.2.2. Контрольные вопросы	79
7.2.3. Задачи для самостоятельного решения	79
7.3. Титрование по методу осаждения	85
7.3.1. Решение типовых задач	86
7.3.2. Контрольные вопросы	87
7.3.3. Задачи для самостоятельного решения	88
7.4. Комплексонометрическое титрование	90
7.4.1. Решение типовых задач	92
7.4.2. Контрольные вопросы	94
7.4.3. Задачи для самостоятельного решения	95

Глава 8	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	97
8.1. Электрогравиметрия	97
8.1.1. Решение типовых задач	98
8.1.2. Контрольные вопросы	99
8.1.3. Задачи для самостоятельного решения	99
8.2. Кулонометрический анализ	100
8.2.1. Решение типовых задач	101
8.2.2. Контрольные вопросы	102
8.2.3. Задачи для самостоятельного решения	102
8.3. Потенциометрический анализ	103
8.3.1. Решение типовых задач	104
8.3.2. Контрольные вопросы	106
8.3.3. Задачи для самостоятельного решения	107
8.4. Вольтамперометрия	108
8.4.1. Решение типовых задач	111
8.4.2. Контрольные вопросы	113

8.4.3. Задачи для самостоятельного решения	114
8.5. Кондуктометрический метод	119
8.5.1. Решение типовых задач	120
8.5.2. Контрольные вопросы	121
8.5.3. Задачи для самостоятельного решения	122

Глава 9	
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	125
9.1. Фотометрический анализ	125
9.1.1. Решение типовых задач	126
9.1.2. Контрольные вопросы	128
9.1.3. Задачи для самостоятельного решения	129
9.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия	133
9.2.1. Решение типовых задач	135
9.2.2. Контрольные вопросы	137
9.2.3. Задачи для самостоятельного решения	137
9.3. Эмиссионная фотометрия пламени	140
9.3.1. Контрольные вопросы	140
9.3.2. Задачи для самостоятельного решения	141
9.4. Эмиссионный атомный спектральный анализ	142
9.4.1. Решение типовых задач	143
9.4.2. Контрольные вопросы	145
9.4.3. Задачи для самостоятельного решения	146

Глава 10	
КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	148
10.1. Решение типовых задач	149
10.2. Контрольные вопросы	151
10.3. Задачи для самостоятельного решения	152

Глава 11	
ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	155
11.1. Параметры хроматографического пика	155
11.2. Хроматографическое удерживание	157
11.3. Качественный анализ в газовой хроматографии	158
11.4. Количественная интерпретация хроматограмм	159
11.5. Хроматографические детекторы	160
11.6. Решение типовых задач	161
11.7. Контрольные вопросы	166
11.8. Задачи для самостоятельного решения	167

Глава 12	
ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ	171
12.1. Решение типовых задач	173
12.2. Контрольные вопросы	174
12.3. Задачи для самостоятельного решения	175

Глава 13

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	176
13.1. Контрольные вопросы	179
13.2. Задачи для самостоятельного решения	180
Ответы к задачам для самостоятельного решения	183

Приложение I

Примеры программ для расчетов по аналитической химии на вычислительном комплексе "Искра-1256"	189
I.1. Кривые кислотно-основного титрования	189
I.1.1. Текст программы для расчета кривой титрования кислоты (сильной или слабой) основанием. Пример расчета кривой титрования сильной кислоты	189
I.1.2. Текст программы для расчета кривой титрования основания (сильного или слабого) кислотой	196
I.2. Кривая окислительно-восстановительного титрования	202
I.2.1. Текст программы для расчета кривой О-В-титрования	202
I.3. Кривая комплексонометрического титрования	207
I.3.1. Текст программы для расчета кривой комплексонометрического титрования	207
I.4. Расчет случайной погрешности равноточных измерений	211
I.4.1. Текст программы "Расчет погрешности измерений"	211
I.5. Расчет параметров линейного градуировочного графика	214
I.5.1. Текст программы "Расчет параметров градуировочного графика"	214

Приложение II

Некоторые справочные данные	217
Т а б л и ц а 1. Приближенные значения коэффициентов активности ионов	217
Т а б л и ц а 2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E° относительно нормального водородного электрода (при 25°С)	217
Т а б л и ц а 3. Константы устойчивости некоторых комплексных соединений	219
Т а б л и ц а 4. Потенциалы полярографических полувольт на ртутном капельном электроде	221
Т а б л и ц а 5. Подвижность некоторых ионов при 25°С и бесконечном разбавлении	221
Т а б л и ц а 6. Значения критерия Стьюдента $t_{\alpha, f}$ при различной доверительной вероятности	222
Т а б л и ц а 7. Критические значения Q -критерия	222
Рекомендуемая литература	223

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий задачник предназначен прежде всего для студентов химико-технологических специальностей вузов. Изучение основ аналитической химии представляет собой важный элемент подготовки инженера, работающего в химической промышленности. Известно, что за последнее время учебные программы химико-технологических вузов по аналитической химии претерпели определенные изменения. Существенно сократились разделы, посвященные изучению качественного анализа; расширен круг физических и физико-химических методов анализа. Это нашло отражение в построении задачника и подборе материалов.

При подготовке данного сборника авторы использовали опыт преподавания аналитической химии в Харьковском политехническом институте. В основу было положено приближение предлагаемых задач к реальным методикам анализа, используемым в основной химической промышленности. Терминология и понятия аналитической химии излагаются в соответствии с "Номенклатурными правилами ИЮПАК по химии", том 4, аналитическая химия, Москва, 1985 г.

Авторы приводят решения типовых задач по основным разделам аналитической химии (титриметрическим, гравиметрическим и физико-химическим методам анализа). Каждому разделу предпослано небольшое теоретическое введение, облегчающее усвоение материала.

В конце каждой главы даны задачи для самостоятельного решения, ответы и некоторые справочные сведения. Приведены программы для расчетов по теоретическим основам аналитической химии на вычислительном комплексе "Искра-1256".

В разработке учебного пособия и составлении задач принимали участие доценты Е.А. Алферов (гл. 1, 11), Н.В. Базалей (гл. 2, 7, Приложение I), А.С. Бабенко (гл. 6, 9), В.П. Бочарова (гл. 2, 10, 13), И.П. Данилов (гл. 3, 8), Л.А. Минеева (гл. 5, 12), З.А. Третьяк (гл. 5, 9), старший преподаватель Н.Е. Шляхова (гл. 6). Общая редакция осуществлена заведующим кафедрой аналитической химии Харьковского политехнического института, профессором Н.Ф. Клещевым.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Единицей количества вещества в системе СИ является *моль*, т.е. количество вещества, которое содержит столько условных частиц (атомов, молекул, ионов, электронов и др.), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C . Число частиц в одном моле приблизительно равно $6,022 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро). Количество вещества принято обозначать символом n ; количество вещества X записывают как $n(X)$ моль, например $n(\text{Mg}^{2+}) = 3$ моль; $n(\text{Fe}) = 10$ ммоль; $n(\text{H}^+) = 10^{-5}$ моль; $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 10$ кмоль.

Молярная масса (символ M) определяется как масса, отнесенная к количеству вещества:

$$M(X) = m(X)/n(X),$$

где $m(X)$ — масса вещества X .

Иными словами, молярная масса — это масса одного моля вещества. Например, $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ г/моль; $M(\text{Cu}) = 63,54$ г/моль.

Концентрация вещества, или молярная концентрация (символ C), — это количество вещества в единице объема раствора. Если n молей вещества X растворено в V дм³ раствора (напомним, что 1 литр = 1 дм³), то

$$C(X) = n(X)/V(X).$$

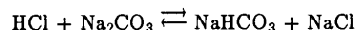
Например: $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³; такой раствор называют децимолярным и часто обозначают как 0,1 M раствор NaOH ; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5$ моль/дм³, т.е. имеем 0,5 M раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Все расчеты в аналитической химии, основанные на проведении тех или иных химических реакций, связаны с понятием *эквивалент*. Эквивалентом называют условную частицу вещества, которая в данной реакции равноценна (эквивалентна) атому водорода. Из определения следует, что эквивалентом могут быть как реальные частицы, например молекулы HCl , KOH , так и гипотетические частицы, например половина молекулы серной кислоты $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ или треть молекулы гидроксида железа $1/3\text{Fe}(\text{OH})_3$ и т.д. Дробь, показывающая, какая часть молекулы или иона является эквивалентом, называют *фактором эквивалентности*. Фактор эквивалентности вещества X обозначают $f_{\text{экв}}(X)$, например $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$;

$$f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1/3.$$

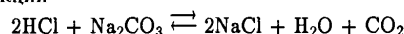
Значение фактора эквивалентности зависит от реакции, в которой данное вещество участвует. Для кислотно-основных реакций эквивалент определяется числом ионов водорода, участвующих

в протолитических равновесиях данной частицы. Так, для реакции



эквиваленты реагирующих веществ соответственно обозначаются как 1HCl и $1\text{Na}_2\text{CO}_3$; $f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$. В данном случае эквивалент — это реальные частицы (молекулы HCl и Na_2CO_3).

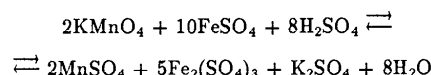
Для реакции



факторы эквивалентности равны: $f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1$; $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$.

Эквиваленты этих веществ обозначаются как 1HCl и $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$.

Для окислительно-восстановительных реакций эквивалент — это такая условная частица вещества, которая присоединяет или отдает один электрон. Например, для реакции

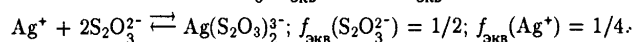
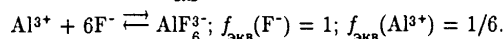
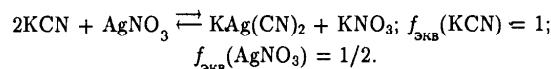


факторы эквивалентности перманганата калия и сульфата железа записываются как

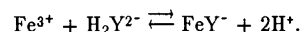
$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5; f_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4) = 1,$$

а эквиваленты — как $1/5\text{KMnO}_4$ и 1FeSO_4 .

Для реакций комплексообразования фактор эквивалентности определяют, исходя из числа координационных мест центрального иона-комплексообразователя. Например:



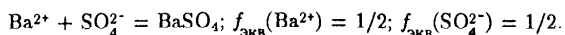
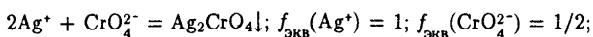
В реакциях комплексообразования с участием динатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА), как правило, ион металла и анион ЭДТА (Y^{4-}) образуют комплекс состава 1 : 1. Например:



В этом случае $f_{\text{экв}}(\text{Fe}^{3+}) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$, т.е. вещества реагируют в соотношении 1 моль на 1 моль.

Факторы эквивалентности для соединений, участвующих в реакциях осаждения солей, определяют так же, как и в случае кислотно-основных реакций, т.е. каждый участник реакции рассматривается как кислота или основание в протолитической

(протонной) теории. Например:



Число, стоящее в знаменателе дроби (например, для ионов бария и сульфат-ионов это число 2), называют числом эквивалентности и обозначают z^* .

Молярная масса эквивалента — это масса одного моля эквивалентов данного вещества. Если для вещества X фактор эквивалентности равен:

$$f_{\text{экв}}(X) = 1/z^*,$$

то молярную массу эквивалента $M\left(\frac{1}{z^*}X\right)$ можно вычислить из соотношения

$$M\left(\frac{1}{z^*}X\right) = \frac{1}{z^*} M(X).$$

Например:

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

Молярная концентрация эквивалентов соединения X обозначается как $C(f_{\text{экв}} X)$ моль/дм³. Эта величина равна числу молей эквивалентов в 1 дм³ раствора. Например, $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/дм³; это означает, что 1 дм³ раствора содержит 0,1 моль эквивалентов серной кислоты, т.е. 4,9 г H₂SO₄.

Если молярная концентрация эквивалентов вещества X составляет 1 моль/дм³, то такой раствор называют *нормальным*. Например, если $C(1/5\text{KMnO}_4) = 1$ моль/дм³, то это нормальный раствор перманганата калия (1 н. KMnO₄).

Из других способов выражения содержания вещества в аналитической химии чаще используют титр, титр рабочего раствора по определяемому веществу, массовую долю.

Титр (T) — это массовая концентрация, показывающая, сколько граммов растворенного вещества X содержится в 1 см³ раствора.

$$T(X) = m(X)/V(X).$$

Титр рабочего раствора вещества X по определяемому веществу Y — это число, показывающее, какая масса определяемого вещества эквивалентна 1 см³ раствора X. Например, $T(\text{HCl}) = 0,003647$ г/см³; такая запись означает, что в 1 см³ раствора кислоты содержится 0,003647 г HCl. Запись $T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,00040$ г/см³ означает, что 1 см³ данного раствора кислоты реагирует с 0,004000 г NaOH. Запись $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3) = 0,00080$ г/см³ означает, что 1 см³ раствора H₂SO₄ соответствует 0,00080 г SO₃.

Массовая доля — безразмерная относительная величина, равная отношению массы компонента к общей массе образца, раствора, смеси вещества и т.д.

$$W(X) = m(X)/m_{\text{общ}}.$$

Единицей измерения массовой доли являются также процент (сотая доля, %); промилле (тысячные доли, ‰); ppm (миллионные доли, млн⁻¹); ppb (миллиардные доли, млрд⁻¹):

$$1 \text{ промилле} = 0,1\%; 1 \text{ ppm} = 10^{-4}\% 1 \text{ ppb} = 10^{-7}\%.$$

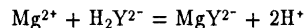
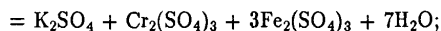
Например, массовая доля H₂SO₄ в растворе составляет 12%. Это значит, что в 100 г раствора содержится 12 г H₂SO₄. В технической уксусной кислоте содержание HI не должно превышать 10 ppb, т.е. в 10⁹ г уксусной кислоты должно быть не более 10 г HI, что в пересчете на проценты составит 10⁻⁶%.

Часто для приближенной оценки массовой доли растворенного вещества (кислот, щелочей, некоторых солей) достаточно измерить ареометром плотность раствора (ρ , г/см³) и по справочным таблицам определить массовую долю растворенного вещества и молярную концентрацию, соответствующие измеренной плотности.

Расчеты количества, масс, концентраций взаимодействующих и образующихся в реакциях веществ выполняют по уравнениям материального баланса. При составлении этих уравнений исходят из того, что вещества реагируют в равных количествах эквивалентов, т.е. если соединение X прореагировало с соединением Y, то

$$n(f_{\text{экв}} X) = n(f_{\text{экв}} Y). \quad (1.1)$$

Например, для реакций



можно записать:

$$n(\text{NaOH}) = n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4); n(\text{FeSO}_4) = n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7);$$

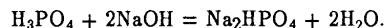
$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-}).$$

Далее пользуемся равенствами:

$$m(X) = n(f_{\text{экв}} X) M(f_{\text{экв}} X); \quad (1.2)$$

$$n(f_{\text{экв}} X) = C(f_{\text{экв}} X) \cdot V(X). \quad (1.3)$$

Пример 1.1. Сколько фосфорной кислоты (в граммах) находится в растворе, если на титрование по приведенному ниже уравнению реакции пошло 20 см³ 0,1 M раствора NaOH?



Решение. Находим $f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ и $f_{\text{экв}}(\text{NaOH})$; они равны соответственно 1/2 и 1. Таким образом, $n(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH})$. из уравнений (1.1) и (1.2) находим:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) =$$

$$= C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4);$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 49 \text{ г/моль} = 0,098 \text{ г}.$$

Пример 1.2. Сколько граммов химически чистого препарата перманганата калия нужно взять, чтобы получить 2 дм³ нормального раствора перманганата как окислителя?

Решение. Эквивалент перманганата для окислительно-восстановительных реакций равен обычно $1/5 M(\text{KMnO}_4)$; $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$; $M(1/5 \text{KMnO}_4) = 1/5 M(\text{KMnO}_4) = 31,6 \text{ г/моль}$. Из уравнений (1.2) и (1.3) находим:

$$\begin{aligned} m(\text{KMnO}_4) &= n(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot M(1/5 \text{KMnO}_4) = \\ &= C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/5 \text{KMnO}_4) = \\ &= 1 \text{ моль/дм}^3 \cdot 2 \text{ дм}^3 \cdot 31,6 \text{ г/моль} = 73,2 \text{ г}. \end{aligned}$$

Глава 2

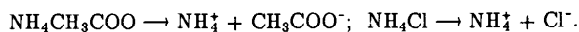
РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

В соответствии с протолитической теорией кислоты — это частицы, способные в растворе отдавать протоны, а основания — частицы, способные принимать протоны. При этом кислота образует сопряженное с ней основание, а основание образует сопряженную с ним кислоту. Кислота и сопряженное с ней основание, так же как основание и сопряженная с ним кислота, составляют кислотно-основную (протолитическую) пару. Примеры протолитических пар:

Кислота		Основание
HCl	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{Cl}^-$
CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
H_2CO_3	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
H_3O^+	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
NH_4^+	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{NH}_3$
HCO_3^-	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

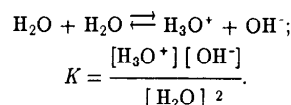
Из этих примеров следует, что кислоты могут быть подразделены на молекулярные (HCl , CH_3COOH , H_2CO_3), катионные (H_3O^+ , NH_4^+) и анионные (HCO_3^-). Аналогично основания делятся на молекулярные (NH_3), анионные (Cl^- , CH_3COO^- , HCO_3^-), катионные (CaOH^+).

Протолиты, обладающие как протонодонорными, так и протонакцепторными свойствами, называют амфипротонными (H_2O , HCO_3^-). Вещества, которые классическая теория относит к классу солей, при растворении образуют два протолита — катионную кислоту и анионное основание:



2.1. Автопротолиз воды

Поведение кислот и оснований в растворах зависит от свойств растворителя. В водных растворах следует учитывать амфотерный характер воды, который можно проиллюстрировать реакцией автопротолиза



Так как концентрация воды $[\text{H}_2\text{O}]$ в разбавленных водных растворах велика и мало изменяется по сравнению с концентрацией растворенных веществ, ее можно считать величиной постоянной и записать

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w,$$

где K_w — константа автопротолиза воды (ионное произведение воды).

Численное значение константы автопротолиза воды при 25°C равно $K_w \approx 1 \cdot 10^{-14}$. Для упрощения вычислений ионное произведение воды записывают в виде:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$.

Для характеристики кислотности раствора принято пользоваться десятичными логарифмами концентрации ионов H^+ и OH^- , взятыми с отрицательным знаком; эти величины называют водородным и гидроксильным показателями:

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

Отсюда следует, что для воды и водных растворов выполняется следующее равенство:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

2.2. Расчет pH

2.2.1. Растворы сильных кислот и оснований

Сильные кислоты и сильные основания в водных растворах практически полностью диссоциированы на ионы, но в результате межйонных взаимодействий действительная (эффективная) концентрация ионов меньше начальной концентрации электролита. Эффективная концентрация ионов называется *активностью*. Зависимость между концентрацией (C) и активностью (a) ионов выражается уравнением

$$a = f \cdot C,$$

где f — коэффициент активности.

В очень разбавленных растворах сильных электролитов $f \approx 1$ и $a \approx C$. При вычислении концентраций ионов в разбавленных растворах сильных электролитов исходят из допущения, что электролиты диссоциированы полностью. В растворе сильной кислоты

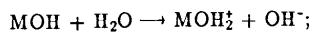
диссоциация идет по уравнению



Для простоты вместо иона H_3O^+ в расчетных формулах записывают H^+ , тогда

$$a_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+] = C_{\text{HA}}, \text{pH} = -\lg C_{\text{HA}};$$

соответственно в растворе сильного основания



$$a_{\text{OH}^-} \approx [\text{OH}^-] = C_{\text{MOH}}, \text{pOH} = -\lg C_{\text{MOH}}; \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Пример 2.1. Вычислить pH 0,01 M раствора азотной кислоты.
Решение. HNO_3 — сильная кислота, т.е.

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HNO}_3} = 0,01 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg 0,01 = 2.$$

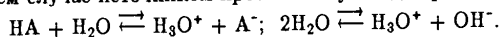
Пример 2.2. Вычислить pH 0,05 M раствора KOH.

Решение. KOH — сильное основание (щелочь), т.е.

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{KOH}} = 0,05 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,05 = -\lg(5 \cdot 10^{-2}) = 1,3; \text{pH} = 14 - 1,3 = 12,7.$$

Таким образом можно рассчитывать pH растворов кислот с концентрацией $C \gg 10^{-4} \text{ M}$, когда концентрацией протонов, образующихся при диссоциации воды, можно пренебречь. При меньшей концентрации кислоты диссоциацию воды следует учитывать. В последнем случае источником протонов служат два равновесия:



Для расчета $[\text{H}_3\text{O}^+]$ следует воспользоваться более точным выражением:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = C_{\text{HA}} + K_w/[\text{H}_3\text{O}^+].$$

В упрощенной форме

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HA}} + K_w/[\text{H}^+], \quad (2.1)$$

откуда

$$[\text{H}^+]^2 - C_{\text{HA}} \cdot [\text{H}^+] - K_w = 0; [\text{H}^+] = (C_{\text{HA}} + \sqrt{C_{\text{HA}}^2 + 4K_w})/2. \quad (2.2)$$

Пример 2.3. Вычислить pH 10^{-5} M раствора азотной кислоты.

Решение. Так как $C_{\text{HNO}_3} < 10^{-4} \text{ M}$, при расчете pH следует учитывать диссоциацию воды и для расчета использовать выражения (2.1) и (2.2):

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HNO}_3} + K_w/[\text{H}^+];$$

$$[\text{H}^+] = (10^{-5} + \sqrt{10^{-10} + 4 \cdot 10^{-14}})/2 = 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg 1,01 \cdot 10^{-5} = 4,99.$$

Для концентрированных растворов сильных электролитов необходимо учитывать коэффициенты активности, которые зависят от так называемой ионной силы раствора (μ).

$$\mu = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2,$$

где C_i — молярная концентрация иона; Z_i — заряд иона. Коэффициенты активности вычисляют по следующим формулам:

для растворов с ионной силой $\mu \leq 0,01$

$$-\lg f_i \approx 0,51 Z_i^2 \sqrt{\mu};$$

для растворов с ионной силой $\mu \leq 0,1$

$$-\lg f_i = 0,51 Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

Пример 2.4. Вычислить активность ионов H^+ в 0,3 M растворе азотной кислоты.

Решение. Так как концентрация раствора азотной кислоты достаточно велика, коэффициенты активности ионов H^+ и NO_3^- вычисляем по формуле (2.3) с учетом ионной силы раствора:

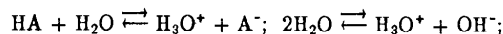
$$\mu = 0,5(0,3 \cdot 1^2 + 0,3 \cdot 1^2) = 0,3;$$

$$-\lg f_i = 0,5 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} = 0,5 \cdot 1^2 \frac{0,55}{1,55} = 0,177;$$

$$f_{\text{H}^+} = f_{\text{NO}_3^-} = 0,66; a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HNO}_3} = 0,66 \cdot 0,3 = 0,2 \text{ моль/дм}^3.$$

2.2.2. Растворы слабых кислот и оснований

В водных растворах слабых кислот источниками протонов служат слабая кислота и вода, диссоциация которых происходит в соответствии с уравнениями:



причем ионы H_3O^+ , образующиеся по первой реакции, подавляют диссоциацию воды, и концентрацией ионов $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{OH}^-]$, образующихся по второй реакции, можно пренебречь.

Равновесие в растворе слабой кислоты описывается с помощью константы диссоциации K_{HA} :

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

Из уравнения диссоциации кислоты видно, что

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \text{ и } C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \text{ или } C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{H}_3\text{O}^+],$$

откуда

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+].$$

Подставляя значения $[A^-]$ и $[HA]$ в выражение константы диссоциации кислоты, получим

$$K_{HA} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA} - [H_3O^+]}$$

или, заменив $[H_3O^+]$ на $[H^+]$,

$$K_{HA} = \frac{[H^+]^2}{C_{HA} - [H^+]}, \quad (2.4)$$

откуда

$$[H^+] = \left[-K_{HA} + \sqrt{K_{HA}^2 + 4K_{HA} \cdot C_{HA}} \right] / 2. \quad (2.5)$$

Для слабых электролитов с константой диссоциации $K < 10^{-4}$ можно упростить уравнение (2.4), полагая, что концентрация недиссоциированной кислоты (основания) практически равна общей концентрации кислоты (основания). В этом случае уравнение (2.4) принимает следующий вид:

$$K_{HA} = [H^+]^2 / C_{HA}, \quad (2.6)$$

откуда

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}}. \quad (2.7)$$

Для электролитов, константа диссоциации которых $K < 10^{-4}$, концентрацию ионов $[H^+]$ и pH раствора вычисляют по более точному уравнению (2.5).

Пример 2.5. Вычислить концентрацию ионов $[H^+]$ и pH 0,5 M раствора пропионовой кислоты C_2H_5COOH ; $K_{C_2H_5COOH} = 1,4 \cdot 10^{-5}$.

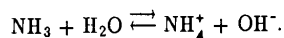
Решение. Так как $K_{C_2H_5COOH} < 10^{-4}$, для вычисления $[H^+]$ и pH используем выражение (2.7):

$$[H^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = \sqrt{0,7 \cdot 10^{-5}} = 2,6 \cdot 10^{-3};$$

$$[H^+] = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; \text{ pH} = -\lg(2,6 \cdot 10^{-3}) = 2,58.$$

Пример 2.6. Вычислить pH 0,01 M раствора аммиака. $K_{NH_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Решение. В водном растворе аммиака имеет место равновесие:



Поскольку $K_{NH_3} < 10^{-4}$, полагаем, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна его общей концентрации:

$$[NH_3] = C_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-2} M;$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{NH_3} \cdot C_{NH_3}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 2,4 \cdot 10^{-11};$$

$$\text{pH} = -\lg(2,4 \cdot 10^{-11}) = 10,38.$$

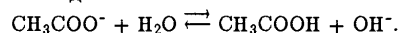
Для водных растворов сопряженных кислот и оснований справедливо следующее соотношение:

$$K_{HA} \cdot K_{A^-} = K_w. \quad (2.8)$$

Значения констант диссоциации кислот и оснований имеются в справочной литературе. Пользуясь выражением (2.8), можно оценить силу сопряженных с ними оснований и кислот.

Пример 2.7. Вычислить константу основания — ацетат-иона — в воде.

Решение. Запишем уравнение кислотно-основного равновесия ацетат-иона в воде:

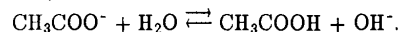


Для вычисления используем табличное значение константы диссоциации сопряженной уксусной кислоты $K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ и $K_w = 10^{-14}$.

$$K_{CH_3COO^-} = \frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 2.8. Вычислить pH 0,01 M раствора ацетата натрия; $K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение. В водном растворе ацетата натрия имеет место равновесие



Константу основания ацетат-иона вычисляем, пользуясь табличным значением константы диссоциации сопряженной уксусной кислоты и константой автопротолиза воды, как показано в примере 2.7.

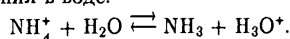
$$K_{CH_3COO^-} = 5,7 \cdot 10^{-10}; [H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{CH_3COO^-} \cdot C_{CH_3COO^-}}} =$$

$$= \frac{10^{-14}}{\sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2}}} = 4,2 \cdot 10^{-9};$$

$$\text{pH} = 9 - 0,62 = 8,38.$$

Пример 2.9. Вычислить pH 0,01 M раствора хлорида аммония; $K_{NH_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Р е ш е н и е. Записываем уравнение кислотно-основного равновесия иона аммония в воде:



Константу кислоты — иона аммония вычисляем из выражения

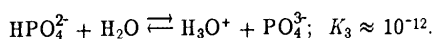
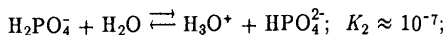
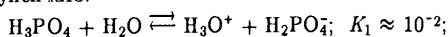
$$K_{\text{NH}_4^+} = K_w / K_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-14} / (1,76 \cdot 10^{-5}) = 5,68 \cdot 10^{-10};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{NH}_4^+}} = \sqrt{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01} = 2,38 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(2,38 \cdot 10^{-6}) = 6 - 0,38 = 5,62.$$

2.2.3. Растворы многопротонных протолитов

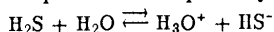
Протолиз (диссоциация) многопротонных протолитов происходит ступенчато:



Если численные значения констант протолитических пар отличаются более чем в 10^3 раз, можно принять, что протолиз протекает в основном по первой ступени и для расчета pH использовать выражение (2.5) или (2.6).

Пример 2.10. Вычислить pH раствора H_2S с концентрацией $C_{\text{H}_2\text{S}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$; $K_1 = 10^{-7}$; $K_2 = 10^{-13}$.

Р е ш е н и е. Поскольку $K_1 : K_2 = 10^{-7} : 10^{-13} = 10^{-6}$, можно считать, что протолиз протекает по первой ступени:



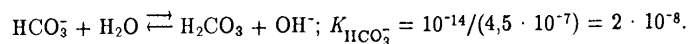
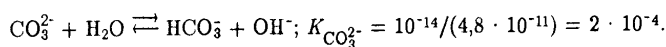
и вычислить pH раствора по формуле (2.7):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}} = \sqrt{10^{-7} \cdot 10^{-1}} = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = 4.$$

Пример 2.11. Вычислить pH 0,1 М водного раствора Na_2CO_3 ; $K_1, \text{H}_2\text{CO}_3 = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_2, \text{HCO}_3^- = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

Р е ш е н и е. pH раствора обусловлен протолизом карбонат-иона:



$$K_{\text{CO}_3^{2-}} / K_{\text{HCO}_3^-} = 2 \cdot 10^{-4} / (2 \cdot 10^{-8}) = 10^4;$$

pH раствора вычисляем из выражения

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{\sqrt{K_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}} = \frac{10^{-14}}{4,47 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 2,24 \cdot \frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{10^{-3}} = 2,24 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3; \\ \text{pH} &= 12 - \lg 2,24 = 12 - 0,3 = 11,7. \end{aligned}$$

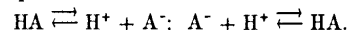
2.2.4. Буферные растворы

В аналитической практике очень часто возникает необходимость поддерживать постоянным pH раствора.

Для этой цели применяются так называемые буферные растворы, представляющие собой смеси компонентов протолитической пары слабых протолитов. Примерами буферных растворов, наиболее часто используемых в анализе, служат ацетатный буфер (водный раствор уксусной кислоты и ацетата натрия, т.е. пара CH_3COOH и CH_3COO^-) и аммиачный буфер (водный раствор аммиака и хлорида аммония, т.е. пара NH_3 и NH_4^+).

При добавлении небольших количеств сильной кислоты (сильного основания) или разбавлении (в несколько раз) pH таких растворов практически не изменяется.

В смеси слабой кислоты HA и сопряженного основания A^- устанавливаются равновесия:



Для кислоты можно записать:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

откуда

$$\text{H}^+ = K_{\text{HA}} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}.$$

Поскольку

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} \text{ и } [\text{A}^-] = C_{\text{A}^-},$$

то

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}} \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}},$$

и расчет pH выполняется по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} + \lg(C_{\text{A}^-}/C_{\text{HA}}), \quad (2.9)$$

где $\text{p}K_{\text{HA}} = -\lg K_{\text{HA}}$.

Для смеси слабого основания и сопряженной кислоты аналогичным образом вычисляют pOH , а затем pH буферного раствора.

Пример 2.12. Вычислить pH смеси уксусной кислоты и ацетата натрия, содержащей указанные компоненты в соотношении 1 : 1,6.

Решение. pH ацетатной буферной смеси вычисляем, пользуясь уравнением (2.9):

$$pH = pK_{CH_3COOH} + \lg \frac{n(CH_3COO^-)}{n(CH_3COOH)};$$

$$pH = 4,8 + \lg 1,6 = 5.$$

2.3. Контрольные вопросы

1. Сформулируйте закон действия масс. Укажите границы его применимости.
2. Что такое константа равновесия?
3. Что такое равновесная концентрация?
4. Запишите математическое выражение константы диссоциации водного раствора уксусной кислоты.
5. Какие протолиты называют амфипротонными?
6. Что такое автопротолиз воды?
7. Какие протолиты называют сопряженными?
8. Напишите уравнения протолитиза (диссоциации) фосфорной кислоты H_3PO_4 и математические выражения для констант по каждой ступени.
9. Напишите выражение константы автопротолиза воды.
10. Дайте определение понятий pH , pOH .
11. Как вычислить концентрацию ионов водорода и pH в растворе сильной кислоты, сильного основания?
12. Как связаны между собой константы равновесий сопряженных кислот и оснований?
13. Что такое буферный раствор?
14. Почему прибавление буферного раствора стабилизирует pH , а небольшие добавки кислоты или основания в свою очередь не вызывают изменения pH буферного раствора?
15. От чего зависит pH буферного раствора?

2.4. Задачи для самостоятельного решения

Вычисление pH растворов

В задачах 1 — 16 вычислить pH растворов:

1. $NaOH$, массовая доля 0,2%.
2. KOH , массовая доля 0,19%.
3. Хлороводородная кислота, массовая доля 0,36%.
4. Азотная кислота, массовая доля 0,32%.
5. Серная кислота, массовая доля 0,4%.
6. Гидроксид натрия, плотность $\rho = 1,002$.
7. Гидроксид калия, плотность $\rho = 1,004$.
8. Хлороводородная кислота, плотность $\rho = 1,000$.
9. Азотная кислота, плотность $\rho = 1,003$.
10. Серная кислота, плотность $\rho = 1,005$.
11. 0,1 M раствор азотистой кислоты; $K = 6,9 \cdot 10^{-4}$.

12. 0,2 M раствор синильной кислоты; $K = 5 \cdot 10^{-10}$.
13. 0,01 M раствор муравьиной кислоты; $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$.
14. 0,02 M раствор уксусной кислоты; $K = 1,74 \cdot 10^{-5}$.
15. 0,5 M раствор гидроксида аммония; $K = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
16. 0,2 M раствор иодноватистой кислоты; $K = 2,3 \cdot 10^{-11}$.

В задачах 17 — 35 вычислить pH 0,1 M растворов следующих протолитов:

17. Фенол; $K = 1,0 \cdot 10^{-10}$.
18. Гидроксиламин; $K = 8,9 \cdot 10^{-9}$.
19. Хлорноватистая кислота; $K = 2,95 \cdot 10^{-8}$.
20. Циановая кислота; $K = 2,7 \cdot 10^{-4}$.
21. CH_3COONa ; $K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.
22. NH_4Cl ; $K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
23. KCN ; $K_{HCN} = 6,2 \cdot 10^{-10}$.
24. NH_4CN ; $K_{HCN} = 6,2 \cdot 10^{-10}$.
25. Na_2SO_3 ; $K_{HSO_3^-} = 6,2 \cdot 10^{-10}$.
26. $NaHSO_3$; $K_{H_2SO_3} = 1,4 \cdot 10^{-2}$.
27. Na_2CO_3 ; $K_{HCO_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.
28. $NaHCO_3$; $K_{H_2CO_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$.
29. $(NH_4)_2CO_3$; $K_{HCO_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$; $K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
30. CH_3COONH_4 ; $K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
31. Na_3PO_4 ; $K_{HPO_4^{2-}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$.
32. $NaClO$; $K_{HClO} = 5,0 \cdot 10^{-8}$.
33. $NaHS$; $K_{H_2S} = 1,0 \cdot 10^{-7}$.
34. K_2S ; $K_{HS^-} = 2,5 \cdot 10^{-3}$.
35. $HCOONa$; $K_{HCOOH} = 4,0 \cdot 10^{-13}$.
36. Какую навеску хлорида аммония следует растворить в 100 cm^3 раствора, чтобы pH раствора был равен 6?
37. В каком объеме следует растворить навеску ацетата натрия 0,03 г, чтобы получить раствор с $pH = 8$?
38. Навеску $NaHCO_3$ 0,05 г растворили в 100 cm^3 раствора. Вычислить pH .
39. Навеску Na_2CO_3 0,1 г растворили в 500 cm^3 раствора. Вычислить pH .
40. Какую навеску нитрата аммония следует растворить в 150 cm^3 раствора, чтобы pH раствора стал равен 5?
41. В каком объеме следует растворить навеску соды Na_2CO_3 0,005 г, чтобы pH раствора был равен 9?
42. Какую навеску ацетата калия следует растворить в 500 cm^3 раствора, чтобы pH раствора был равен 9?
43. Навеску хлорида аммония NH_4Cl 0,1 г растворили в 250 cm^3 раствора. Вычислить pH .

Расчет pH буферных растворов

В задачах 44 — 53 вычислить pH буферных смесей:

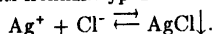
44. Смесь, содержащая равные объемы 1,0%-х растворов муравьиной кислоты и ее натриевой соли.
45. 0,01 M раствор уксусной кислоты, к которому прибавили 0,1 M раствор ацетата калия.
46. Буферная смесь, содержащая равные объемы 5,0%-х растворов гидроксида аммония и хлорида аммония.
47. Смесь 0,02 M раствора хлорноватистой кислоты и 0,2 M раствора ее калиевой соли.
48. Смесь, содержащая равные объемы 10,0%-х растворов иодноватистой кислоты и ее натриевой соли.
49. 0,01 M раствор синильной кислоты в присутствии 1,0 M раствора калиевой соли.
50. 0,02 M раствор гидроксида аммония в присутствии 0,2 M раствора хлорида аммония.
51. Смесь, содержащая равные объемы 5,0%-х растворов азотистой кислоты и ее натриевой соли.
52. Смесь, содержащая равные объемы 0,5%-х растворов бензойной кислоты и ее натриевой соли.
53. Смесь, содержащая равные объемы 1,0%-х растворов бромноватистой кислоты и ее калиевой соли.

Глава 3

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Растворимость и произведение растворимости

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются константой равновесия — так называемым произведением растворимости (ПР). Произведение растворимости — постоянная величина, равная произведению активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита. Например, при образовании осадка AgCl имеет место равновесие, которое описывается следующим ионным уравнением:



При этом произведение растворимости записываем следующим образом:

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-},$$

где a_{Ag^+} и a_{Cl^-} — активности соответствующих ионов; $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ — равновесные концентрации тех же ионов, моль/дм³; f_{Ag^+} и f_{Cl^-} — коэффициенты активности ионов.

В растворах малорастворимых веществ концентрации ионов, как правило, очень низки. Если в растворе отсутствуют другие

ионы, то концентрации мало отличаются от активностей ионов, например

$$a_{\text{Ag}^+} \approx [\text{Ag}^+]; \quad a_{\text{Cl}^-} \approx [\text{Cl}^-],$$

ибо в отсутствие посторонних электролитов ионная сила раствора очень мала и коэффициенты активности (в нашем примере f_{Ag^+} и f_{Cl^-}) близки к единице.

На этом основании для приближенных расчетов вместо активностей ионов можно использовать их молярные концентрации, так что произведение растворимости AgCl можно записать в виде следующего выражения:

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Для некоторой труднорастворимой соли M_pA_q можно записать:

$$\text{ПР}_{\text{M}_p\text{A}_q} = [\text{M}]^p[\text{A}]^q.$$

По опытным данным о растворимости малорастворимых электролитов рассчитывают их произведение растворимости, а также решают обратную задачу на основании табличных данных о произведении растворимости. При этом необходимо помнить, что растворимость веществ может быть выражена в любых единицах, а в ПР входит *концентрация* веществ в моль/дм³. Значения ПР приведены в справочниках.

Все вычисления, связанные с образованием и растворением осадков, выполняют по следующей схеме:

а) составляют уравнения диссоциации электролитов, которые образуют ионы, участвующие в реакции осаждения;

б) составляют ионные уравнения образования осадков;

в) записывают выражение произведения растворимости в соответствии с ионным уравнением, описывающим образование осадка, и находят значения ПР по таблицам;

г) вычисляют значения равновесных концентраций ионов или по заданным концентрациям сильных электролитов, или с учетом $K_{\text{дис}}$ для слабых электролитов;

д) сопоставляя заданные концентрации и условия задачи, составляют алгебраическое уравнение, по которому определяют искомую величину.

Пример 3.1. Вычислить произведение растворимости BaSO₄, если по табличным данным растворимость его равна 2,33 мг/дм³.

Решение. Для вычисления $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ необходимо рассчитать концентрацию BaSO₄ в моль/дм³, для чего 2,33 мг/дм³, или 0,00233 г/дм³, нужно разделить на молярную массу BaSO₄, т.е. 233,4 г/моль.

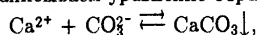
$$0,00233/233,4 = 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Так как молекулы BaSO₄ в таком разбавленном растворе полностью диссоциированы, то концентрация Ba²⁺- и SO₄²⁻ ионов

будет равна 10^{-5} моль/дм³, а их произведение $PP_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-5} \cdot 10^{-5} = 10^{-10}$.

Пример 3.2. Вычислить растворимость $CaCO_3$ в г на 100 г насыщенного раствора, если $PP_{CaCO_3} = 1,7 \cdot 10^{-8}$.

Решение. Записываем уравнение образования осадка



согласно которому $PP_{CaCO_3} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 1,7 \cdot 10^{-8}$. Поскольку в насыщенном растворе, не содержащем посторонних и избыточных ионов, равновесные концентрации $[Ca^{2+}]$ и $[CO_3^{2-}]$ равны, их можно обозначить $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = X$, и тогда $PP_{CaCO_3} = 1,7 \cdot 10^{-8} = X^2$;

$X = \sqrt{PP_{CaCO_3}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Следовательно, в насыщенном растворе содержится $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Растворимость α (в граммах) получим, умножив концентрацию в моль/дм³ на молярную массу $CaCO_3$, т.е. на 100 г/моль.

$$\alpha = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 1,3 \cdot 10^{-2} = \text{г/дм}^3, \text{ или}$$

$$1,3 \cdot 10^{-2} / 10 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/100 см}^3.$$

Приняв плотность такого разбавленного раствора равной 1, получим: растворимость $CaCO_3$ равна $1,3 \cdot 10^{-3}$ г/100 г.

Приведенное выше решение носит приближенный характер, так как не учитывает реакций протонизации карбонат-иона и образования гидроксокомплексов иона кальция. С примерами расчетов, учитывающих эти эффекты, можно ознакомиться в учебниках, приведенных в списке литературы (например, в учебнике А.Т. Пилипенко и И.В. Пятницкого).

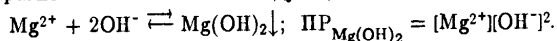
3.2. Условия образования и растворения осадков

Следствием из определения произведения растворимости является вывод, что осадок выпадает из пересыщенного раствора, т.е. если произведение концентраций ионов, способных образовать мало-растворимое вещество, больше табличного значения PP данного вещества. Если же произведение фактических концентраций ионов меньше произведения растворимости, то осадок не выпадает, а при внесении в такой раствор твердой фазы этого вещества будет наблюдаться ее растворение.

Пример 3.3. Может ли образоваться осадок $Mg(OH)_2$, если смешать равные объемы 0,5 М $MgCl_2$ и 0,1 М раствора NH_4OH ?

Решение. Учитывают уменьшение начальных концентраций растворов за счет увеличения объема при сливании. Так, при сливании двух равных объемов суммарный объем увеличивается вдвое, а концентрации уменьшаются вдвое, т.е. концентрация раствора $MgCl_2$ станет равной $0,5 : 2 = 0,25$ моль/дм³, а концентрация NH_4OH — равной $0,1 : 2 = 0,05$ моль/дм³.

Уравнения записывают в следующем ионном виде:



Для приближенных расчетов реакциями образования аммиачных комплексов магния можно пренебречь. Отсюда очевидно, что для ответа на вопрос о выпадении осадка $Mg(OH)_2$ нужно знать концентрацию ионов Mg^{2+} и OH^- . Концентрацию Mg^{2+} принимаем равной 0,25 моль/дм³, учитывая, что $MgCl_2$ является сильным электролитом.

Для вычисления концентраций ионов OH^- используют выражение для константы диссоциации NH_4OH , т.е.

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Приняв равновесные концентрации $[NH_4^+] = [OH^-] = X$ и $[NH_4OH] = 0,05 - X$, получим

$$X^2 / (0,05 - X) = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Решая это уравнение в упрощенном виде, т.е. пренебрегая величиной X в знаменателе как малой по сравнению с 0,05, находят

$$X = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

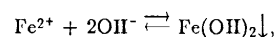
Используя значения $[Mg^{2+}] = 0,25$ и $[OH^-] = 9,5 \cdot 10^{-4}$ для вычисления произведения начальных концентраций по выражению для PP , получают:

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 0,25 \cdot (9,5 \cdot 10^{-4})^2 \approx 2,25 \cdot 10^{-7}.$$

Полученную величину сопоставляют с табличным значением $PP = 5 \cdot 10^{-12}$. Видно, что рассчитанное произведение концентраций превышает табличное значение $PP_{Mg(OH)_2}$, т.е. раствор пересыщен и осадок должен выпадать.

Пример 3.4. При каком значении pH начнется выпадение осадка $Fe(OH)_2$ из 0,1 М раствора $FeSO_4$ при добавлении раствора $NaOH$?

Решение. Образование осадка описывается ионным уравнением



и для него выполняется условие

$$PP_{Fe(OH)_2} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1,10 \cdot 10^{-15}.$$

Равновесную концентрацию $[Fe^{2+}]$ считают равной 0,1 моль/дм³, так как $FeSO_4$ — сильный электролит, и тогда, исходя из выражения для PP , получают

$$[OH^-] = \sqrt{1,10 \cdot 10^{-15} / 0,1} = 10^{-7}.$$

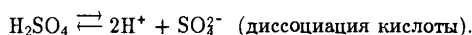
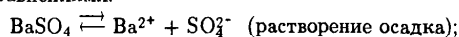
Находят $pOH = -\lg[OH^-] = 7$; следовательно $pH = 14 - 7 = 7$. Значит, при $pH = 7$ начинается выпадение осадка $Fe(OH)_2$ из 0,1 М раствора $FeSO_4$ при добавлении $NaOH$.

3.3. Растворимость осадков в присутствии одноименных ионов

Пользуясь табличными значениями ПР, можно рассчитать растворимость осадков труднорастворимых соединений в присутствии одноименных ионов. Высокая концентрация этих ионов в растворе может быть обусловлена добавлением избытка осадителя. Как правило, действие одноименного иона выражается в резком понижении растворимости.

Пример 3.5. Вычислить растворимость осадка BaSO_4 в 0,1 М растворе серной кислоты; $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение. В растворе происходят процессы, которые можно описать уравнениями:



Обозначим молярные концентрации барий- и сульфат-ионов, образующихся при растворении осадков, через X . Кроме того, в растворе находятся сульфат-ионы, образующиеся вследствие диссоциации серной кислоты. Поскольку серная кислота в данных условиях диссоциирует практически полностью, то концентрация этих ионов равна начальной концентрации кислоты. Таким образом, общая концентрация сульфат-ионов и концентрация ионов Ba^{2+} будут равны:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (X + 0,1) \text{ моль/дм}^3; [\text{Ba}^{2+}] = X \text{ моль/дм}^3.$$

Тогда $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = X(X + 0,1) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, откуда

$$X = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{X + 0,1}.$$

Поскольку $X \ll 0,1$, можно сделать упрощение:

$$X \approx \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Концентрация растворенных молекул BaSO_4 равна равновесной концентрации ионов бария в растворе (это следует из уравнения диссоциации сульфата бария). Тогда растворимость этого осадка (в мг/дм³) можно определить из уравнения

$$\alpha_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3 \cdot 233,4 \text{ г/моль} = 2,57 \cdot 10^{-7} \text{ г/дм}^3 = 2,57 \cdot 10^{-4} \text{ мг/дм}^3.$$

Сравнивая это значение с растворимостью сульфата бария в воде (см. пример 3.1 гл. 3), находим, что растворимость снизилась почти в десять тысяч раз.

3.4. Последовательность образования осадков малорастворимых соединений

Очередность выпадения осадков из раствора, в котором содержится ряд ионов, способных к образованию малорастворимых веществ с одним и тем же ионом-осадителем, также связана с их произведениями растворимости. Первым выпадает в осадок то вещество, ПР которого достигается раньше.

Для однокатионных соединений, таких как AgCl , AgBr , AgI , AgCNS , очередность может быть определена простым сопоставлением значений ПР этих соединений.

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,6 \cdot 10^{-10}; \text{ПР}_{\text{AgCNS}} = 1,16 \cdot 10^{-12};$$

$$\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}; \text{ПР}_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16},$$

$$\text{т.е. } \text{ПР}_{\text{AgCl}} > \text{ПР}_{\text{AgCNS}} > \text{ПР}_{\text{AgBr}} > \text{ПР}_{\text{AgI}}.$$

Следовательно, в одинаковых условиях первым должен осаждаться иодид, далее бромид, затем роданид и, наконец, хлорид серебра. Если концентрации однокатионных ионов не равны, то задачи такого рода могут решаться на основании расчетов.

Пример 3.6. При каких значениях pH и какой из осадков — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Mn}(\text{OH})_2$ — будет выпадать первым при постепенном прибавлении раствора NaOH к смеси, содержащей 0,1 моль/дм³ MnCl_2 и 0,001 моль/дм³ FeCl_3 ?

Решение. $\text{ПР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = 4 \cdot 10^{-14}$; $\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$. Учитывая, что MnCl_2 и FeCl_3 — сильные электролиты, считают концентрацию $[\text{Mn}^{2+}] = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ и $[\text{Fe}^{3+}] = 0,001 \text{ моль/дм}^3$. Записывают выражения для ПР:

$$\text{ПР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2; \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3.$$

Подставляют значения $[\text{Mn}^{2+}] = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,001 \text{ моль/дм}^3$ и находят $[\text{OH}^-]$:

$$1) 0,1[\text{OH}^-]^2 = 4 \cdot 10^{-14} \text{ для } \text{Mn}(\text{OH})_2;$$

$$2) 0,001[\text{OH}^-]^3 = 3,8 \cdot 10^{-38} \text{ для } \text{Fe}(\text{OH})_3.$$

Делают соответствующие вычисления:

$$1) [\text{OH}^-] = \sqrt{4 \cdot 10^{-14}/0,1} = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3;$$

$$2) [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{3,8 \cdot 10^{-38}/0,001} = 3,4 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, для начала выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нужна меньшая концентрация ионов OH^- , и он будет выпадать в осадок первым.

Для начала осаждения $\text{Mn}(\text{OH})_2$ нужна концентрация $[\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$, т.е. при этом

$$\text{pOH} = -\lg(6,3 \cdot 10^{-7}) = 7 - 0,8 = 6,2; \text{pH} = 14 - 6,2 = 7,8.$$

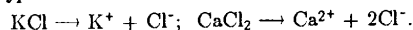
Аналогично, для начала выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нужно $[\text{OH}^-] = 3,4 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3$, т.е. $\text{pOH} = -\lg 3,4 \cdot 10^{-12} = 12 - 0,53 = 11,47$ и $\text{pH} = 14 - 11,47 = 2,53$.

3.5. Растворимость осадков с учетом влияния ионной силы растворов

Для более точных расчетов необходимо учитывать значения коэффициентов активности. Повышение растворимости осадков труднорастворимых соединений в присутствии солей, не содержащих общих с осадком ионов, называется "солевым эффектом". Этот эффект вызван уменьшением коэффициентов активности ионов с повышением ионной силы раствора. Коэффициенты активности можно рассчитать по уравнению (2.3) либо воспользоваться данными табл. 1 в Приложении II.

Пример 3.7. Вычислить ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль/дм³ KCl и 0,02 моль/дм³ CaCl₂.

Решение. Диссоциация сильных электролитов KCl и CaCl₂ описывается уравнениями



Концентрации ионов в растворе будут равны:

$$C(\text{K}^+) = 0,01 \text{ моль/дм}^3; C(\text{Ca}^{2+}) = 0,02 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C(\text{Cl}^-) = 0,01 + 0,04 = 0,05 \text{ моль/дм}^3.$$

Ионную силу раствора (μ) вычисляем по формуле

$$\mu = 0,5 \sum C_i Z_i^2$$

где C_i — концентрация всех типов ионов, присутствующих в растворе; Z_i — заряд соответствующего иона.

$$\mu = 0,5(0,01 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,07.$$

Пример 3.8. Вычислить влияние "солевого эффекта" на растворимость сульфата свинца за счет присутствия в растворе 0,1 моль/дм³ KNO₃.

Решение. Вычисляем ионную силу раствора:

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

По табл. 1 в Приложении II находим коэффициенты активности ионов Pb²⁺ и SO₄²⁻, которые при ионной силе 0,1 равны 0,33.

Вычисляем растворимость PbSO₄ (L'_{PbSO_4}) по уравнению для произведения растворимости, принимая коэффициенты активности ионов Pb²⁺ и SO₄²⁻ равными 1, аналогично решению в примере 3.2.

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{PP}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8},$$

откуда

$$L'_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\text{PP}_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Вычисляем растворимость PbSO₄ (L''_{PbSO_4}) в присутствии 0,1 моль/дм³ KNO₃, т.е. с учетом истинных коэффициентов актив-

ности ионов:

$$\text{PP}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]f_{\text{Pb}^{2+}}f_{\text{SO}_4^{2-}},$$

откуда

$$L''_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\frac{\text{PP}_{\text{PbSO}_4}}{f_{\text{Pb}^{2+}}f_{\text{SO}_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{0,33 \cdot 0,33}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-4}}{0,33} \text{ моль/дм}^3.$$

Отношение растворимостей L' и L'' характеризует влияние "солевого эффекта", т.е. повышение растворимости малорастворимого соединения в присутствии сильных электролитов.

$$\frac{L''_{\text{PbSO}_4}}{L'_{\text{PbSO}_4}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-4}}{0,33 \cdot 1,27 \cdot 10^{-4}} = 3.$$

Таким образом, растворимость PbSO₄ повышается в 3 раза.

3.6. Контрольные вопросы

1. Как произведение растворимости малорастворимого соединения связано с его растворимостью?
2. Условия выпадения осадка.
3. Как рассчитать концентрацию-иона-осадителя с помощью произведения растворимости?
4. Условия растворения малорастворимых соединений.
5. Как влияют на растворение осадков сильные кислоты, реакции комплексообразования и окисления — восстановления, изменения температуры и тип растворителя?
6. Виды осаждения.
7. В каких случаях образуются коллоидные растворы; как они влияют на осаждение и растворение осадков?
8. Понижится или повысится растворимость AgBr при добавлении в раствор: а) 0,1 М KBr; б) 0,1 М KNO₃?
9. Одинакова ли растворимость MgF₂ и BaCO₃, если известно, что их произведения растворимости близки между собой?
10. Растворимость каких соединений не зависит от кислотности раствора: BaSO₄, CaCO₃, AgCl, ZnS, Mg(OH)₂CO₃?
11. В каком растворителе растворимость Mg(OH)₂ максимальная и в каком минимальна: а) в воде; б) в растворе аммиака; в) в растворе минеральной кислоты?
12. В каком растворе будет более полное осаждение бария дихроматом: а) в 2 М CH₃COOH; б) в 2 М HCl; в) в 0,2 М CH₃COONa?
13. В каком случае растворимость гидроксида магния больше: при pH = 7,0 или при pH = 10,0?

14. При каком pH (2,0; 7,0; 8,0; 9,0) растворимость CoS наибольшая? При каком наименьшая?

15. Почему CaCO_3 легко растворяется в разбавленной уксусной кислоте, а CaC_2O_4 не растворяется в ней, хотя ПР обеих солей близки?

3.7. Задачи для самостоятельного решения

В задачах 1 — 11 рассчитать ПР по данным о растворимости малорастворимых веществ:

1. В 500 см³ насыщенного раствора содержится $9,5 \cdot 10^{-4}$ г AgCl.

2. Из 2 дм³ насыщенного раствора после выпаривания получено 2,688 г $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Растворимость CaCO_3 равна 0,0062 г/дм³.

4. Растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равна $2 \cdot 10^{-6}$ г/дм³.

5. В 2,5 дм³ насыщенного раствора содержится 21,5 мг MgNH_4PO_4 .

6. Растворимость AgCl равна 2,57 мг/дм³.

7. Насыщенный раствор содержит 3,84 мг PbSO_4 в 100 см³.

8. В 2 дм³ насыщенного раствора содержится 0,124 г CaCO_3 .

9. Для насыщения 200 см³ воды требуется 0,57 мг BaCrO_4 .

10. Растворимость CaC_2O_4 при 20°С равна $4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

11. Растворимость Ag_3PO_4 равна $1,96 \cdot 10^{-3}$ г/дм³.

12. На основании произведения растворимости рассчитать, сколько граммов BaCrO_4 содержится в 500 см³ насыщенного раствора этой соли.

13. Определить массовую долю ионов Ba^{2+} в насыщенных растворах следующих солей: а) BaSO_4 ; б) BaCO_3 ; в) BaF_2 .

14. Вычислить растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в г/дм³, если ПР $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 6 \cdot 10^{-10}$.

15. Зная ПР Ag_2CrO_4 , равное $1,1 \cdot 10^{-12}$, вычислить растворимость этой соли в моль/дм³.

16. Вычислить молярную концентрацию и растворимость насыщенного раствора PbSO_4 (в г/дм³).

17. По произведению растворимости PbI_2 , равному $1,1 \cdot 10^{-9}$, вычислить растворимость в моль/дм³, г/дм³.

18. Во сколько раз растворимость AgCl в растворе 0,01 моль/дм³ NaCl меньше по сравнению с его растворимостью в воде без учета и с учетом коэффициентов активности?

19. Вычислить растворимость CaC_2O_4 в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с молярной концентрацией 0,01 М.

20. Как повлияет на растворимость CaC_2O_4 присутствие в растворе KCl с концентрацией 0,1 моль/дм³?

21. Во сколько раз "солевой эффект" 0,01 М раствора KNO_3 повысит растворимость AgCNS?

22. Каково влияние "солевого эффекта" раствора NaCl (2,9 г/дм³) на растворимость BaSO_4 ?

23. Вычислить ионную силу растворов: а) 0,02 М MgSO_4 ; б) 0,75 М KCl; в) 0,01 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; г) 2,1 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; д) 0,01 М NaNO_3 и 0,03 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в одном растворе.

24. После растворения KCl, MgSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в воде молярная концентрация этих солей равна соответственно: 0,05, 0,02 и 0,01 М. Вычислить ионную силу раствора.

25. Вычислить растворимость CaCO_3 в 0,01 М растворе KNO_3 , если ПР $\text{CaCO}_3 = 2,8 \cdot 10^{-9}$ (протонизацией карбонат-иона пренебречь). Во сколько раз растворимость CaCO_3 в этом растворе больше, чем в воде?

26. Вычислить растворимость PbI_2 в 0,02 М растворе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Во сколько раз растворимость PbI_2 в этом растворе больше, чем в воде?

27. Во сколько раз повысится растворимость PbSO_4 в растворе, содержащем 3,4 г/дм³ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ по сравнению с его растворимостью в воде?

28. Во сколько раз увеличится растворимость AgBr за счет "солевого эффекта" в 0,05 М растворе NaNO_3 ?

29. Произведение активностей $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 3,5 \cdot 10^{-11}$. Вычислить с учетом коэффициентов активности растворимость $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и концентрацию ионов Ag^+ в насыщенном растворе.

30. Во сколько раз растворимость BaCO_3 в 0,01 М растворе KNO_3 выше по сравнению с его растворимостью в воде?

31. Какая концентрация ионов Pb^{2+} останется в растворе при осаждении его в виде PbSO_4 действием серной кислоты в эквивалентном соотношении?

32. При осаждении ионов Ba^{2+} создан избыток карбонат-ионов, равный 10^{-3} моль/дм³. Сколько граммов Ba^{2+} останется в растворе, если осаждение проводили в объеме 200 см³?

33. Сколько молей ионов Sr^{2+} останется в 500 см³ насыщенного раствора при осаждении SrSO_4 , если концентрация сульфат-ионов при этом 10^{-2} моль/дм³?

34. Вычислить массу хрома (в граммах), оставшегося в 200 см³ раствора после осаждения хромата свинца, если концентрация ионов свинца при этом 10^{-3} М.

35. Вычислить концентрацию ионов магния в растворе, если после осаждения его в виде гидроксида pH раствора был равен 10.

36. Железо осадил в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из 200 см³ раствора при pH = 3. Вычислить массу железа, оставшегося в насыщенном растворе над осадком.

37. В растворе, содержащем ионы Cl^- и I^- , создана концентрация ионов серебра, равная 10^{-4} М. Какова концентрация этих ионов после выпадения осадков AgCl и AgI?

38. Чему равна концентрация ионов Ba^{2+} в растворе, если к 100 см³ 0,05 М раствора BaCl_2 прибавлено 100 см³ раствора 0,06 М сульфата натрия?

39. К 50 см³ раствора, содержащего $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитрата серебра, прибавлено 150 см³ 0,01 М раствора NaCl. Чему равны концентрации ионов Ag^+ и Cl^- после осаждения AgCl?

40. К 0,02 М раствору MnCl_2 прибавили равный объем 0,03 М раствора Na_2CO_3 . Чему равны концентрации ионов Mn^{2+} и CO_3^{2-} после выпадения осадка MnCO_3 ?

41. Вычислить концентрацию ионов Mg^{2+} в насыщенном растворе.

воре над осадком $MgNH_4PO_4$, в котором концентрация ионов NH_4^+ оставляет 0,5 моль/дм³, а концентрация ионов PO_4^{3-} — 0,001 моль/дм³.

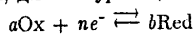
Глава 4

РАВНОВЕСИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

4.1. Решение типовых задач

Методы окисления — восстановления (О-В) основаны на реакциях окисления и восстановления, связанных с переходом электронов от одного иона (молекулы) к другому. Вещество, теряющее электроны в этих реакциях, называется восстановителем, а вещество, приобретающее электроны, — окислителем. При этом у восстановителя степень окисления повышается, а у окислителя понижается.

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной системы, состоящей из окисленной и восстановленной форм соответствующих соединений, является окислительно-восстановительный потенциал, величина которого может быть вычислена по уравнению Нернста; так, для полуреакции

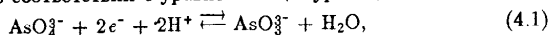


потенциал при 25°C равен

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}.$$

(Стандартные потенциалы E^0 приведены в справочной литературе; см., например, справочник Ю.Ю. Лурье или Приложение II, табл. 2.)

Для системы, содержащей, например, окисленную и восстановленную формы мышьяка в виде AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} , паходящихся в равновесии в соответствии с уравнением полуреакции



значение потенциала равно

$$E = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]},$$

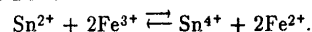
где 0,56 В — значение стандартного потенциала данной пары, взятое из справочника.

Следует отметить, что концентрация воды в разбавленных водных растворах — величина практически постоянная, поэтому ее значение включено в величину стандартного потенциала системы.

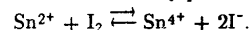
При решении задач следует учитывать, что чем больше стандартный потенциал данной пары, тем более сильным окислителем является ее окисленная форма и тем более слабым восстановителем — восстановленная форма. Когда комбинируют две какие-либо окислительно-восстановительные пары, то более сильный из двух окислителей получает электроны от более сильного восстановителя, причем образуются слабые восстановитель и окислитель.

Пример 4.1. Определить, можно ли восстановить Fe^{III} раствором $SnCl_2$.

Решение. Из двух пар Sn^{4+}/Sn^{2+} ($E^0 = 0,15$ В) и Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^0 = 0,77$ В) более сильным окислителем является Fe^{3+} , а более сильным восстановителем — Sn^{2+} , в соответствии с этим реакция между данными окислительно-восстановительными парами идет в сторону образования более слабого восстановителя Fe^{2+} и окислителя Sn^{4+} , чем исходные. Следовательно, раствор $SnCl_2$ будет восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} :



Пример 4.2. Вычислить константу равновесия для реакции:



Решение. Запишем константу равновесия в общем виде:

$$K = \frac{[Sn^{4+}][I^-]^2}{[Sn^{2+}][I_2]}.$$

Значения потенциалов для окислительно-восстановительных пар равны:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]};$$

$$E_{I_2/2I^-} = 0,54 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2}.$$

Переход электронов от восстановителя к окислителю возможен лишь при наличии разности потенциалов между О-В парами. Следовательно, в состоянии равновесия:

$$0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 0,54 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2};$$

$$\frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}][I^-]^2}{[Sn^{2+}][I_2]} = 0,54 - 0,15;$$

$$-\lg K = \frac{(0,54 - 0,15) \cdot 2}{0,059} = 13,2; \quad K = 10^{13,2}.$$

Нетрудно доказать, что для любой подобной окислительно-восстановительной реакции при 25°C

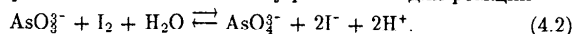
$$aA_{\text{вос}} + bB_{\text{ок}} \rightleftharpoons aA_{\text{ок}} + bB_{\text{вос}};$$

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{вос}}^0)n}{0,059},$$

где $E_{\text{ок}}^0$ и $E_{\text{вос}}^0$ — стандартные потенциалы О-В пар окислителя и восстановителя; n — число электронов, переходящих от $aA_{\text{вос}}$ к $bB_{\text{ок}}$.

Из последней формулы видно, что чем больше разность стандартных потенциалов О-В пар окислителя и восстановителя, тем больше константы равновесия.

Пример 4.3. Вычислить константу равновесия для реакции



Значения стандартных О-В потенциалов равны:

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^0 = 0,56 \text{ В}; \quad E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ В}.$$

Решение. Судя по значениям стандартных О-В потенциалов, окислительная способность иода примерно такая же, как у арсенат-иона AsO_3^{3-} (у иода несколько ниже).

$$\lg K = \frac{(E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 - E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^0) \cdot 2}{0,059} = \frac{(0,54 - 0,56) \cdot 2}{0,059} = -0,68;$$

$$\lg K = -0,68 = \bar{1},32; \quad K \approx 0,2.$$

Порядок величины K близок к 1 (см. предыдущий пример, где $K = 10^{13,2}$). Следовательно, равновесие в этом окислительно-восстановительном процессе можно относительно легко смещать влево и вправо в зависимости от условий проведения реакции. Это можно сделать, изменяя, например, кислотность среды.

Действительно, титрование арсенита иодом можно проводить в слабощелочной среде ($\text{pH} = 8 \div 9$). В кислой среде арсенат-ион может окислять иодид-ион I^- до I_2 , поскольку при увеличении концентрации ионов водорода равновесие реакции (4.2) сдвигается влево.

Для учета подобных эффектов используют так называемые "реальные потенциалы полуреакций" E^r и "реальные константы реакций" K^r . Например, для полуреакции восстановления арсената (4.1) при концентрации ионов водорода в растворе $C(\text{H}^+) = 10^{-8}$ моль/дм³ ($\text{pH} = 8$) "реальный потенциал" E^r будет равен:

$$E^r = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg (10^{-8})^2 \approx 0,09 \text{ В}.$$

"Реальная константа" реакции (4.2) при $\text{pH} = 8$ будет равна:

$$\lg K^r = \frac{(0,54 - 0,09) \cdot 2}{0,059} = 15,25; \quad K^r = 1,8 \cdot 10^{15}.$$

Таким образом, в слабощелочной среде реакция (4.2) действительно протекает достаточно полно в сторону окисления арсенита до арсената.

Подобным образом при помощи "реальных потенциалов" полуреакций можно учесть влияние на окислительно-восстановительные реакции комплексообразования, образования осадков труднорастворимых соединений и другие эффекты. Достаточно полно применение "реальных стандартных потенциалов" и "реальных констант равновесия" рассмотрено в учебнике Э.Ю. Янсона.

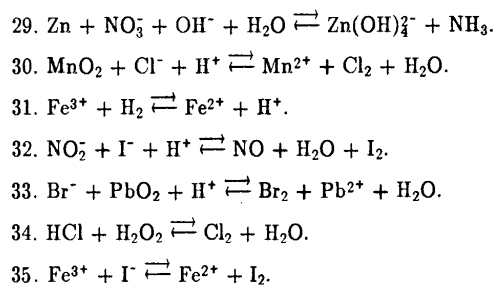
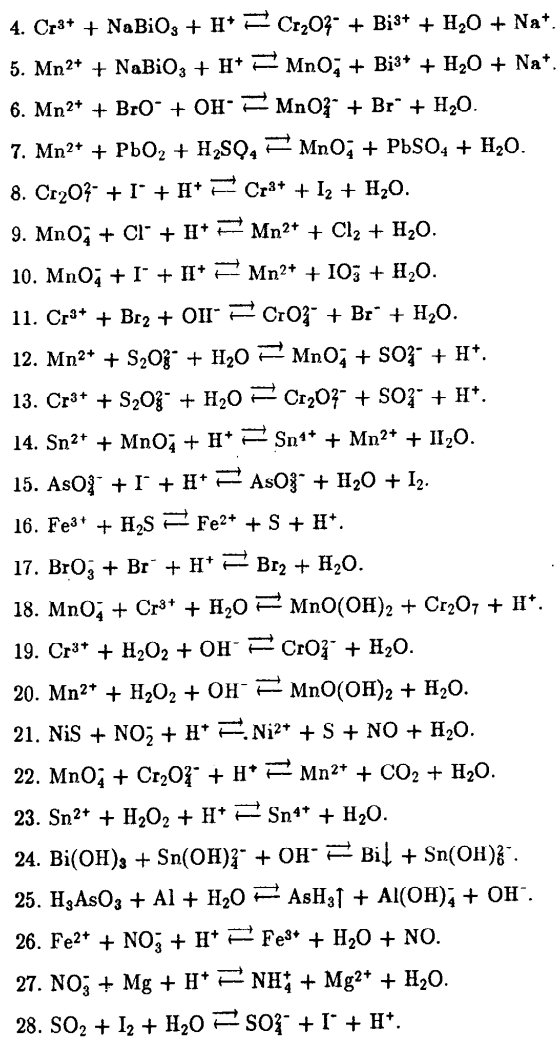
4.2. Контрольные вопросы

1. Как можно количественно оценить окислительно-восстановительные свойства вещества?
2. Какие факторы влияют на величину электродного потенциала?
3. Как можно экспериментально определить стандартный электродный потенциал?
4. Каков физический смысл окислительно-восстановительной полуреакции?
5. Как можно определить направление окислительно-восстановительной реакции?
6. Как можно вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции?
7. Зависит ли константа равновесия окислительно-восстановительной реакции от концентрации химических соединений, участвующих в реакции?
8. Как можно определить "реальный стандартный потенциал" полуреакции окисления-восстановления?
9. В каких случаях pH среды влияет на величину "реального стандартного потенциала" полуреакции?
10. Какие факторы влияют на величину "реального стандартного потенциала" полуреакции?
11. Приведите примеры химических соединений, которые в разных реакциях выступают в одних случаях как окислитель, а в других — как восстановитель.

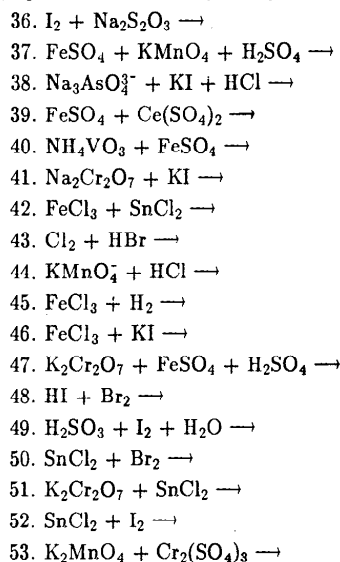
4.3. Задачи для самостоятельного решения

В задачах 1 — 35 подобрать коэффициенты в уравнениях реакций и определить направление этих реакций:

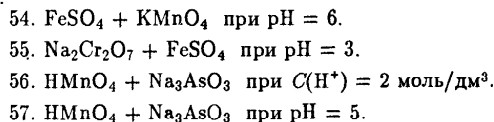
1. $\text{MnO}_4^- + \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{S} + \text{OH}^-$.
2. $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.
3. $\text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + \text{NO}_2 + \text{H}^+$.



В задачах 36 – 53 вычислить константы равновесия для реакций, протекающих между следующими реагентами:



В задачах 54 – 63 вычислить "реальные константы" для реакций:



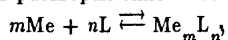
58. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ при $\text{pH} = 1$.
 59. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ при $C(\text{H}^+) = 2$ моль/дм³.
 60. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{KMnO}_4$ при $C(\text{H}^+) = 0,1$ моль/дм³.
 61. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2$ при $\text{pH} = 2$.
 62. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2$ при $\text{pH} = 5$.
 63. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_7 + \text{KI}$ при $\text{pH} = 4$.

Глава 5

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексными называют вещества сложного состава, образованные из более простых (ионов, молекул), способные к самостоятельному существованию в растворах. В состав комплексного иона (катиона, аниона) или молекулы входит центральный ион-комплекссообразователь, вокруг которого располагаются (координируются) другие элементарные частицы (молекулы, ионы), именуемые лигандами (аддендами).

Реакция образования многоядерных комплексных (координационных) соединений в растворах описывается уравнением



где Me — комплекссообразователь, ион металла; L — лиганд; Me_mL_n — комплексное соединение (КС); заряды элементарных частиц с целью упрощения не обозначены.

Для этого равновесия можно записать выражение константы равновесия в виде:

$$K_{mn} = \frac{[\text{Me}_m\text{L}_n]}{[\text{Me}]^m [\text{L}]^n},$$

где $[\text{Me}_m\text{L}_n]$ — равновесная концентрация КС; $[\text{Me}]$ и $[\text{L}]$ — равновесные концентрации иона-комплекссообразователя и лиганда соответственно.

Константу K_{mn} называют константой образования или константой устойчивости данного КС.

Обратную ей величину называют константой нестойкости данного соединения.

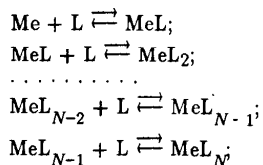
$$K_n = \frac{1}{K_{mn}} = \frac{[\text{Me}]^m [\text{L}]^n}{[\text{Me}_m\text{L}_n]}.$$

Величины K_{mn} и K_n характеризуют устойчивость комплексных соединений. Чем больше значение константы устойчивости (чем

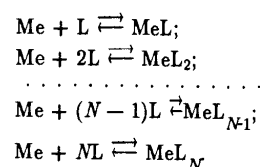
меньше значение константы нестойкости), тем большие количества комплексных соединений находятся в растворе, и наоборот. Следовательно, равновесия комплексных соединений в растворах рассматриваются как равновесия малодиссоциированных соединений.

Комплексообразование в растворах, как правило, протекает ступенчато. Так, при образовании одноядерных комплексных соединений с максимальным координационным числом N в растворе существуют следующие равновесия:

а) ступенчатые



б) суммарные



Этим равновесиям соответствуют ступенчатые константы образования (или ступенчатые константы устойчивости) и суммарные константы образования (суммарные константы устойчивости комплексов), которые описываются следующими выражениями:

а) ступенчатые константы

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}][\text{L}]}; \\ k_2 &= \frac{[\text{MeL}_2]}{[\text{MeL}][\text{L}]}; \\ &\dots\dots\dots \\ k_{N-1} &= \frac{[\text{MeL}_{N-1}]}{[\text{MeL}_{N-2}][\text{L}]}; \end{aligned}$$

б) суммарные константы

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}][\text{L}]}; \\ K_2 &= k_1 k_2 = \frac{[\text{MeL}_2]}{[\text{Me}][\text{L}]^2}; \\ &\dots\dots\dots \\ K_{N-1} &= k_1 k_2 \dots k_{N-1} = \\ &= \frac{[\text{MeL}_{N-1}]}{[\text{Me}][\text{L}]^{N-1}}; \\ K_N &= k_1 k_2 \dots k_{N-1} k_N = \\ &= \frac{[\text{MeL}_N]}{[\text{Me}][\text{L}]^N} \end{aligned}$$

Необходимо отметить, что во многих учебниках суммарные константы образования обозначены греческой буквой β (см., например, учебник Э.Ю. Янсопа).

Аналогично можно рассматривать равновесия ступенчатой и суммарной диссоциации комплексных соединений, поскольку константы образования и константы нестойкости взаимосвязаны. В справочной литературе приводятся обычные константы образования K или показатели констант $pK = -\lg K_1$ (см. Приложение II, табл. 3).

Концентрационные условия существования того или иного комплексного соединения, образующегося ступенчато, зависят от его ступенчатых констант образования и используемых избытков концентрации лигандов.

При расчете молярной доли отдельных комплексов используют функцию образования, которая представляет собой среднее число лигандов, связанных с комплексобразователем:

$$n = (C_L - [L]) / C_{Me}$$

где C_L и C_{Me} — суммарная концентрация лигандов и комплексобразователя соответственно.

Суммарную концентрацию лигандов можно получить, просуммировав равновесную концентрацию свободных лигандов $[L]$ и равновесные концентрации всех ступенчато образующихся комплексов, умножая их концентрации на число координируемых лигандов:

$$C_L = [L] + [MeL] + 2[MeL_2] + \dots + N[MeL_N]$$

или

$$C_L - [L] = [MeL] + 2[MeL_2] + \dots + N[MeL_N]$$

Концентрации отдельных комплексов выражают на основании уравнений суммарных констант устойчивости и получают:

$$\begin{aligned} C_L - [L] &= K_1[Me][L] + K_2[Me][L]^2 + \dots + K_N[Me][L]^N = \\ &= [Me](K_1[L] + K_2[L]^2 + \dots + K_N[L]^N) = [Me] \sum_{n=1}^N K_n [L]^n. \end{aligned}$$

Суммарную концентрацию комплексобразователя получают сложением равновесных концентраций отдельных комплексов с равновесной концентрацией свободного иона-комплексобразователя:

$$C_{Me} = [Me] + [MeL] + [MeL_2] + \dots + [MeL_N]$$

Замена равновесных концентраций комплексов на их значения, получаемые на основании равновесных констант устойчивости, приводит к выражению:

$$\begin{aligned} C_{Me} &= [Me] + K_1[Me][L] + K_2[Me][L]^2 + \dots + K_N[Me][L]^N = \\ &= [Me](1 + K_1[L] + K_2[L]^2 + \dots + K_N[L]^N) = \\ &= [Me](1 + \sum_{n=1}^N K_n [L]^n). \end{aligned}$$

На основании выражений для $C_L - [L]$ и C_{Me} путем их деления получаем зависимость между функцией образования и концент-

рацией свободных лигандов:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^N n K_n [L]^n}{1 + \sum_{n=1}^N K_n [L]^n}.$$

Молярную долю отдельных комплексов (X) выражают в виде отношения равновесной концентрации отдельных комплексов к суммарной концентрации комплексобразователя:

$$X_{Me} = \frac{[Me]}{C_{Me}} = \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^N K_n [L]^n};$$

$$X_{MeL} = \frac{[MeL]}{C_{Me}} = \frac{K_1 [L]}{1 + \sum_{n=1}^N K_n [L]^n};$$

$$X_{MeL_2} = \frac{[MeL_2]}{C_{Me}} = \frac{K_2 [L]^2}{1 + \sum_{n=1}^N K_n [L]^n};$$

$$X_{MeL_N} = \frac{[MeL_N]}{C_{Me}} = \frac{K_N [L]^N}{1 + \sum_{n=1}^N K_n [L]^n}.$$

Как видно из этих формул, молярные доли отдельных комплексов зависят от концентрации свободных лигандов. Сумма молярных долей, естественно, равна 1; т.е.:

$$X_{Me} + X_{MeL} + X_{MeL_2} + \dots + X_{MeL_N} = 1.$$

Следовательно, для расчета равновесных концентраций ступенчато образующихся комплексов необходимо учитывать используемую концентрацию лиганда и суммарные константы образования отдельных комплексов с числом координируемых лигандов от 1 до N .

5.1. Решение типовых задач

Пример 5.1. Вычислить равновесные концентрации ионов Cu^{2+} , аммиака и ступенчато образующихся комплексов с числом координируемых лигандов от 1 до 4 в растворе с начальными концентрациями соли ($CuSO_4$) и аммиака, равными 0,01 М и 0,04 М соответственно.

Решение. Для вычисления равновесной концентрации

свободных лигандов $[\text{NH}_3]$ используем выражение для суммарной константы образования K_4 (по справочнику она равна $10^{12,03}$).

$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

Допуская, что $[\text{Cu}^{2+}] \approx 1/4[\text{NH}_3]$, получаем:

$$K_4 = 10^{12,03} = \frac{0,01 \cdot 4}{[\text{NH}_3]^5},$$

откуда

$$[\text{NH}_3] = \sqrt[5]{\frac{0,01 \cdot 4}{10^{12,03}}} = 10^{-2,686} = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Далее вычисляем молярные доли отдельных комплексов, используя табличные значения суммарных констант образования и найденную равновесную концентрацию аммиака:

$$\begin{aligned} X(\text{Cu}^{2+}) &= \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_2[\text{NH}_3]^2 + K_3[\text{NH}_3]^3 + K_4[\text{NH}_3]^4} = \\ &= \frac{1}{1 + 10^{3,99} \cdot 10^{-2,686} + 10^{7,33} \cdot 10^{-5,372} + 10^{10,06} \cdot 10^{-8,058} + 10^{12,03} \cdot 10^{-10,7}} = \\ &= \frac{1}{1 + 10^{1,304} + 10^{1,958} + 10^{2,002} + 10^{1,286}} = \frac{1}{231,7} = 0,00432; \\ X[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] &= \frac{K_1[\text{NH}_3]}{1 + \sum_{i=1}^4 K_i[\text{NH}_3]^i} = \frac{10^{3,99} \cdot 10^{-2,686}}{231,7} = 0,0869; \\ X[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] &= \frac{K_2[\text{NH}_3]^2}{1 + \sum_{i=1}^4 K_i[\text{NH}_3]^i} = \frac{10^{7,33} \cdot 10^{-5,372}}{231,7} = 0,3918; \\ X[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] &= \frac{K_3[\text{NH}_3]^3}{1 + \sum_{i=1}^4 K_i[\text{NH}_3]^i} = \frac{10^{10,06} \cdot 10^{-8,058}}{231,7} = 0,4336; \\ X[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] &= \frac{K_4[\text{NH}_3]^4}{1 + \sum_{i=1}^4 K_i[\text{NH}_3]^i} = \frac{10^{12,03} \cdot 10^{-10,744}}{231,7} = 0,0837. \end{aligned}$$

Используя найденные молярные доли, получаем равновесные концентрации всех комплексов:

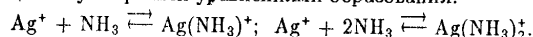
$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}] &= 0,00432 \cdot 0,01 = 4,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3; \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] &= 0,0869 \cdot 0,01 = 8,69 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] &= 0,3918 \cdot 0,01 = 3,918 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] &= 0,4336 \cdot 0,01 = 4,336 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] &= 0,0837 \cdot 0,01 = 8,37 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Приведенный выше расчет является, конечно, приближенной оценкой, поскольку концентрации частиц Cu^{2+} и NH_3 в растворе не соответствуют начальному предположению, что $[\text{Cu}^{2+}] \approx 1/4[\text{NH}_3]$. Методом последовательных приближений можно уточнить эту оценку.

Пример 5.2. Вычислить равновесные концентрации ионов серебра и его комплексов с аммиаком при начальных концентрациях

$$C(\text{Ag}^+) = 0,01 \text{ M}; \quad C(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ M}.$$

Решение. Взаимодействие ионов Ag^+ с NH_3 описывается следующими суммарными уравнениями образования:



Равновесную концентрацию свободных лигандов можно вычислить как разность между начальной его концентрацией и концентрацией связанного в комплекс иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$; она равна $0,01 - 2 = 0,02$ моль/дм³, так как концентрацией свободных молекул NH_3 , образующихся за счет диссоциации комплексов, можно пренебречь.

$$[\text{NH}_3] = 0,1 - 0,02 = 0,08 \text{ моль/дм}^3.$$

Используя значение концентрации NH_3 и ступенчатые константы образования, получаем уравнения для расчета молярных долей и концентраций всех частиц, находящихся в равновесии:

$$\begin{aligned} X(\text{Ag}^+) &= \frac{1}{1 + 10^{3,32} \cdot 0,08 + 10^{7,23} \cdot (0,08)^2} = \\ &= \frac{1}{1 + 167,1 + 108687,4} = \frac{1}{108855,5} = 9,186 \cdot 10^{-6}; \\ X[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] &= \frac{167,1}{108855,5} = 1,535 \cdot 10^{-3}; \\ X[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] &= \frac{108687,4}{108855,5} = 0,9984; \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = 9,186 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3; \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 1,535 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

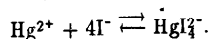
$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 9,984 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Сопоставление вычисленных равновесных концентраций ионид-видуальных частиц в таком растворе показывает, что при наличии избытка лигандов преимущественно имеет место образование ионов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (близко к 100%) и что допущение, сделанное при вычислении равновесной концентрации NH_3 , справедливо.

Таким образом, при избыточной концентрации лигандов в растворе по сравнению с необходимой для образования комплексов с высшим координационным числом можно пользоваться при расчете равновесных концентраций свободных ионов металла и комплекса уравнением для константы суммарного образования.

Пример 5.3. Вычислить степень маскирования иона Hg^{2+} в растворе за счет комплексообразования с иодид-ионами при следующих начальных концентрациях: $C(\text{Hg}^{2+}) = 0,01$ моль/дм³ и $C(\text{I}^-) = 0,14$ моль/дм³.

Решение. Учитывая, что иодидные комплексы ртути достаточно прочны, можно считать, что при наличии избыточной концентрации иодид-ионов протекает процесс с образованием преимущественно комплексных частиц с максимальным координационным числом (4), т.е. по уравнению



Выражение для суммарной константы образования имеет вид:

$$K_4 = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}.$$

Равновесную концентрацию иодид-ионов вычисляем как избыточную относительно необходимой для полного образования ионов HgI_4^{2-} :

$$[\text{I}^-] = 0,14 - 0,01 \cdot 4 = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Вычисляем концентрацию свободных ионов Hg^{2+} из выражения

$$10^{29,83} = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4} = \frac{0,01 - X}{X \cdot 10^{-4}};$$

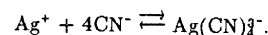
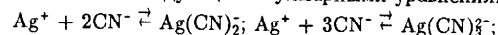
Пренебрегая значением X по сравнению с 0,01, получаем:

$$X = [\text{Hg}^{2+}] = \frac{0,01}{10^{29,83} \cdot 10^{-4}} = 1,5 \cdot 10^{-28} \text{ моль/дм}^3.$$

Полученное значение концентрации свободных ионов Hg^{2+} исчезающе мало по сравнению с концентрацией комплексов ($0,01$ моль/дм³), т.е. можно считать степень маскирования равной $\approx 100\%$.

Пример 5.4. Выпадает ли осадок Ag_2S при насыщении сероводородом $0,1$ М раствора AgNO_3 , к которому добавлен $0,5$ М раствор KCN , и при создании в этом растворе равновесной концентрации $[\text{S}^{2-}] = 10^{-19}$ моль/дм³?

Решение. Равновесия образования цианистых комплексов серебра описываются следующими суммарными уравнениями:



Суммарные константы образования имеют значения:

$$K_2 = 10^{19,85}; \quad K_3 = 10^{20,55}; \quad K_4 = 10^{19,42}.$$

По ранее описанной схеме вычисляем равновесную концентрацию свободных цианид-ионов:

$$[\text{CN}^-] = 0,5 - 0,1 \cdot 4 = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Молярную долю свободных ионов Ag^+ вычисляем по уравнению

$$X(\text{Ag}^+) = \frac{1}{1 + 10^{19,85} (0,1)^2 + 10^{20,55} (0,1)^3 + 10^{19,42} (0,1)^4} = 10^{-18},$$

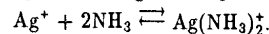
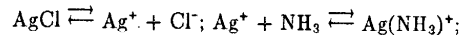
а равновесная концентрация $[\text{Ag}^+] = 10^{-18} \cdot 0,1 = 10^{-19}$ моль/дм³. Сопоставление произведения концентраций ионов $[\text{Ag}^+][\text{S}^{2-}]$ с произведением растворимости дает:

$$(10^{-19})^2 \cdot 10^{-19} = 10^{-57} \ll 2 \cdot 10^{-49} = \text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}}.$$

Следовательно, осадок Ag_2S не должен выпадать.

Пример 5.5. Рассчитать массу осадка AgCl , который может раствориться в 100 см³ $0,5$ М раствора аммиака за счет комплексообразования.

Решение. Растворение описывается уравнениями:



Вычисляем молярную долю свободных ионов серебра с учетом комплексообразования:

$$X(\text{Ag}^+) = [1 + 3^{3,32} \cdot 0,5 + 10^{7,23} (0,5)^2]^{-1} = 2,36 \cdot 10^{-8}.$$

Растворимость вычисляем, используя значение произведения растворимости: $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Пусть растворимость AgCl равна S , тогда концентрации равны:

$$[\text{Cl}^-] = S; \quad [\text{Ag}^+] = S \cdot 2,36 \cdot 10^{-8}.$$

$$1,8 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S \cdot 2,36 \cdot 10^{-8} S;$$

$$S = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10} / (2,36 \cdot 10^{-8})} = 0,087 \text{ моль/дм}^3.$$

Масса растворенного осадка в 100 см³ ($0,1$ дм³) равна

$$m(\text{AgCl}) = 0,087 \cdot 143,5 \cdot 0,1 = 1,25 \text{ г}.$$

Нетрудно заметить, что в данном решении задачи сделано допущение, что равновесная концентрация аммиака в растворе мало отличается от начальной концентрации. Фактически равновесная

концентрация ниже и примерно равна $0,05 - 2 \cdot 0,0087 \approx 0,03$ моль/дм³. Взяв эту величину для расчета, можно получить более точный ответ, повторив все вычисления.

5.2. Контрольные вопросы

1. Какие химические соединения называют комплексными?
2. В чем разница между комплексными соединениями и двойными солями?
3. Сформулируйте основные положения теории строения комплексных соединений.
4. Какой ион в комплексных соединениях называют комплекссообразователем?
5. Что такое лиганды и имеют ли они заряд?
6. Какие частицы составляют внутреннюю координационную сферу комплексного соединения?
7. Что такое комплексное число?
8. Каков характер химической связи между комплексным ионом и внешней сферой?
9. Как вычислить заряд комплексного иона? Приведите примеры.
10. Какие комплексные соединения называют координационно ненасыщенными?
11. Какой тип химической связи называют координационной?
12. Как обозначают координационную связь?
13. Как диссоциируют комплексные соединения?
14. Какая количественная характеристика дает представление об устойчивости комплексных соединений?
15. Связь между константой образования и константой нестойкости.
16. Принцип расчета равновесных концентраций различных частиц в растворах комплексных соединений.
17. Какое влияние оказывают процессы комплексообразования на протекание реакций осаждения?
18. Какое значение имеют комплексные соединения для анализа?

5.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить концентрацию ионов Zn^{2+} и его аммиачных комплексов в растворе, содержащем 0,02 моль/дм³ $ZnSO_4$ и 0,1 моль/дм³ аммиака.
2. Рассчитать равновесную концентрацию иона Cd^{2+} и его комплексов с цианид-ионами в растворе, в котором начальные концентрации равны: 0,1 моль/дм³ для $CdNO_3$ и 0,5 моль/дм³ для KCN.
3. Вычислить концентрацию иона Ag^+ в 0,2 М растворе комплексной соли $Na[Ag(S_2O_3)]$.
4. Вычислить концентрацию иона Hg^{2+} и образующихся комплексов в 0,01 М растворе $K_2[HgI_4]$, если исходная концентрация KI равна 0,14 моль/дм³.
5. Рассчитать концентрацию иона Cd^{2+} в 0,02 М растворе ком-

плексной соли K_2CdI_4 , если избыточная концентрация ионид-иона равна 0,1 моль/дм³.

6. Вычислить концентрацию иона Cu^{2+} в 0,1 М растворе соли $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ в присутствии избыточной концентрации аммиака 0,2 моль/дм³.

7. Вычислить концентрацию иона Hg^{2+} в растворе, в 1 дм³ которого растворено 0,01 моль азотнокислой ртути (II) и 0,05 моль иодида калия.

8. Вычислить концентрацию иона Ag^+ в растворе, в 1 дм³ которого растворено 0,02 моль $AgNO_3$ и 0,08 моль аммиака.

9. Вычислить концентрацию иона Zn^{2+} в 0,04 М растворе комплексной соли $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ при избыточной концентрации аммиака 0,04 моль/дм³.

10. Рассчитать концентрацию иона Hg^{2+} в 0,01 М растворе $K_2[HgI_4]$, в 1 дм³ которого дополнительно растворено 0,5 г KI.

11. Вычислить концентрацию иона Fe^{3+} в 0,01 М растворе $FeCl_3$, к которому добавлено 0,1 моль KCNS.

12. Вычислить концентрацию иона Hg^{2+} в 0,1 М растворе $K_2[HgCl_4]$, к 1 дм³ которого добавлено 0,05 моль KCl.

13. Рассчитать концентрацию иона Ag^+ в 0,05 М растворе комплексной соли $Ag(NH_3)_2Cl$, к 1 дм³ которого добавлено 0,5 моль аммиака.

14. Вычислить молярную концентрацию аммиака, которая должна быть в избытке в растворе, чтобы осадок $AgCl$ не выпадал при концентрации 0,02 М $AgNO_3$ и 0,2 М NaCl.

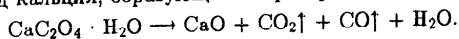
15. Вычислить концентрацию тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, необходимую для растворения в 1 дм³ 0,01 моль осадка иодида серебра; $K_{Ag(S_2O_3)_3^{5-}} = 10^{14,15}$.

16. Вычислить растворимость осадка $AgCl$ в его насыщенном растворе, содержащем 0,5 моль/дм³ KNO_2 . $K_{Ag(NO_2)_2} = 10^{2,83}$.

17. Выпадет ли осадок иодида серебра, если в растворе, содержащем 0,1 моль $Ag(NH_3)_2^+$, создать концентрацию ионид-иона 0,1 моль/дм³?

18. Вычислить концентрацию аммиака, необходимую для предотвращения выпадения осадка $AgBr$ из раствора, в 1 дм³ которого содержится 0,01 моль $AgNO_3$ и 10^{-3} моль KBr.

В практике химических лабораторий обычно пользуются методами, в которых приведены готовые формулы для расчета результатов анализа. В эти формулы входит постоянный множитель, называемый фактором пересчета F (аналитический множитель), который служит для вычисления содержания какого-либо компонента в анализируемой пробе, если известна масса весовой формы этого компонента. Напомним, что весовой формой называют соединение, которое взвешивают для получения окончательного результата анализа. Например, при гравиметрическом определении кальция, если его осаждают в виде оксалата, весовой формой может быть оксид кальция, образующийся при прокаливании осадка:



В данном случае фактор пересчета оксида кальция на кальций определяют по формуле

$$F = \frac{M(\text{Ca})}{M(\text{CaO})} = \frac{40,08}{56,08} = 0,7147.$$

В общем случае фактор пересчета вычисляют по формуле

$$F = \frac{xM(A)}{yM(B)},$$

где $M(A)$ и $M(B)$ — молярные массы определяемого компонента и весовой формы соответственно; x и y — стехиометрические коэффициенты.

Например, при определении содержания магния по массе осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$F = \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 24,31}{226,6} = 0,2184.$$

В этом примере $x = 2$, $y = 1$, поскольку одна молекула $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ содержит два атома магния.

6.1. Решение типовых задач

Пример 6.1. Какой должна быть навеска чугуна с массовой долей серы 2% для ее гравиметрического определения в виде сульфата бария, чтобы при анализе можно было получить 0,5 г осадка?

Решение. Вычисляют фактор пересчета:

$$F = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{32}{233,4} = 0,1373.$$

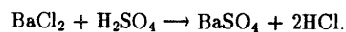
Умножив фактор пересчета на массу весовой формы, получают массу серы: $0,5 \cdot 0,1373 = 0,0687$ г.

Вычисляют необходимую массу чугуна для анализа, учитывая массовую долю серы:

$$(0,0687 \cdot 100)/2 = 3,435 \text{ г.}$$

Пример 6.2. Вычислить объем раствора серной кислоты с массовой долей 4%, необходимый для осаждения бария из навески 0,3025 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Записывают уравнение реакции осаждения сульфата бария:



Составляют пропорцию, в соответствии с которой взаимодействуют интересующие нас вещества: 244 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взаимодействуют с 98 г H_2SO_4 (в соответствии с молярными массами), а с 0,3025 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ реагируют X г H_2SO_4 :

$$\frac{244}{0,3025} = \frac{98}{X}; \quad X = \frac{0,3025 \cdot 98}{244} = 0,1215 \text{ г.}$$

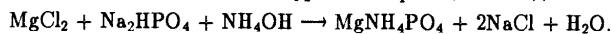
Учитывая массовую концентрацию раствора, получают:

$$(0,1215 \cdot 100)/4 = 3,04 \text{ г, или } 3,04 \text{ см}^3 \text{ раствора,}$$

так как плотность водного раствора с малой концентрацией близка к 1 г/см³. На практике обычно берут 50%-ный избыток осадителя, т.е. в 1,5 раза больше.

Пример 6.3. Рассчитать объем осадителя в виде 0,05 M раствора Na_2HPO_4 для осаждения магния в виде MgNH_4PO_4 из 100 см³ 0,02 M раствора MgCl_2 с использованием избытка осадителя до 120%.

Решение. Записывают уравнение реакции осаждения:



Из уравнения видно, что на 1 моль MgCl_2 расходуется 1 моль Na_2HPO_4 . Вычисляют количество MgCl_2 в растворе: $0,02 \cdot 0,100 = 0,002$ моль. Находят объем раствора MgHPO_4 , в котором содержится 0,002 моль этой соли:

$$V = 0,002/0,05 = 0,04 \text{ дм}^3 = 40 \text{ см}^3.$$

С учетом необходимого избытка осадителя (120%) получают окончательный результат:

$$V = 40 \cdot 120/100 = 48 \text{ см}^3.$$

Пример 6.4. Для промывания осадка BaSO_4 массой 0,5000 г используют 250 см³ воды. Вычислить массовую долю потерь осадка за счет промывания.

Решение. Допустим, что при промывании осадка происходит образование насыщенного раствора. В связи с этим вычисляем растворимость осадка, исходя из ПР:

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

Принимая концентрацию ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} равными, получаем:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Масса осадка BaSO_4 , растворяющегося в 250 см^3 промывной воды (потеря осадка), составит

$$m = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 \cdot 0,25 = 0,0006 \text{ г}$$

(здесь $233,4$ — молярная масса BaSO_4 , г/моль; $0,25 \text{ дм}^3 = 250 \text{ см}^3$).

Массовая доля потерь осадка составит:

$$W = (m_{\text{потери}}/m_{\text{осадок}}) \cdot 100 = 0,0006 \cdot 100/0,50000 = 0,12\%.$$

Следует отметить, что на практике указанные потери должны быть меньше, так как насыщения промывных вод, как правило, не происходит.

Пример 6.5. Рассчитать фактор пересчета F весовой формы Al_2O_3 на алюминий.

Решение. Отношение молярных (атомных) масс определяемого компонента в весовой форме, получаемой в результате анализа, равно

$$F = \frac{2M(\text{Al})}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 27}{102} = 0,5197.$$

Здесь $M(\text{Al})$ и $M(\text{Al}_2\text{O}_3)$ — соответствующие молярные массы.

Пример 6.6. При гравиметрическом определении свинца из $2,0000 \text{ г}$ сплава получено $0,6048 \text{ г}$ PbSO_4 . Вычислить массовую долю свинца в сплаве.

Решение. Рассчитывают фактор пересчета $F(\text{PbSO}_4)$ на Pb :

$$F = 208/304 = 0,6842.$$

Умножают F на массу весовой формы:

$$0,6842 \cdot 0,6048 = 0,4138 \text{ г}$$

и определяют массовую долю свинца в навеске:

$$W(\text{Pb}) = 0,4138 \cdot 100/2,0000 = 20,69\%.$$

Пример 6.7. Рассчитать массовую долю карбонатов кальция и магния в известняке, если навеска его $0,9866 \text{ г}$. В результате анализа получено $0,3755 \text{ г}$ CaO и $0,4105 \text{ г}$ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Решение. Вычисляют фактор пересчета CaO на CaCO_3 :

$$F = 100/56 = 1,7847,$$

затем массу CaCO_3 путем умножения F на массу CaO :

$$1,7847 \cdot 0,3755 = 0,6701 \text{ г}.$$

Массовая доля CaCO_3 равна

$$W(\text{CaCO}_3) = 0,6701 \cdot 100/0,9866 = 67,94\%.$$

Аналогично вычисляют массовую долю MgCO_3 , используя фактор пересчета $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на MgCO_3 , массу осадка дифосфата (пирофосфата) магния и навеску, взятую для анализа:

$$W(\text{MgCO}_3) = \frac{2 \cdot 84,03 \cdot 0,4105 \cdot 100}{224,06 \cdot 0,9866} = 31,48\%,$$

где $84,03$ и $224,06$ — молярные массы MgCO_3 и $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ соответственно, г/моль; 2 — коэффициент, уравнивающий соотношение по Mg для этих двух веществ.

Пример 6.8. Вычислить число молекул воды в кристаллогидрате ацетата свинца при гравиметрическом анализе, если из его навески $0,3243$ получено $0,2593 \text{ г}$ сульфата свинца.

Решение. Обозначим молярную массу кристаллогидрата $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ через $M(X)$. Выпишем значения молекулярных масс ацетата свинца, сульфата свинца и воды: $M(\text{PbSO}_4) = 303,2 \text{ г/моль}$; $M[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 325 \text{ г/моль}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$.

Составим пропорцию и вычислим $M(X)$:

$$\begin{array}{l} 0,2593 - 0,3243 \\ M(X) = \frac{303,2 \cdot 0,3243}{0,2593} = 379. \end{array}$$

Поскольку $M(X) = M[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] + xM(\text{H}_2\text{O})$, находим x :

$$x = \frac{379 - 325}{18} = 3.$$

Таким образом, формула кристаллогидрата $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Пример 6.9. Для гравиметрического определения хлорида в каменной соли пробу 100 мг растворили в 100 см^3 раствора. Рассчитать, какое количество $0,1 \text{ М}$ раствора нитрата серебра следует добавить к раствору, чтобы потери вследствие неполноты осаждения хлорида серебра не превысили $0,001\%$. Солевым эффектом пренебречь.

Решение. Допустим, что соль практически полностью состоит из хлорида натрия. Определим, сколько миллимолей хлорида натрия содержится в пробе.

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{100 \text{ мг}}{58,44 \text{ мг/ммоль}} = 1,7 \text{ ммоль}.$$

Потери хлорида не должны превысить $0,001\%$, т.е.

$$n(\text{NaCl}) = \frac{1,7 \text{ ммоль} \cdot 10^{-3}\%}{100\%} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ ммоль}.$$

Определим эквивалентное количество осадителя:

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3) = C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3).$$

Отсюда

$$V(\text{AgNO}_3) = \frac{n(\text{NaCl})}{C(\text{AgNO}_3)} = \frac{1,7 \text{ ммоль}}{0,1 \text{ ммоль/см}^3} = 17 \text{ см}^3.$$

Таким образом, после добавления эквивалентного количества осадителя объем раствора составил

$$V = 100 \text{ см}^3 + 17 \text{ см}^3 = 117 \text{ см}^3.$$

Допустим, что при добавлении избыточного количества осадителя объем раствора практически не увеличится. Тогда максимальное значение концентрации хлорид-иона в растворе не превысит значения:

$$C(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{NaCl})_{\text{потери}}}{V} = \frac{1,7 \cdot 10^{-5} \text{ ммоль}}{117 \text{ см}^3} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ ммоль/см}^3.$$

Исходя из значения $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, находим минимальную концентрацию аргента-иона в растворе:

$$C(\text{Ag}^+) = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,4 \cdot 10^{-7}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/см}^3.$$

Находим избыточное количество раствора нитрата серебра из соотношения

$$C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)_{\text{изб}} = C(\text{Ag}^+) \cdot V;$$

отсюда

$$V(\text{AgNO}_3)_{\text{изб}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/см}^3 \cdot 117 \text{ см}^3}{0,1 \text{ ммоль/см}^3} = 1,5 \text{ см}^3.$$

Находим общее количество осадителя:

$$V_{\text{общ}} = 17 \text{ см}^3 + 1,5 \text{ см}^3 = 18,5 \text{ см}^3.$$

6.2. Контрольные вопросы

1. Что такое осаждаемая форма? Какие основные требования предъявляются к осаждаемой форме?
2. Что такое практически полное осаждение? Какие потери осадка допустимы в количественном анализе?
3. В виде какого соединения — BaCO_3 , BaC_2O_4 или BaSO_4 — более целесообразно осаждаются ионы Ba^{2+} с целью количественного гравиметрического определения?
4. Каким требованиям должна удовлетворять гравиметрическая форма осадка?
5. Каким осадителем — раствором NaOH или NH_4OH — более предпочтительно осаждаются гидроксиды железа, алюминия и почему?
6. Как влияет соотношение скоростей агрегации и ориентации на форму и структуру осадка?

7. Какие процессы происходят при созревании кристаллического осадка?

8. Охарактеризуйте условия осаждения кристаллического осадка.

9. Охарактеризуйте адсорбционные свойства аморфных осадков.

10. Что такое коагуляция, пептизация? Какие условия обеспечивают получение хорошо фильтруемого аморфного осадка?

11. Каким требованиям должны удовлетворять реакции, используемые в гравиметрическом анализе?

12. Адсорбция, ее причины. Сравнительная оценка адсорбционных свойств кристаллических и аморфных осадков.

13. Какие факторы влияют на количество адсорбированных примесей на осадке?

14. Как проводится очистка от адсорбционных примесей?

15. Чем руководствуются при выборе промывных жидкостей для промывания осадков в гравиметрическом анализе?

6.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Какую массу технического сульфата натрия с массовой долей Na_2SO_4 90% нужно взять для гравиметрического анализа, чтобы масса осадка BaSO_4 была равной 0,5 г?

2. При определении массовой доли оксида кремния в минерале необходимо, чтобы масса прокаленного осадка SiO_2 была не более 0,2 г. Вычислить массу минерала, необходимую для анализа, если в его составе 30% кремния.

3. При определении железа осаждением в виде гидроксида масса прокаленного осадка должна быть не более 0,15 г. Рассчитать массу соли Мора, необходимую для анализа.

4. При определении магния осаждением в виде MgNH_4PO_4 масса прокаленного осадка не должна превышать 0,3 г. Рассчитать массу образца для анализа с массовой долей MgCO_3 40%.

5. Рассчитать навеску чугуна для определения в нем серы путем сжигания, окисления и осаждения в виде BaSO_4 , чтобы масса осадка BaSO_4 была 0,2 г, если массовая доля серы в чугуне составляет 0,8 — 1%.

6. Какой должна быть навеска пигмента для определения в нем хрома в виде BaCrO_4 , чтобы масса осадка была не более 0,1 г? Массовая доля Cr_2O_3 в пигменте 20%.

7. Вычислить навеску технического стеарата хрома с массовой долей хрома 10% для его гравиметрического определения в виде BaCrO_4 , чтобы масса осадка при анализе была 0,3 г.

8. Рассчитать навеску сплава с массовой долей Mg 0,5%, чтобы при гравиметрическом определении получилось 0,1 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

9. Рассчитать навеску известняка для определения в нем оксида кальция так, чтобы масса прокаленного осадка CaO была 0,1 г, если известняк имеет массовую долю CaCO_3 75%.

10. Какой объем раствора BaCl_2 с массовой долей 10% нужно взять для осаждения сульфата из 100 см³ раствора Na_2SO_4 с молярной концентрацией 0,05 м/дм³?

11. Сколько нужно раствора аммиака с массовой долей 2% для

осаждения алюминия из раствора, в котором растворено 0,9656 г алюмоаммонийных квасцов?

12. Сколько граммов раствора серной кислоты с массовой долей 5% необходимо для осаждения свинца из навески 0,5865 г сплава с массовой долей свинца 12%?

13. Вычислить объем раствора Na_2HPO_4 с массовой долей 4% для осаждения магния в виде MgNH_4PO_4 из раствора, содержащего 0,5238 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

14. Рассчитать объем серной кислоты с массовой долей 10% для осаждения свинца из раствора, полученного растворением навески сплава 0,6856 г с массовой долей свинца 15%.

15. Вычислить объем раствора нитрата серебра с массовой долей 3,4% для осаждения хлорида из 200 см³ раствора NaCl с молярной концентрацией 0,01.

16. Какой объем серной кислоты плотностью 1,1 г/см³ требуется для осаждения бария из раствора 0,4880 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

17. Сколько нужно раствора аммиака с массовой долей 4% для осаждения железа из навески 0,6076 г железосаммонийных квасцов?

18. Вычислить объем раствора оксалата аммония с массовой долей 2,5% для осаждения кальция из 200 см³ раствора с молярной концентрацией CaCl_2 0,05, чтобы при осаждении был создан избыток осадителя в 20%.

19. Вычислить объем раствора нитрата серебра с массовой долей 2% для осаждения брома из 100 см³ 0,01 М KBr .

20. Вычислить массу осадка BaSO_4 , которая теряется за счет растворимости, если осаждение выполняют при эквивалентном соотношении в объеме 200 см³.

21. Вычислить потери осадка CaC_2O_4 , если проведено осаждение кальция из 250 см³ раствора с использованием избытка осадителя 0,05 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ при pH 3.

22. При осаждении свинца из объема 200 см³ в виде PbSO_4 взят избыток серной кислоты 0,02 моль/дм³. Вычислить массовую долю потерь осадка массой 0,5 г за счет его растворимости.

23. Какую массовую долю составят потери осадка PbCrO_4 массой 0,3 г, полученного в объеме 300 см³ в условиях эквивалентного осаждения?

24. Во сколько раз уменьшатся потери осадка PbCrO_4 при осаждении в объеме 300 см³, если использовать избыток осадителя 0,01 моль/дм³ ионов CrO_4^{2-} против осаждения в эквивалентных соотношениях?

25. Какая избыточная концентрация хлорид-ионов должна быть в растворе над осадком AgCl , чтобы его потери в объеме 200 см³ не превышали 0,0002 г?

26. При определении кальция осаждением в виде CaC_2O_4 может быть использована весовая форма CaO или CaSO_4 . Определить потери осадка за счет растворимости в пересчете на CaO и CaSO_4 , если осаждение проводят в объеме 200 см³ при избытке ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,001 моль/дм³.

27. Вычислить необходимую избыточную концентрацию ионов PO_4^{3-} при осаждении магния в виде MgNH_4PO_4 так, чтобы потери

осадка за счет растворимости не превышали 0,0001 г в объеме 200 см³ при концентрации ионов NH_4^+ 0,1 моль/дм³.

28. Вычислить pH, при котором нужно осажать железо в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, чтобы потери железа за счет растворимости в объеме 300 см³ не превышали 0,1 мг.

29. Во сколько раз будут меньше потери стронция в объеме 200 см³ при осаждении его в виде SrSO_4 с использованием избытка серной кислоты как осадителя в концентрации 0,01 моль/дм³ по сравнению с эквивалентным осаждением?

30. Вычислить массу осадка CaC_2O_4 , которая может быть потеряна за счет промывания 300 см³ воды, считая, что при этом образуется насыщенный раствор.

31. Для промывания осадка BaCrO_4 массой 0,300 г использовали 250 см³ воды. Вычислить массовую долю потерь осадка за счет промывания.

32. Во сколько раз уменьшатся потери осадка CaC_2O_4 при промывании раствором осадителя 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ по сравнению с промыванием водой, если объем промывной жидкости в обоих случаях одинаковый?

33. Вычислить массовую долю потерь осадка PbSO_4 массой 0,3000 г при промывании водой объемом 250 см³.

34. Вычислить массу осадка PbI_2 , уносимого промывной жидкостью объемом 200 см³.

35. Осадок AgBr промывают водой объемом 300 см³. Вычислить массу осадка, теряемого за счет промывания.

36. Осадок AgCl массой 0,2000 г промывают 200 см³ 0,001 моль/дм³ раствором HCl . Какую массовую долю составляют потери осадка за счет промывания?

37. Какая концентрация ионов SO_4^{2-} должна быть в промывной жидкости объемом 300 см³ для промывания осадка PbSO_4 , чтобы потери осадка за счет промывания не превышали 0,0002 г?

38. При гравиметрическом определении потери осадка за счет промывания не должны превышать 0,0002 г. Можно ли промывать водой объемом 250 см³ осадок PbSO_4 ?

39. Какая массовая доля осадка AgSCN массой 0,1000 г будет потеряна при промывании водой объемом 200 см³?

40. При определении в растворе магний осаждали в виде MgNH_4PO_4 . После прокаливании масса полученного осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ оказалась равной 0,1669 г. Вычислить массу магния.

41. Вычислить массовую долю железа в шлаке, если при анализе найдены массовые доли оксидов железа: 1,20% FeO и 1,78% Fe_2O_3 .

42. При анализе силиката из навески 0,7524 г получили смесь хлоридов калия и натрия массой 0,2415 г. В этой смеси затем определяли калий в виде K_2PtCl_6 , получили осадок массой 0,2760 г. Вычислить массовую долю K_2O и Na_2O в силикате.

43. При анализе раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ железо осаждали в виде гидроксида и прокалили. Масса прокаленного осадка оказалась равной 0,2875 г. Вычислить массу железа в растворе и массу соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

44. При анализе минерала массой 0,5076 г получили сумму оксидов алюминия, железа и титана массой 0,2078 г. При дальнейшем анализе из суммы оксидов определили массовую долю TiO_2 2,78%, Fe_2O_3 3,56%. Алюминий определяли по разности. Вычислить содержание алюминия, железа и титана.

45. Для определения серы в чугунах взяли навеску 10,0000 г стружки, которая была сожжена, SO_2 после улавливания в растворе окисляли до ионов SO_4^{2-} . При гравиметрическом определении получили массу прокаленного осадка BaSO_4 0,3072 г. Вычислить массовую долю серы в чугуне.

46. При анализе раствора магний осадил в виде MgNH_4PO_4 и получили после прокаливания осадок $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ массой 0,2115 г. Вычислить массу семиводного кристаллогидрата сульфата магния в растворе.

47. Для определения кремния в чугунах взяли навеску 3,0000 г и получили после прокаливания осадок SiO_2 массой 0,1244 г. Вычислить массовую долю кремния в чугуне.

48. При анализе цемента использовали навеску 1,9578 г, которую после сплавления растворили в объеме воды 250 cm^3 . Из 100 cm^3 этого раствора получили осадок MgNH_4PO_4 , после прокаливания масса $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ составила 0,2234 г. Вычислить массовую долю оксида магния в цементе.

49. При анализе стали взяли навеску 2,0046 г, после соответствующей обработки был получен осадок WO_3 массой 0,1942 г. Вычислить массовую долю вольфрама в анализируемой стали.

50. При анализе раствора хромата калия получили осадок PbCrO_4 массой 0,1524 г. В этом же растворе определяли калий в виде KClO_4 . Какова должна быть масса осадка KClO_4 ?

51. При анализе латуни, состоящей только из меди, олова и цинка, использовали навеску 0,9274 г. При этом получили осадок CuSCN массой 0,6540 г и 0,0575 г SnO_2 . Вычислить массовую долю меди, цинка и олова в латуни.

52. Вычислить массовую долю хлора в веществе, если для анализа была взята навеска 0,5000 г и получен осадок AgCl массой 0,5874 г.

53. При анализе соли Мора на содержание в ней $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ взяли навеску 0,9215 г и после прокаливания получили массу Fe_2O_3 0,1804 г. Вычислить массовую долю $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в анализируемом образце.

54. Из навески ферросилиция 2,2417 г был получен осадок, состоящий из TiO_2 и ZrO_2 массой 0,0684. Затем, после отделения титана, цирконий осадил в виде ZrP_2O_7 , масса которого оказалась 0,0842 г. Вычислить массовую долю титана и циркония в образце ферросилиция.

55. При анализе смеси солей хрома жирных кислот была взята навеска 0,3026 г. После растворения и окисления хром перевели в ионы CrO_4^{2-} и получили осадок BaCrO_4 массой 0,2216 г. Вычислить массовую долю хрома в смеси солей жирных кислот.

56. Из 10,0 cm^3 электролита при анализе получен осадок

CuSCN массой 0,2032 г. Вычислить массовую долю меди в растворе, если плотность электролита 1,05.

57. Вычислить массовую долю $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в техническом препарате сульфата аммония, если для анализа взяли навеску 0,5117 г и получили осадок $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ массой 0,0183 г.

58. При анализе известняка массой 0,5124 г были получены осадки 0,2415 г CaO и 0,0168 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовую долю MgCO_3 в известняке.

59. При анализе шлака взяли навеску 0,8876 г и после отделения SiO_2 получили 250 cm^3 раствора. Из 100 cm^3 этого раствора получили осадок гидроксида алюминия; после прокаливания масса Al_2O_3 составила 0,0506 г. Вычислить массовую долю Al в шлаке.

60. При анализе технического сульфата натрия пробу 0,1500 г растворили в 150 cm^3 воды. Сульфат-ион осадил 0,05 M раствором хлорида бария. Сколько этого раствора следует добавить, чтобы потери вследствие неполноты осаждения были не более 10^{-5} г? Влиянием солевого эффекта пренебречь.

61. Из 200 cm^3 0,05 M раствора хлорида стронция стронций выделили в виде сульфата. В качестве осадителя использовали 0,1 M раствор K_2SO_4 . Сколько осадителя нужно добавить в раствор хлорида стронция, чтобы потери вследствие растворимости осадка не превысили 0,1%? Влиянием солевого эффекта пренебречь.

Глава 7

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Титриметрический анализ объединяет группу методов количественного химического анализа, основанных на процессе титрования, т.е. измерении количества реагента, необходимого для взаимодействия с определяемым компонентом в растворе. Раствор с точно известной концентрацией реагента (титрант) постепенно добавляют к раствору определяемого вещества, контролируя объем вводимого титранта.

Титриметрические методы классифицируют по типу протекающих при титровании реакций: кислотно-основное титрование (протолитометрия), окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия), комплексометрическое титрование (основано на реакциях комплексообразования), осадительное титрование (сидиметрия).

7.1. Кислотно-основное титрование

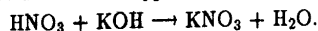
7.1.1. Решение типовых задач

Вычисление молярной массы эквивалентов

Для вычисления молярной массы эквивалентов соединения, участвующего в кислотно-основной реакции, рассчитывают, какая масса данного вещества соответствует одному молю атомов водорода.

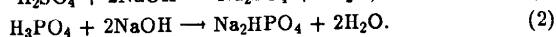
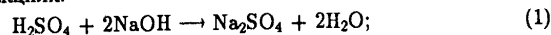
Пример 7.1. Вычислить молярную массу эквивалента HNO_3 при взаимодействии с KOH .

Решение. Записываем уравнение реакции:



Из уравнения следует, что одному молю атомов водорода соответствует один моль азотной кислоты; следовательно, молярная масса эквивалента азотной кислоты численно равна ее молярной массе, т.е. $M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль}$.

Пример 7.2. Вычислить молярные массы эквивалентов H_2SO_4 и H_3PO_4 в реакциях:



Решение. В реакциях многопротонных кислот могут участвовать все ионы водорода (в реакции 1) или только часть их (в реакции 2). В этих случаях молярная масса эквивалентов H_2SO_4 и H_3PO_4 составляет половину молярной массы соответствующей кислоты:

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4)/2 = 49,04 \text{ г/моль};$$

$$M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4)/2 = 49,00 \text{ г/моль}.$$

Вычисление концентрации раствора

Пример 7.3. Из 2,500 г Na_2CO_3 приготовлено 500 см^3 раствора. Вычислить для этого раствора а) $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)$; б) молярную концентрацию; в) нормальную концентрацию.

Решение. Для вычисления титра нужно найти массу вещества в граммах, содержащуюся в 1 см^3 раствора.

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V}; \quad T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2,500}{500} = 0,0050 \text{ г/см}^3.$$

Молярную концентрацию можно вычислить по известному титру:

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{T(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)};$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,0050 \cdot 1000}{106} = 0,04717 \text{ моль/дм}^3.$$

Для вычисления нормальной концентрации раствора нужно найти молярную массу эквивалентов Na_2CO_3 :

$$M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{ г/моль}.$$

а затем воспользоваться величиной титра

$$C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{T(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)};$$

$$C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,05 \cdot 1000}{53} = 0,09434 \text{ моль/дм}^3$$

или величиной навески:

$$C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V};$$

$$C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2,5 \cdot 1000}{53 \cdot 500} = 0,09434 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 7.4. На титрование 20 см^3 0,02 M раствора HCl расходуется 15,00 см^3 раствора NaOH . Определить молярную концентрацию этого раствора.

Решение. Так как вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах, то количество HCl в точке эквивалентности должно быть равно количеству NaOH , т.е.

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

$$n(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH});$$

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

$$C(\text{NaOH}) = \frac{0,02 \cdot 20,00}{15,00} = 0,02667 \text{ моль/мл}.$$

Пример 7.5. Раствор карбоната натрия титруют раствором хлороводородной кислоты с $T(\text{HCl}) = 0,003650 \text{ г/см}^3$ в присутствии метилового оранжевого. Вычислить титр раствора HCl по определяемому веществу Na_2CO_3 .

Решение. Между эквивалентами реагирующих веществ и титрами существует соотношение

$$M(\text{HCl}) \text{ — } M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$T(\text{HCl}) \text{ — } T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{T(\text{HCl}) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{HCl})};$$

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,003650 \cdot 53,00}{36,50} = 0,005300 \text{ г/см}^3.$$

Вычисление pH и pOH растворов при титровании

Концентрация ионов $[H^+]$ или $[OH^-]$ при титровании сильной кислоты сильным основанием (или сильного основания сильной кислотой) равна концентрации оставшейся в растворе неоттитрованной сильной кислоты (сильного основания). В точке эквивалентности pH определяется концентрацией ионов $[H^+]$, образующихся при диссоциации воды.

Пример 7.6. Рассчитать pH раствора, полученного при титровании в момент, когда к $15,00 \text{ см}^3$ $0,02 \text{ M}$ раствора HCl добавлено 10 см^3 $0,15 \text{ M}$ раствора $NaOH$.

Решение. Вычисляют количество кислоты и щелочи в данном растворе (в ммоль):

$$n(HCl) = C(HCl) \cdot V(HCl) = 15 \cdot 0,2 = 3,0 \text{ ммоль};$$

$$n(NaOH) = C(NaOH) \cdot V(NaOH) = 10 \cdot 0,15 = 1,5 \text{ ммоль}.$$

Избыток кислоты в растворе равен

$$3,0 - 1,5 = 1,5 \text{ ммоль}.$$

Это неоттитрованное количество кислоты содержится в объеме

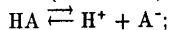
$$V = 15 + 10 = 25 \text{ см}^3.$$

Так как молярная концентрация раствора показывает, сколько миллимоль растворенного вещества содержится в 1 см^3 раствора, можно вычислить для кислоты:

$$C(HCl) = 1,5/25 = 0,060 \text{ ммоль/см}^3; [H^+] = 0,060 \text{ моль/дм}^3;$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(6 \cdot 10^{-2}) = 2 - \lg 6 = 2 - 0,78 = 1,22.$$

В случае неполной нейтрализации слабой кислоты (слабого основания) pH вычисляют, пользуясь выражением для константы диссоциации слабой кислоты (основания):



$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}; [H^+] = K_{HA} \frac{[HA]}{[A^-]}; [HA] \approx C_{\text{кисл}};$$

$$[A^-] \sim C_{\text{соль}}; [H^+] = K_{HA} \approx C_{\text{кисл}}/C_{\text{соль}}.$$

Пример 7.7. Рассчитать pH раствора, полученного при добавлении 15 см^3 $0,1 \text{ M}$ раствора $NaOH$ к 20 см^3 $0,1 \text{ M}$ раствора CH_3COOH .

Решение. В процессе нейтрализации слабой кислоты образуется соль, концентрация которой равна концентрации нейтрализованной кислоты. Избыточная, т.е. неоттитрованная, кислота в растворе остается в виде малодиссоциированных молекул. Следовательно,

$$n_{\text{соль}} = C(NaOH) \cdot V(NaOH) = 15 \cdot 0,1 = 1,5 \text{ ммоль};$$

$$C_{\text{соль}} = n/V = 1,5/35 \text{ ммоль/см}^3;$$

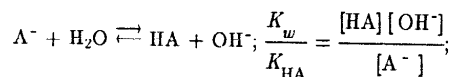
$$n_{\text{кисл}} = 20 \cdot 0,1 - 15 \cdot 0,1 = 2,0 - 1,5 = 0,5 \text{ ммоль};$$

$$C_{\text{кисл}} = \frac{n}{V} = \frac{0,5}{35} \text{ ммоль/см}^3;$$

$$[H^+] = K_{CH_3COOH} \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соль}}}, \text{ где } K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,5}{1,5} = 6 \cdot 10^{-6}; pH = 5,22.$$

Если имеет место полная нейтрализация слабой кислоты (основания), то pH рассчитывают по константе диссоциации сопряженного основания (кислоты):



$$[HA] \approx [OH^-], [A^-] \sim C_{\text{соль}}; \frac{[OH^-]^2}{C_{\text{соль}}} = \frac{K_w}{K_{HA}};$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{HA}} C_{\text{соль}}}.$$

Пример 7.8. Рассчитать pH раствора, полученного при добавлении 100 см^3 $0,1 \text{ M}$ раствора $NaOH$ к 100 см^3 $0,1 \text{ M}$ раствора CH_3COOH .

Решение. К раствору CH_3COOH добавлено эквивалентное количество $NaOH$. Вся кислота переведена в соль. Концентрация соли с учетом разбавления равна:

$$C_{\text{соль}} = (100 \cdot 0,1)/200 = 0,05 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,05}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[H^+] = 10^{-14}/(5 \cdot 10^{-6}) = 2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3; pH = 8,7.$$

При избытке щелочи концентрация ионов OH^- практически равна концентрации избыточной щелочи, а при избытке сильной кислоты концентрация ионов H^+ практически равна концентрации избыточной кислоты.

Способ расчета pH в этих случаях аналогичен расчету при титровании сильной кислоты щелочью (см. пример 7.6).

Индикаторные погрешности

Причиной возникновения индикаторных погрешностей в кислотно-основном титровании является несовпадение показателя титрования (pT) индикатора, т.е. pH , при котором заканчивают титрование по данному индикатору, с pH точки эквивалентности.

Типы индикаторных погрешностей: 1) водородная (H^+ -погрешность); 2) гидроксильная (OH^- -погрешность); 3) кислотная (HA -погрешность); 4) основная ($MeOH$ -погрешность).

Погрешности типа 1 и 2 возникают, когда индикатор изменяет свою окраску при избытке в растворе сильной кислоты (1) или щелочи (2). Кислотная и основная погрешности связаны с оставшейся в растворе неоттитрованной слабой кислотой (слабым основанием) в момент изменения окраски индикатора.

Величину относительной индикаторной погрешности рассчитывают как отношение количества неоттитрованной кислоты (основания) к общему количеству кислоты (основания). Количество кислоты (основания) удобно выражать в миллимолях эквивалентов. Относительные индикаторные погрешности считают допустимыми, если они не превышают 0,2%.

Расчет H^+ -погрешности. Имеется кислота концентрацией C_1 в объеме V_1 . Число миллимолей кислоты равно $C_1 V_1$.

Титрование этой кислоты с индикатором заканчивают при $pT = pH$, т.е. при концентрации $H^+ = 10^{-pT}$, в конце титрования объем раствора $V_2 = 2V_1$, если концентрация кислоты примерно равна концентрации щелочи.

Поскольку H^+ -погрешность — это отношение количества неоттитрованной кислоты к общему количеству кислоты (в процентах), то

$$H^+-\text{Погрешность} = \frac{C_1 V_1 - 100\%}{10^{-pT} V_2} = \frac{10^{-pT} \cdot 2 \cdot 100}{C_1} = \frac{2 \cdot 10^{-pT}}{C_1} \cdot 100\%.$$

Пример 7.9. Рассчитать H^+ -погрешность при титровании 0,1 М раствора HNO_3 0,1 М $NaOH$ с индикатором метиловым оранжевым ($pT = 4$).

Решение.

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

Расчет OH^- -погрешности, т.е. отношения количества неоттитрованного сильного основания к первоначальному его количеству в растворе (в процентах).

Пример 7.10. Рассчитать OH^- -погрешность при титровании 0,1 М раствора $NaOH$ 0,1 М HCl с индикатором фенолфталеином ($pT = 9$).

Решение. Исходя из определения OH^- -погрешности, находим:

$$OH^--\text{Погрешность} = \frac{2 \cdot 10^{-(14 - pT)}}{0,1} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 10^{-(14 - 9)}}{0,1} \cdot 100 = 0,02\%.$$

Вычисление кислотной погрешности (HA -погрешности). Этот тип погрешности обусловлен присутствием неоттитрованной слабой кислоты в конце титрования. Слабая кислота находится в виде малодиссоциированных молекул. Погрешность рассчитывают, исходя из константы диссоциации кислоты:

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}; \quad \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K_{HA}}.$$

Кислотную погрешность титрования (HA -погрешность) определяют следующим образом:

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}} = 10^{pK - pT}; \quad HA-\text{Погрешность} = \frac{10^{pK - pT}}{[HA] + [A^-]} \cdot 100\%.$$

Пример 7.11. Вычислить погрешность титрования 0,1 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором $NaOH$ с индикатором метиловым оранжевым ($pT = 4$).

Решение. При титровании 0,1 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором $NaOH$ значение pH в точке эквивалентности равно 8,74. Титрование с метиловым оранжевым заканчивают при $pH = pT = 4$; в конце титрования в растворе присутствует неоттитрованная слабая кислота CH_3COOH , что и обуславливает кислотную погрешность.

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = 10^{pK - pT}; \quad K(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad pK(CH_3COOH) = 4,76;$$

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = 10^{4,76 - 4} = 10^{0,76} = 5,7;$$

$$\frac{\text{Количество неоттитрованной кислоты}}{\text{Количество оттитрованной кислоты}} = \frac{5,7}{1},$$

что составляет по отношению ко всей кислоте:

$$\frac{5,7}{5,7 + 1} = 100\% \quad \text{и} \quad \frac{1}{5,7 + 1} = HA-\text{Погрешность}.$$

$$\text{НА-Погрешность} = \frac{5,7 \cdot 100}{6,7} = 84\%.$$

Вычисление основной погрешности (МеОН-погрешности) аналогично расчету кислотной погрешности. МеОН-погрешность обусловлена избытком слабого основания в конце титрования.

$$K_{\text{МеОН}} = \frac{[\text{Ме}^+][\text{ОН}^-]}{[\text{МеОН}]}; \frac{[\text{МеОН}]}{[\text{Ме}^+]} = \frac{[\text{ОН}^-]}{K_{\text{МеОН}}};$$

$$\frac{[\text{МеОН}]}{[\text{Ме}^+]} = \frac{\text{Неоттитрованное основание}}{\text{Оттитрованное основание}};$$

$$\frac{[\text{МеОН}]}{[\text{Ме}^+]} = \frac{[\text{ОН}^-]}{K_{\text{МеОН}}} = \frac{10^{-(14 - \text{pT})}}{10^{\text{pK}}} = 10^{\text{pK} + \text{pT} - 14};$$

$$\text{МеОН-Погрешность} = \frac{10^{\text{pK} + \text{pT} - 14}}{[\text{МеОН}] + [\text{Ме}^+]} \cdot 100\%.$$

Пример 7.12. Вычислить погрешность титрования гидроксил-амин ($K = 9,33 \cdot 10^{-9}$) в присутствии индикатора с $\text{pT} = 5$.

Решение. $[\text{МеОН}]/[\text{Ме}^+] = 10^{8,03 + 5 - 14} = 10^{-0,97} = 10^{-1};$

$$\frac{1,1 - 100\%}{0,1 - X} = \frac{0,1 \cdot 100}{1,1} = 9,1\%.$$

Расчет результатов анализа

Наиболее рациональный способ расчета состоит в вычислении количества определяемого вещества (n) с последующим пересчетом в массу (m) или массовую долю ($W, \%$).

Пример 7.13. Вычислить массу H_2SO_4 в растворе, если на нейтрализацию его требуется $20,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH ; $T(\text{NaOH}) = 0,004616 \text{ г/см}^3$.

Решение. Вычисляют концентрацию NaOH :

$$C(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot 1000}{M(\text{NaOH})} = \frac{0,004616 \cdot 1000}{40} = 0,1154 \text{ моль/дм}^3;$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} =$$

$$= \frac{49,0 \cdot 0,1154 \cdot 20,00}{1000} = 0,1132 \text{ г}.$$

7.1.2. Задачи для самостоятельного решения

Вычисление молярных масс эквивалентов

1. Вычислить молярные массы эквивалентов и факторы эквивалентности в реакциях полной нейтрализации следующих веществ: 1) HNO_3 ; 2) NaOH ; 3) NH_3 ; 4) H_2SO_4 ; 5) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 6) KHSO_4 ; 7) Na_2CO_3 ; 8) NaHCO_3 ; 9) K_2O ; 10) N_2O_5 ; 11) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 12) SO_2 ; 13) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 14) H_3PO_4 ; 15) H_2CO_3 .

Расчет количества вещества

В задачах 2 — 11 рассчитать:

2. Количество HCl для нейтрализации $4,33 \text{ г}$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
3. Количество HNO_3 для нейтрализации $5,3 \text{ г}$ Na_2CO_3 .
4. Количество $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для нейтрализации $3,65 \text{ г}$ HCl .
5. Количество HCl для нейтрализации $0,2 \text{ г}$ CaO .
6. Количество NaOH для нейтрализации $6,3 \text{ г}$ CH_3COOH .
7. Количество HNO_3 для нейтрализации $3,1 \text{ г}$ Na_2O .
8. Количество HCl для нейтрализации $4,709 \text{ г}$ K_2O .
9. Количество HNO_3 для нейтрализации $22,6 \text{ г}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
10. Количество KOH для нейтрализации $0,49 \text{ г}$ H_2SO_4 .
11. Количество NaOH для нейтрализации $5,4 \text{ г}$ Na_2O_5 .

Вычисления при приготовлении рабочих растворов

12. Из $5,3 \text{ г}$ Na_2CO_3 приготовили 1 дм^3 раствора. Для этого раствора вычислить молярную концентрацию, нормальность и титр.
13. Титр раствора H_2SO_4 равен $0,004900 \text{ г/см}^3$. Вычислить для этого раствора молярную и нормальную концентрации.
14. Титр раствора HNO_3 равен $0,006300 \text{ г/см}^3$. Вычислить молярную концентрацию этого раствора и $T(\text{HNO}_3/\text{CaO})$.
15. Титр раствора HCl равен $0,007300 \text{ г/см}^3$. Вычислить молярную концентрацию этого раствора и $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{O})$.
16. Какую массу ($100\% \text{ NaOH}$) щелочи следует взять для приготовления 1 дм^3 раствора с титром $0,004000 \text{ г/см}^3$?
17. Какую навеску Na_2CO_3 следует взять для приготовления 1 дм^3 раствора с титром $0,005300 \text{ г/см}^3$?
18. Какую навеску буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) следует взять для приготовления $0,5 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ М}$ раствора?
19. Сколько раствора HCl плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$ ($20,39\%$ -ная HCl) следует взять для приготовления 1 дм^3 $0,2 \text{ М}$ раствора?
20. Сколько раствора HNO_3 плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$ ($17,58\%$ -ная HNO_3) следует взять для приготовления 1 дм^3 $0,5 \text{ М}$ раствора?
21. Сколько раствора H_2SO_4 плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$ ($14,73\%$ -ная H_2SO_4) следует взять для приготовления 2 дм^3 $0,1 \text{ М}$ раствора?
22. Сколько раствора HCl плотностью $1,15 \text{ г/см}^3$ ($30,14\%$ -ная HCl) следует взять для приготовления 1 дм^3 раствора с $T(\text{HCl}) = 0,003650 \text{ г/см}^3$?
23. Сколько раствора HNO_3 плотностью $1,15 \text{ г/см}^3$ ($21,48\%$ -ная HNO_3) следует взять для приготовления 1 дм^3 раствора с $T(\text{HNO}_3) = 0,006300 \text{ г/см}^3$?
24. Сколько раствора H_2SO_4 плотностью $1,15 \text{ г/см}^3$ ($21,38\%$ -ная

H_2SO_4) следует взять для приготовления 1 дм³ раствора с $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004900 \text{ г/см}^3$?

25. До какого объема следует разбавить 1 дм³ 0,2 М раствора HNO_3 , чтобы получить раствор с титром $T(\text{HNO}_3) = 0,006300 \text{ г/см}^3$?

26. До какого объема следует разбавить 1 дм³ 0,5 М раствора HCl , чтобы получить раствор с титром $T(\text{HCl}) = 0,000365 \text{ г/см}^3$?

27. Какой объем воды следует добавить к 0,5 дм³ 0,2 М раствора HCl , чтобы получить раствор с титром $T(\text{HCl}) = 0,000730 \text{ г/см}^3$?

28. Какой объем воды следует добавить к 0,5 дм³ 0,5 М раствора HNO_3 , чтобы получить раствор с титром $T(\text{HNO}_3) = 0,006300 \text{ г/см}^3$?

29. До какого объема следует разбавить 0,5 дм³ 0,5 М раствора H_2SO_4 , чтобы получить раствор с $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004900 \text{ г/см}^3$?

30. Сколько 2 М раствора HCl следует добавить к 1 дм³ 0,15 М раствора HCl , чтобы получить 0,2 М раствор?

31. Сколько 1 М раствора CH_3COOH следует добавить к 1 дм³ 0,15 М CH_3COOH , чтобы получить 0,2 М раствор?

32. Сколько 2 М раствора HNO_3 следует добавить к 0,5 дм³ 0,12 М раствора HNO_3 , чтобы получить 0,15 М раствор?

33. Сколько 2 М раствора H_2SO_4 следует добавить к 0,5 дм³ 0,1 М раствора, чтобы получить 2 н. раствор H_2SO_4 ?

34. Сколько 1 М раствора NaOH следует добавить к 1 дм³ 0,1 М раствора NaOH , чтобы получить 0,2 М раствор?

Расчеты результатов анализа. Прямое титрование

35. Вычислить молярную концентрацию раствора HNO_3 , если на титрование 0,2500 г химически чистой Na_2CO_3 израсходовали 20,50 см³ этого раствора.

36. Вычислить молярную концентрацию раствора HCl , если на титрование 15,00 см³ его расходуется 10,00 см³ 0,3 М раствора NaOH .

37. Вычислить титр раствора NaOH , если на титрование 10,00 см³ его расходуется 12,00 см³ 0,1 М раствора HCl .

38. Вычислить титр раствора HCl , если на титрование 10,00 см³ его расходуется 12,00 см³ раствора NaOH с титром 0,004000 г/см³.

39. Вычислить титр и молярную концентрацию раствора HNO_3 , если на титрование его 15,00 см³ расходуется 10,00 см³ 0,1 М раствора KOH .

40. Навеску Na_2CO_3 0,5300 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 см³; 25,00 см³ этого раствора оттитровали 24,50 см³ раствора HCl в присутствии метилового оранжевого. Вычислить нормальную концентрацию раствора карбоната натрия и молярную концентрацию раствора HCl .

41. Растворением навески тетрабората натрия (буры) 0,6227 г приготовили 200 см³ раствора; 20 см³ этого раствора оттитровали 19,5 см³ раствора HCl . Вычислить нормальность раствора $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$ и молярную концентрацию раствора HCl .

42. На титрование 20,00 см³ раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ израсходовали 15,00 см³ 0,2 М раствора HCl . Вычислить нормальность $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и титр.

43. Раствор уксусной кислоты (25,00 см³) нейтрализовали 20,00 см³ 0,15 М раствора KOH . Вычислить молярную концентрацию и титр раствора уксусной кислоты.

44. Вычислить массу азотной кислоты HNO_3 в 10 см³ ее раствора, если на титрование этого раствора израсходовано 12,50 см³ 1,0100 М раствора NaOH .

45. Вычислить массу Na_2CO_3 в 20 см³ раствора, если на титрование этого раствора затрачено 15,75 см³ 0,1010 М раствора HCl .

46. Вычислить массовую долю Na_2CO_3 в образце технической соды, если навеска образца равна 0,2005 г и на титрование ее израсходовано 20,00 см³ 0,1010 М раствора HCl .

47. Вычислить массовую долю Na_2O в образце технического NaOH , если навеску образца 0,1545 г оттитровали 15,25 см³ 0,101 М раствора HCl .

48. Вычислить массовую долю индифферентных примесей в образце технической азотной кислоты, если навеска ее 1,000 г оттитрована 25,00 см³ KOH ; $T(\text{KOH}) = 0,01120 \text{ г/см}^3$.

49. Навеска уксусной кислоты 1,0000 г растворена в мерной колбе вместимостью 200 см³. На титрование 20 см³ этого раствора израсходовали 15,50 см³ раствора NaOH ; $T(\text{NaOH}) = 0,004088 \text{ г/см}^3$. Вычислить массовую долю CH_3COOH в образце.

50. Для определения массовой доли свободных кислот в льняном масле навеску его 0,5000 г растворили в 20 см³ спирто-эфирной смеси, оттитровали 0,05 М раствором KOH в присутствии фенолфталеина. При этом было израсходовано 2,45 см³ KOH . Определить массовую долю кислот, если средняя молярная масса кислот льняного масла равна 274 г/моль.

51. Определить молярную массу монокарбоновой кислоты, если известно, что на титрование 0,1500 г ее расходуется 10,56 см³ 0,05 М раствора KOH .

52. Сколько 0,1056 М раствора KOH (в см³) необходимо прибавить к 1,2000 г касторового масла для нейтрализации свободных жирных кислот, массовая доля которых составляет 1,5%? Средняя молярная масса кислот касторового масла равна 295 г/моль.

53. Для определения свободных жирных кислот (в %) в мыле навеску его 4,00 г растворяют при нагревании с обратным холодильником в 200 см³ этанола. Прибавляют фенолфталеин и титруют 0,0100 М раствором KOH , израсходовав 3,80 см³ этого раствора. Средняя молярная масса жирных кислот в мыле составляет 282 г/моль. Чему равна массовая доля свободных кислот?

54. Для определения свободных кислот в метаноле к 25 см³ испытуемого образца, помещенного в конус, прибавили 25 см³ воды и оттитровали 0,01 М раствором KOH в присутствии фенолфталеина. На титрование израсходовано 1,64 см³ этого раствора. Средняя молярная масса кислот 50 г/моль. Определить массовую долю кислот. Плотность метанола 0,792 г/см³.

55. В техническом этаноле содержание кислоты в пересчете на уксусную не должно превышать 10 мг/дм³. Какой объем этанола нужно взять для определения кислот, чтобы на титрование расходовалось 2 см³ 0,01 М раствора KOH ?

56. Какой объем 0,09950 М раствора NaOH потребуется для

нейтрализации примеси муравьиной кислоты в формалине, навеска которого равна 10,00 г? Массовая доля кислоты составляет 0,04%.

57. Содержание муравьиной кислоты в формальдегиде составляет 0,025%. Какую навеску продукта нужно взять для анализа, чтобы на титрование расходовалось не менее 1 см³ 0,05 М раствора КОН?

58. Для определения содержания основного продукта в калиевой соли α-нафтилуксусной кислоты навеску 0,7524 г растворили в мерной колбе вместимостью 500 см³. К 100 см³ полученного раствора прибавили 10%-ную серную кислоту и выделившуюся свободную α-нафтилуксусную кислоту трижды проэкстрагировали бензолом. Вытяжки собрали вместе, бензол отогнали, кислоту растворили в воде и оттитровали 12,63 см³ 0,01200 М раствором КОН в присутствии фенолфталеина. Определить массовую долю кислоты. $M(C_{11}H_9COOK) = 224,3$ г/моль.

Обратное титрование

59. К анализируемому раствору хлорида аммония прибавили 25,00 см³ раствора NaOH с $T(NaOH) = 0,004500$ г/см³. Затем кипячением удалили из раствора аммиак, а избыток NaOH оттитровали 10,50 см³ раствора HCl с $T(HCl) = 0,003750$ г/см³. Вычислить массу аммиака в анализируемом растворе.

60. Навеску азотной кислоты 1,0100 г перевели в раствор, содержащий 25,00 см³ 0,5020 М раствора NaOH. Оставшийся после реакции избыток NaOH оттитровали 10,50 см³ 0,1010 М HCl. Вычислить массовую долю HNO₃ в кислоте.

61. Навеску карбоната натрия массой 0,1054 г обработали 25,00 см³ 0,20 М раствора HCl; избыток кислоты оттитровали 25,40 см³ 0,12 М раствора NaOH. Вычислить массовую долю Na₂CO₃ в образце.

62. К навеске химически чистого Na₃PO₄ 0,1000 г прибавили 50,00 см³ 0,20 н. раствора H₂SO₄. На обратное титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовали 15,00 см³ раствора NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH.

63. Пробу соли аммония 1,0000 г обработали избытком концентрированного NaOH. Выделившийся аммиак был поглощен 50 см³ 1,0510 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 25,00 см³ раствора NaOH; $T(NaOH) = 0,042000$ г/см³. Вычислить массовую долю аммиака в пробе соли.

64. Вычислить величину навески химически чистого CaCO₃, если после обработки ее 50,00 см³ 0,2 М раствора HCl на титрование остатка кислоты израсходовано 10,00 см³ раствора NaOH. Установлено, что на титрование 25,00 см³ NaOH расходуется 24,00 см³ HCl.

65. Навеску азотной кислоты 0,5050 г перевели в раствор, содержащий 25,00 см³ 0,2050 М раствора NaOH. Оставшийся после реакции избыток щелочи оттитровали 5,05 см³ 0,2080 М раствора HCl. Вычислить массовую долю N₂O₅ в навеске кислоты.

66. К раствору сульфата аммония добавили 20,00 см³ раствора NaOH с $T(NaOH) = 0,008540$ г/см³. Кипячением удалили аммиак, а

избыток гидроксида оттитровали 7,50 см³ раствора HCl с $T(HCl) = 0,005720$ г/см³. Вычислить массу (NH₄)₂SO₄ в анализируемом растворе.

67. Навеску 1,5000 г технического (NH₄)₂SO₄ растворили в мерной колбе вместимостью 250 см³; 25,00 см³ этого раствора прокипятили с концентрированной щелочью. Выделившийся при этом аммиак поглощен 40,00 см³ 0,1040 н. раствора H₂SO₄, а на обратное титрование израсходовано 25,00 см³ 0,0970 М раствора NaOH. Вычислить массовую долю аммиака в навеске (NH₄)₂SO₄.

68. Азот из навески органического вещества массой 1,0000 г с помощью концентрированной H₂SO₄ переведен в (NH₄)₂SO₄. При кипячении соли с концентрированной щелочью выделившийся аммиак поглощен 50,00 см³ 0,1500 н. раствором H₂SO₄. На обратное титрование затрачено 12,00 см³ раствора 0,9980 М NaOH. Вычислить массовую долю азота в навеске.

Вычисление pH растворов

69. Вычислить pH раствора, полученного при титровании в момент, когда к 20 см³ 0,2 М раствора HCl добавлен 0,2 М раствор NaOH в количестве: а) 17,00 см³; б) 20,00 см³; в) 21,00 см³.

70. Вычислить pH раствора 0,1 М HCl, нейтрализованного при титровании 0,1 М раствором NaOH на а) 80%; б) 90%; в) 99,9%.

71. Определить скачок титрования при нейтрализации 0,01 М раствора HCl 0,01 М раствором NaOH и подобрать индикатор для этого титрования.

72. Определить скачок титрования при нейтрализации 0,05 М раствора CH₃COOH 0,1 М раствором NaOH и подобрать индикатор.

73. Определить скачок титрования при нейтрализации 0,1 М раствора NH₄OH 0,05 М раствором HCl и подобрать индикатор.

74. Вычислить pH раствора, полученного при титровании в момент, когда к 20,00 см³ 0,1 М раствора CH₃COOH прибавлен 0,1 М раствор NaOH в количестве: а) 18,00 см³; б) 20,00 см³; в) 21,00 см³.

75. Вычислить pH раствора, полученного при титровании в момент, когда к 10,00 см³ 0,2 М раствора NH₄OH прибавлен 0,1 М раствор HCl в количестве: а) 10,00 см³; б) 15,00 см³; в) 20,00 см³.

Индикаторные погрешности

В задачах 76 — 81 определить тип и величину индикаторной погрешности.

76. 0,01 М раствор HCl титруют 0,01 М раствором NaOH с индикатором фенолфталеином ($pT = 9$).

77. 0,01 М раствор HCl титруют 0,01 М раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым ($pT = 4$).

78. 0,1 М раствор NaOH титруют 0,1 М раствором HCl с индикатором метиловым красным ($pT = 5$).

79. 0,01 М раствор HCl титруют 0,01 М раствором NaOH с индикатором бромфеноловым синим ($pT = 3,8$).

80. 0,01 М раствор NaOH титруют 0,01 М раствором HCl с индикатором тимолфталеином ($pT = 10$).

81. 0,2 М раствор HCl титруют 0,2 М раствором NaOH с индикатором метиловым красным ($pT = 5$).

82. Можно ли точно оттитровать 0,01 М раствор HCl 0,01 М раствором NaOH с бромфеноловым синим ($pT = 3,8$)?

83. Можно ли точно оттитровать 0,2 М раствор HCl 0,2 М раствором NaOH с *o*-крезолфталейном ($pT = 9$)?

84. Можно ли точно оттитровать 0,01 М раствор NH_4OH 0,01 М раствором HCl с фенолфталейном ($pT = 9$)?

85. Можно ли точно оттитровать 0,01 М раствор CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH с нейтральным красным ($pT = 7$)?

86. Можно ли точно оттитровать 0,1 М раствор $HCOOH$ 0,1 М раствором NaOH с метиловым оранжевым ($pT = 4$)?

87. Можно ли точно оттитровать 0,1 М раствор NH_4OH раствором 0,01 М HCl с индикатором тимолфталейном ($pT = 10$)?

88. Вычислить погрешность титрования 20 см³ 0,1 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH до pH = 10.

89. Вычислить погрешность титрования 10 см³ 0,1 М раствора CH_3COOH 0,05 М раствором NaOH до pH = 7.

90. Вычислить погрешность титрования 20 см³ 0,1 М раствора NH_4OH 0,2 М раствором HCl до pH = 4.

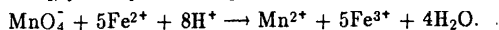
7.2. Окислительно-восстановительное титрование

7.2.1. Решение типовых задач

В окислительно-восстановительном титровании в качестве титрантов используют растворы окислителей или восстановителей. Фактор эквивалентности частиц (молекул, ионов и т.д.), участвующих в окислительно-восстановительных реакциях $f_{\text{экв}} = 1/n$, где n — число принятых или отданных данной частицей электронов (здесь $n = z^*$; см. гл. 1).

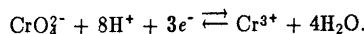
Вычисление массы эквивалентов

Пример 7.14. Вычислить массу моля (молярную массу) эквивалентов $KMnO_4$, участвующего в реакции



Решение. Ион MnO_4^- присоединяет 5 электронов, следовательно, $f_{\text{экв}} = 1/5$; $M(f_{\text{экв}} KMnO_4) = M(1/5 KMnO_4) = 31,61$ г/моль.

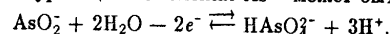
Пример 7.15. Вычислить молярную массу эквивалентов свинца, входящего в соединение $PbCrO_4$, если CrO_4^{2-} реагирует по уравнению:



Решение. Ион CrO_4^{2-} присоединяет 3 электрона, поэтому фактор эквивалентности равен 1/3. Следовательно, и эквивалент Pb равен 1/3 молярной массы Pb.

$$Э = 1/3 \cdot 207 = 86,06 \text{ г/моль.}$$

Пример 7.16. Определить массу моля эквивалентов As_2O_3 , если известно, что полуреакция окисления As^{III} может быть записана:

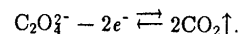


Решение. В данной реакции каждый атом As^{III} отдает 2 электрона. Так как в молекуле As_2O_3 два атома мышьяка, молярная масса эквивалентов равна 1/4 молярной массы.

$$M(1/4 As_2O_3) = 1/4 \cdot 197,8 = 49,46 \text{ г/моль.}$$

Пример 7.17. Сколько молей эквивалентов $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ содержится в 1,8908 г этого вещества? Из навески приготовлен раствор, используемый в перманганатометрии.

Решение. При титровании $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ раствором перманганата калия оксалат-ион превращается в CO_2 , теряя 2 электрона:



Следовательно, для определения массы эквивалентов этого соединения нужно молярную массу разделить на 2.

$$\begin{aligned} M(1/2 H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) &= 1/2 M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = \\ &= 1/2 \cdot 126,07 = 63,04 \text{ мг/ммоль;} \end{aligned}$$

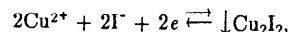
$$n(1/2 H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1,8908 \cdot 10^3 / 63,04 = 29,31 \text{ ммоль.}$$

Вычисление титра, нормальности и титра по определяемому веществу

Между молярной концентрацией, нормальностью и титром по определяемому веществу в окислительно-восстановительных методах взаимосвязь такая же, как в кислотно-основных методах.

Пример 7.18. Для установления титра гипосульфита натрия навеска меди 0,6354 г растворена в HNO_3 и после соответствующей обработки переведена в мерную колбу вместимостью 500 см³. Вычислить молярную концентрацию и титр полученного раствора.

Решение. В иодометрических определениях медь реагирует по уравнению

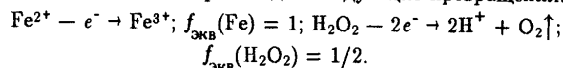


т.е. каждый ион меди присоединяет один электрон; $M(Cu) = 63,54$ г/моль. Навеска меди равна 635,4 мг;

$$\begin{aligned} C &= 635,4 / 500 \cdot 63,54 = 0,02000 \text{ моль/дм}^3; \\ T(Cu) &= 0,6354 / 500 = 0,001271 \text{ г/см}^3. \end{aligned}$$

Пример 7.19. Нормальность раствора перманганата калия равна 0,02500 моль/дм³. Чему равны титры его по Fe и H_2O_2 ?

Решение. При перманганатометрических определениях с указанными веществами происходят следующие превращения:



Следовательно, $M(\text{Fe}) = 55,85$ г/моль; $M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = 17,01$ г/моль.

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = \frac{0,02500 \cdot 55,85}{1000} = 0,001396 \text{ г/см}^3;$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0,002500 \cdot 17,01}{1000} = 0,0004252 \text{ г/см}^3.$$

Пример 7.20. Для определения концентрации раствора арсенита натрия взяли 0,1182 г стандартного образца стали, с массовой долей марганца 0,84%. После соответствующей обработки, в результате которой Mn превратили в MnO_4^- , на титрование полученной HMnO_4 израсходовали 22,27 см³ раствора арсенита натрия. Чему равен титр арсенита натрия по марганцу?

Решение. Во взятой навеске масса марганца составляет

$$m(\text{Mn}) = \frac{0,3182 \cdot 0,84}{100} = 0,002673 \text{ г.}$$

С этой массой марганца реагирует 22,27 см³ раствора арсенита натрия. Следовательно,

$$T(\text{NaAsO}_2/\text{Mn}) = \frac{0,002673}{22,27} = 0,0001200 \text{ г/см}^3.$$

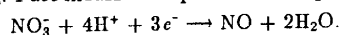
Расчеты, связанные с приготовлением растворов

При приготовлении рабочих и стандартных растворов, используемых в окислительно-восстановительных методах, расчеты аналогичны тем, которые имеют место в методе кислотно-основного титрования.

Пример 7.21. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 1300 см³ его 0,01 М раствора?

Решение. В 1300 см³ раствора содержится $0,01 \cdot 1300 = 13$ ммоль гипосульфита (тиосульфата) натрия; $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,2$ мг/ммоль. Следовательно, $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,2 \cdot 13/1000 = 3,23$ г.

Пример 7.22. Раствор азотной кислоты плотностью 1,185 содержит 30,1% HNO_3 . Рассчитать ее нормальность в реакции:



Решение. При восстановлении NO_3^- до NO каждый ион присоединяет 3 электрона, поэтому в данной реакции $f_{\text{экв}}(\text{HNO}_3) = 1/3$; $M(1/3\text{HNO}_3) = 21,01$ г/моль. Сколько граммов азотной кислоты содержится в 1 дм³ раствора, определяем из пропорции:

$$\frac{100}{1,185} \text{ см}^3 - 30,1 \text{ г} \quad X = \frac{30,1 \cdot 1000 \cdot 1,185}{100} = 356,7 \text{ г.}$$

$$1000 \text{ см}^3 - X \text{ г}$$

Так как нормальность означает число молей эквивалентов в 1 дм³ раствора, то

$$C(1/3\text{HNO}_3) = 356,7/21,01 = 16,99 \text{ моль/дм}^3.$$

Расчеты результатов анализа

При решении задач подобного типа целесообразно воспользоваться понятием "количество вещества".

$$m(X) = M(X) \cdot n(X); \quad n(X) = m(X)/M(X).$$

Пример 7.23. Навеску руды 0,2133 г растворили в серной кислоте; содержащееся в пробе железо восстановили до Fe^{2+} и затем оттитровали 0,1117 н. раствором KMnO_4 , которого потребовалось 17,20 см³. Найти массовую долю Fe в руде.

Решение. Количество прореагировавшего Fe^{2+} равно количеству прореагировавшего KMnO_4 ; при этом $f_{\text{экв}}(\text{Fe}) = 1$; $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$, поэтому

$$n(\text{Fe}) = n(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1117 \cdot 17,20 \text{ ммоль};$$

$$m(\text{Fe}) = M(\text{Fe})n(\text{Fe}) = 0,1117 \cdot 17,20 \cdot 55,85 = 213,3 \text{ мг.}$$

Отсюда массовая доля железа в руде $W(\text{Fe})$ равна:

$$213,3 - 100\%$$

$$W(\text{Fe}) = \frac{0,1117 \cdot 17,20 \cdot 55,85 \cdot 100}{213,3} = 50,45\%.$$

$$m(\text{Fe}) - W(\text{Fe})$$

Пример 7.24. Навеска 0,1602 г известняка была растворена в хлороводородной (соляной) кислоте, после чего Ca^{2+} осадили в виде CaC_2O_4 ; промытый осадок растворили в разбавленной серной кислоте и оттитровали 20,75 см³ раствора KMnO_4 , титр которого по CaCO_3 равен 0,006020 г/см³. Рассчитать массовую долю CaCO_3 в известняке.

Концентрация KMnO_4 в данном случае выражена через титр по определяемому веществу, т.е. 1 см³ раствора KMnO_4 соответствует 0,006020 г CaCO_3 ; всему же объему, израсходованному на титрование KMnO_4 , соответствует $m(\text{CaCO}_3) = 0,006020 \cdot 20,75$ г. Массовая доля CaCO_3 в известняке составляет:

$$W(\text{CaCO}_3) = \frac{0,006020 \cdot 20,75 \cdot 100}{0,1602} = 77,97\%.$$

Пример 7.25. При анализе оксида железа неизвестного состава навеска его 0,1000 г была переведена в раствор, железо восстановлено до Fe^{II} и затем оттитровано 0,0993 н. раствором KMnO_4 , которого было израсходовано 13,05 см³. Какова формула анализируемого оксида железа — FeO , Fe_2O_3 или Fe_3O_4 ?

Решение. Для ответа на этот вопрос нужно определить массу эквивалента оксида. Число ммоль эквивалентов KMnO_4 , прореагировавшего с навеской, равно $n(1/5\text{KMnO}_4) = 13,05 \cdot$

× 0,0993. Таково же число ммольей железа, участвующего в реакции.

$$n(\text{оксид}) = \frac{13,05 \cdot 0,0993}{1000} \text{ моль; откуда } M(\text{оксид}) = m/n;$$

$$\Theta = \frac{0,1000 \cdot 1000}{13,05 \cdot 0,0993} = 77,2 \text{ г/моль,}$$

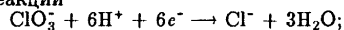
что соответствует формуле Fe_3O_4 , поскольку $M(1/3\text{Fe}_3\text{O}_4) = 77,183 \text{ г/моль}$, тогда как $M(\text{FeO})$ и $M(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3)$ равны соответственно 71,85 и 79,85 г/моль.

При титровании по остатку (обратном титровании) искомое количество вещества находят по разности между общим взятым количеством реагента и его оставшейся непрореагировавшей частью.

Пример 7.26. К 2,50 см³ раствора KClO_3 было прибавлено 25,00 см³ 0,1200 М раствора FeSO_4 , избыток которого затем оттитровывали 5,00 см³ 0,1100 н. раствора KMnO_4 . Рассчитать массовую долю KClO_3 в растворе, если его плотность равна 1,020.

Решение. Всего к раствору KClO_3 прибавлено $n(\text{FeSO}_4) = 0,1200 \cdot 25$ ммоль, из них с KMnO_4 прореагировало $n(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1100 \cdot 5$ ммоль. Следовательно, в растворе содержится $n_{\text{эв}}(\text{KClO}_3) = n(\text{FeSO}_4) - n(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1200 \cdot 25 - 0,1100 \cdot 5 = 2,45$ ммоль.

В данной реакции



$$f_{\text{эв}}(\text{KClO}_3) = 1/6; M(1/6\text{KClO}_3) = 20,41 \text{ мг/ммоль};$$

$$m(\text{KClO}_3) = 20,41 \cdot 2,45 = 50,02 \text{ мг} = 0,05002 \text{ г.}$$

$$W(\text{KClO}_3) = \frac{0,05002 \cdot 100}{2,5 \cdot 1,02} = 1,96\%.$$

Пример 7.27. Какую навеску вещества с массовой долей 75% MnO_2 нужно взять для анализа, чтобы после взаимодействия этой навески с 30 см³ 0,1075 М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ избыток этой кислоты мог быть оттитрован 5,0 см³ раствора KMnO_4 (1 см³ KMnO_4 соответствует 1,025 см³ использованного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Решение. Так как 1 см³ раствора KMnO_4 эквивалентен 1,025 см³ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, то 5 см³ этого раствора эквивалентны $5 \cdot 1,025$ см³ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Таким образом, на реакцию с MnO_2 израсходовано $(30,00 - 5 \cdot 1,025)$ см³ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

$$n(1/2\text{MnO}_2) = (30,00 - 5 \cdot 1,025) \cdot 0,1075 = 2,674 \text{ ммоль}; m(\text{MnO}_2) = M(1/2\text{MnO}_2) \cdot n(1/2\text{MnO}_2) = 45,5 \cdot 2,674 = 121,7 \text{ мг.}$$

Так как данная масса соответствует 75% от искомой навески, искомая навеска равна $121,7/0,75 = 162,2 \text{ мг}$.

Пример 7.28. Для определения содержания NaHSO_3 и Na_2SO_3 в гидросульфате натрия из 1,000 г исследуемого образца приготовили 200 см³ раствора и затем провели два параллельных определения:

1. 15 см³ этого раствора прилили к 25 см³ раствора иода и оставшийся после взаимодействия с NaHSO_3 и Na_2SO_3 избыток иода оттитровывали 0,1002 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которого потребовалось 1,34 см³ (25,00 см³ раствора иода эквивалентны 25,00 см³ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);

2. 50 см³ того же раствора Na_2SO_3 и NaHSO_3 действием раствора H_2O_2 окислили до Na_2SO_4 ; образующаяся при этом (из NaHSO_3) серная кислота была оттитрована 18,75 см³ 0,1000 М раствора NaOH . Определить массовую долю NaHSO_3 и Na_2SO_3 в образце.

Решение. Общее количество NaHSO_3 и Na_2SO_3 в навеске вещества определяют по данным первого титрования:

$$n_{\text{общ}} = \frac{(25,00 - 1,34) \cdot 0,1002 \cdot 200}{15} = 15,50 \text{ ммоль.}$$

Содержание гидросульфита NaHSO_3 по данным второго титрования раствором NaOH составляет:

$$n(\text{NaHSO}_3) = 18,75 \cdot 0,1000 \cdot 200/50 = 7,50 \text{ ммоль.}$$

При расчете числа ммольей нужно иметь в виду, что в кислотно-основной реакции фактор эквивалентности NaHSO_3 равен единице, а в реакциях окисления—восстановления он равен 1/2. Поэтому число ммольей Na_2SO_3 в навеске равно

$$n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = 15,50 - 2 \cdot 7,5 = 0,50 \text{ ммоль.}$$

Следовательно, массовая доля искомых веществ составит:

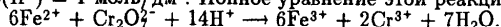
$$W(\text{NaHSO}_3) = \frac{7,5 \cdot 104 \cdot 100}{1000 \cdot 1,000} = 78,00\%;$$

$$W(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{0,50 \cdot 63 \cdot 100}{1000 \cdot 1,000} = 3,15\%.$$

Кривые титрования

Кривая титрования в методе окисления—восстановления выражается графической зависимостью между величиной окислительно-восстановительного потенциала и количеством добавленного титранта.

Пример 7.29. Рассчитать кривую титрования 0,1 М раствора соли железа(II) 0,1 н. раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде; $C(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/дм}^3$. Ионное уравнение этой реакции:



Решение. В любой момент титрования раствор всегда содержит две окислительно-восстановительные пары — $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$, следовательно, для вычисления потенциала инертного электрода в растворе можно использовать уравнения:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]};$$

или

$$E = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

Учитывая, что потенциал раствора, содержащего две окислительно-восстановительные пары, удовлетворяет обоим уравнениям, для расчета можно использовать любое из них. Удобно пользоваться для расчета потенциала до точки эквивалентности первым, поскольку пока железо(II) не оттитровано полностью, концентрации Fe^{3+} и Fe^{2+} определить легко. После точки эквивалентности рассчитывать потенциал удобнее по второму уравнению.

Расчет выполним для точек, соответствующих окислению 10; 50; 90; 99 и 99,9% железа, находящегося в растворе; для точки эквивалентности и точек, соответствующих добавлению 0,1; 1 и 10% избытка титранта — дихромата калия.

При вычислении потенциала в первой точке кривой титрования концентрацию железа(III) определяют, учитывая, что окислилось 10% железа(II), находящегося в растворе (начальная концентрация Fe^{2+} равна 0,1 моль/дм³); тогда

$$\begin{aligned} 0,1 \text{ моль/дм}^3 - 10\% & \\ X & - 10\% \end{aligned} \quad X = 0,01 \text{ моль/дм}^3.$$

Оставшаяся концентрация Fe^{2+} составляет 90% начальной, т.е. 0,09 моль/дм³; отсюда

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,01}{0,09} = 0,715 \text{ В}.$$

Аналогично вычисляют потенциал в точках, соответствующих окислению 50; 90; 99 и 99,9% железа(II).

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,05}{0,05} = 0,770 \text{ В (окислено 50\% Fe}^{2+}\text{)};$$

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,09}{0,01} = 0,825 \text{ В (окислено 90\% Fe}^{2+}\text{)};$$

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,099}{0,001} = 0,886 \text{ В (окислено 99\% Fe}^{2+}\text{)};$$

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,0909}{0,0001} = 0,944 \text{ В (окислено 99,9\% Fe}^{2+}\text{)}.$$

В точке кривой титрования, соответствующей добавлению 0,1% избытка дихромата калия, молярную концентрацию эквивалентов восстановленной формы хрома(III) можно принять равной 0,1 моль/дм³; избыточная же концентрация дихромат-иона составляет

0,1% от эквивалентного количества, т.е.

$$\begin{aligned} 0,1 \text{ моль/дм}^3 - 100\% & \\ X & - 0,1\% \end{aligned} \quad X = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Тогда потенциал

$$E = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{10^{-4} \cdot 1^{14}}{10^{-2}} = 1,31 \text{ В}.$$

Аналогично вычисляют потенциал в точках, соответствующих добавлению 1% и 10% избытка дихромата калия:

$$E = 1,32 \text{ В (1\% избытка K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{)};$$

$$E = 1,38 \text{ В (10\% избытка K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{)}.$$

Значение потенциала в точке эквивалентности можно приблизительно оценить по справочным данным как среднеарифметическое суммы потенциалов в двух наиболее близких точках на кривой до точки эквивалентности и после нее. В рассмотренном примере такая оценка дает:

$$E = \frac{0,944 + 1,31}{2} = 1,12 \text{ В}.$$

Точное значение потенциала в точке эквивалентности получают, исходя из следующих соображений. При титровании в соответствии с приведенным выше уравнением реакции двум образующимся ионам Cr^{3+} соответствует 6 ионов Fe^{3+} ; кроме того, при достижении точки эквивалентности на один ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ приходится 6 ионов Fe^{2+} , т.е.

$$3[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]; \quad 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Fe}^{2+}].$$

Потенциал в точке эквивалентности должен удовлетворять уравнениям потенциала электрода как для пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$, так и для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Приняв во внимание соотношение концентраций ионов в точке эквивалентности, можно записать:

$$1 \quad E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{3[\text{Cr}^{3+}]}{6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

$$6 \quad E = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

Умножив второе уравнение на 6 и почленно сложив первое и второе уравнения, получают:

$$7E = 0,77 + 6 \cdot 1,33 + 0,059 \lg \frac{3[\text{Cr}^{3+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

$$\lg \frac{1 \cdot [\text{H}^+]^{14}}{2 \cdot [\text{Cr}^{+3}]} = \lg \frac{1 \cdot 1^{14}}{2 \cdot 0,1} = \lg 5 = 0,699.$$

Тогда $7E = 0,770 + 6 \cdot 1,33 + 0,059 \cdot 0,699$; $E = 1,165$ В.

Как видно, точно рассчитанное значение потенциала близко к значению, которое дает приближенная оценка. Для расчета потенциала в точке эквивалентности для часто встречающихся случаев реакции

$a \cdot \text{ок}_1 + b \cdot \text{вос}_2 \rightleftharpoons a \cdot \text{вос}_1 + b \cdot \text{ок}_2$
можно пользоваться формулой

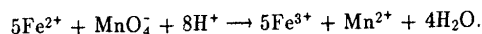
$$E_{\text{т.экв}} = \frac{bE_{\text{ок}}^0 + aE_{\text{вос}}^0}{a + b}.$$

Изменение потенциала инертного электрода в процессе титрования 0,1 М раствора FeSO_4 0,1 н. раствором дихромата калия можно проследить по данным, приведенным ниже:

Номер точки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^*$	10	50	90	99	99,9	100	100,1	101	110
E , В	0,715	0,770	0,825	0,886	0,944	1,165	1,300	1,310	1,320

* Добавлено в % от эквивалентного количества.

Пример 7.30. Вычислить потенциал в точке эквивалентности при титровании раствора FeSO_4 раствором KMnO_4 .
Решение. Записывают для данного титрования уравнение реакции:



Потенциал в точке эквивалентности

$$E_{\text{т.экв}} = \frac{5 \cdot 1,51 + 0,77}{5 + 1} = 1,387 \text{ В},$$

где 1,51 — стандартный потенциал пары окислителя, В; 0,77 — стандартный потенциал пары восстановителя, В.

Расчет кривой титрования в методе окисления—восстановления позволяет оценить возможность использования тех или иных индикаторов подобно тому, как это делают в кислотно-основном методе. Для этого нужно вычислить величину скачка титрования.

Пример 7.31. Рассчитать скачок титрования при титровании раствора FeSO_4 раствором KMnO_4 при $\text{pH} = 0$ в точках, соответствующих недостатку и избытку последнего на 0,1% при 20°C.

Решение. Стандартные потенциалы пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ соответственно равны 0,77 и 1,51 В (см. Приложение II, табл. 2). До точки эквивалентности (недостаток 0,1% KMnO_4 в растворе находится 99,9% оттитрованного железа в виде Fe^{3+} и 0,1% не-оттитрованного Fe^{2+}).

$$E_1 = 0,77 + 0,058 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,058 \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,940 \text{ В}.$$

Для расчета потенциала после точки эквивалентности следует воспользоваться уравнением Нернста для пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Принимая во внимание, что $\text{pH} = 0$, т.е. $[\text{H}^+] = 1$ моль/дм³, находим:

$$E_2 = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{0,1}{100} = 1,470 \text{ В}.$$

Тогда скачок титрования $\Delta E = E_2 - E_1 = 1,470 - 0,940 = 0,530$ В.

7.2.2. Контрольные вопросы

1. В чем разница между стандартными и "реальными" окислительно-восстановительными потенциалами?
2. Какими основными свойствами должно обладать органическое соединение, используемое в качестве визуального редокс-индикатора?
3. Перечислите возможные погрешности при окислительно-восстановительном титровании.
4. Чем отличается окисление перманганатом в кислой среде от этой реакции в щелочной среде?
5. Почему оксалат натрия является более удобным веществом для установления титра KMnO_4 , чем щавелевая кислота?
6. Почему при титровании щавелевой кислоты (или оксалата) первые капли обесцвечиваются медленно? Как можно ускорить этот процесс?
7. Чем отличаются реакции окисления—восстановления от реакций обмена?
8. Что такое окисление?
9. Что такое восстановление?
10. В чем разница между сильным и слабым окислителем?
11. В чем разница между сильным и слабым восстановителем?
12. При каких условиях (температура, кислотность и др.) выполняют иодометрические определения?
13. Почему иодометрические определения нельзя проводить в среде с $\text{pH} > 8$ и $\text{pH} \leq 0$?
14. На чем основано иодометрическое определение окислителей, восстановителей, кислот?
15. Перечислите, какие способы фиксирования точки эквивалентности используют в методах окисления—восстановления.
16. Какие индикаторы применяют в окислительно-восстановительных методах анализа?

7.2.3. Задачи для самостоятельного решения

Вычисление молярной массы эквивалента

91. Вычислите массу моля эквивалентов вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, и определите, сколько ммоль содержится в 100 мг веществ:

- 1) $\text{FeSO}_4 (\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+})$;
- 2) $\text{HNO}_3 (\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO})$;

- 3) $\text{HNO}_3(\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NO}_2)$;
- 4) H_2O_2 (в реакции с KI);
- 5) KMnO_4 (в кислой среде);
- 6) KMnO_4 (в щелочной среде);
- 7) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в кислой среде);
- 8) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-})$;
- 9) CuCl_2 (при иодометрическом определении);
- 10) As_2O_3 (при иодометрическом определении);
- 11) Na_3AsO_4 (при иодометрическом определении);
- 12) $\text{I}_2(\text{I}_2 \longrightarrow 2\text{IO}^-)$;
- 13) $\text{I}_2(\text{I}_2 \longrightarrow 2\text{I}^-)$;
- 14) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2\text{CO}_2\uparrow)$;
- 15) $\text{SO}_2(\text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^{2-})$;
- 16) $\text{V}_2\text{O}_5(\text{VO}_2^+ \longrightarrow \text{V}^{3+})$.

Вычисления при приготовлении рабочих растворов

92. Сколько нужно KMnO_4 (содержащего 96,27% чистого вещества), чтобы получить 12 дм³ раствора с $C(f_{\text{экв}} \text{KMnO}_4) = 0,1$ моль/дм³?
93. Сколько нужно KMnO_4 чистотой 98,27% для приготовления 1 дм³ раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,01000$ г/см³?
94. Сколько нужно KMnO_4 чистотой 96,51% для приготовления 16 дм³ раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{Ca}) = 0,01000$ г/см³?
95. Сколько нужно KMnO_4 чистотой 95,78%, чтобы получить 8 дм³ раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3) = 0,01000$ г/см³?
96. Сколько нужно KMnO_4 чистотой 89,93%, чтобы приготовить 8 дм³ раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{CaSO}_4) = 0,01000$ г/см³?
97. Сколько нужно 4,4%-ного раствора KMnO_4 , чтобы после разбавления до 4 дм³ получить $C(f_{\text{экв}} \text{KMnO}_4) = 0,01$ моль/дм³?
98. Сколько нужно прибавить воды к 14,25 см³ раствора KMnO_4 с поправочным коэффициентом $F = 1,039$, чтобы получить точно $C(f_{\text{экв}} \text{KMnO}_4) = 0,1000$ моль/дм³? Исходная концентрация $C(f_{\text{экв}} \text{KMnO}_4) = 0,1000$ моль/дм³.
99. Сколько нужно добавить воды к 5750 см³ раствора KMnO_4 с $T = 0,003328$ г/см³, чтобы получить точно $C(f_{\text{экв}} \text{KMnO}_4) = 0,1000$ моль/дм³?
100. Сколько нужно добавить раствора KMnO_4 с $W(\text{KMnO}_4) = 4,4\%$ к 4850 см³ $C(f_{\text{экв}} \text{KMnO}_4) = 0,1000$ моль/дм³ с поправочным коэффициентом $F = 0,9823$, чтобы получить точно $C(f_{\text{экв}} \text{KMnO}_4) = 0,1000$ моль/дм³?

101. Сколько нужно раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,002947$ г/см³, чтобы получить 1,5 дм³ точно $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01000$ моль/дм³?
102. Сколько нужно $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в граммах), чтобы получить 4 дм³ раствора с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,010000$ г/см³?
103. Сколько нужно $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 5 дм³ раствора с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01000$ г/см³?
104. Сколько нужно $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 12,5 дм³ с $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,2000$ моль/дм³?
105. Сколько нужно иода (в граммах), чтобы получить 16 дм³ раствора точно с $C(\text{I}_2) = 0,0500$ моль/дм³?
106. Сколько нужно иода, чтобы получить 2 дм³ раствора с $T(\text{I}_2/\text{S}) = 0,00100$ г/см³?

Расчет результатов титрования

107. Навеску магнетита 1 г, содержащего 72,36% железа, растворили в кислоте. До какого объема нужно разбавить полученный раствор, чтобы на титрование ионов железа, восстановленных до Fe^{2+} , в 25 см³ этого раствора затрачивалось не более 15 см³ KMnO_4 с $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,0835$ моль/дм³?
108. Навеску минерала сидерита 0,9938 г растворили и довели в мерной колбе до 200 см³. На титрование ионов железа, восстановленных до Fe^{2+} , из 50 см³ этого раствора затрачивается 20,5 см³ раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,05851$ г/см³. Определить массовую долю железа.
109. Навеску гематита 0,5000 г, содержащего 69,96% железа, растворили в кислоте. Полученный раствор разбавили в мерной колбе до 250 см³. Какой объем KMnO_4 $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1215$ моль/дм³ требуется на титрование ионов железа, восстановленных до Fe^{2+} , в 100 см³ этого раствора?
110. Сколько процентов железа(II) содержится в гематите, если на титрование 50 см³ раствора, полученного из навески 1,0000 г, растворенной в кислоте и разбавленной в мерной колбе вместимостью 250 см³, затрачено 20,50 см³ раствора перманганата калия: $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1217$ моль/дм³?
111. Сколько процентов железа содержится в 2,00 г сидерита, если после растворения в кислоте раствор разбавили в мерной колбе до 200 см³, а на титрование железа(II) из 50 см³ этого раствора затратили 22,5 см³ раствора KMnO_4 с $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1$ моль/дм³; $F = 1,922$?
112. Навеска образца щавелевой кислоты 2,000 г растворена в 300 см³ раствора. На титрование 25 см³ этого раствора затрачено 24,50 см³ раствора перманганата калия; $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1064$ моль/дм³. Сколько процентов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержится в образце?
113. Сколько процентов нитрита натрия содержит технический образец, если после растворения 1,3074 г этого образца в 500 см³ на титрование 25 см³ раствора перманганата калия с $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1$ моль/дм³ и $F = 0,9815$ затрачивается 35,11 см³ этого раствора?
114. Из 3,000 г пергидроля приготовили 500 см³ раствора; на титрование 25 см³ этого раствора расходуется 40, 50 см³ перманга-

ната калия $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$. Определить массовую долю H_2O_2 .

115. Какой объем раствора KMnO_4 с $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1525 \text{ моль/дм}^3$ потребуется для титрования Fe^{2+} из навески $5,025 \text{ г}$ сплава, содержащего 5% железа?

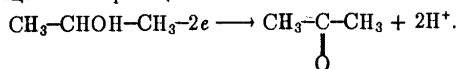
116. Сколько процентов FeC_2O_4 содержит образец, если навеска его равна $0,2596 \text{ г}$ и на окисление его затрачивается $44,77 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 , для которого $F = 1,156$, $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$?

117. Сколько процентов сурьмы содержит сплав, если навеска его $1,0000 \text{ г}$ после растворения оттитрована $42,50 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Sb}) = 0,006124 \text{ г/см}^3$?

118. Сколько процентов Fe_2O_3 содержит образец, если его навеска $0,1700 \text{ г}$ после растворения и восстановления железа оттитрована $38,4 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,0001100 \text{ г/см}^3$?

119. До какого объема нужно довести раствор $1,6 \text{ г}$ технического образца сульфата натрия, содержащего 40,3% Na_2SO_3 , чтобы на титрование 20 см^3 этого раствора затрачивалось не более $10,00 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 с $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$?

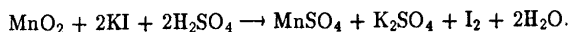
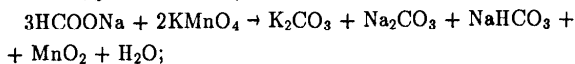
120. Для определения массовой доли изопропанола в техническом продукте навеску его $1,50 \text{ г}$ обработали 50 см^3 1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в растворе H_2SO_4 в течение 30 минут. Затем объем раствора довели до 500 см^3 , отобрали $25,00 \text{ см}^3$ и определили в нем иодометрически избыток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: прибавили KI , выдержали 10 мин, выделившийся иод оттитровали $0,1000 \text{ М}$ раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала. На титрование израсходовано $12,45 \text{ см}^3$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При взаимодействии изопропанола с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ спирт окисляется до ацетона по реакции:



Определить массовую долю изопропанола и дать заключение, соответствует ли ГОСТу этот продукт, если по ГОСТ содержание спирта должно быть не менее 99,0%.

121. Для определения примеси этанола в эфире его отогнали из навески эфира $3,500 \text{ г}$. Полученный дистиллят обработали $10,00 \text{ см}^3$ 0,2000 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в сернокислой среде при нагревании. После охлаждения и разбавления водой к раствору добавили 5 см^3 10%-ного раствора KI , выделившийся иод оттитровали $0,1 \text{ М}$ раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; на титрование затрачено $14,85 \text{ см}^3$. Определить массовую долю этанола. При взаимодействии этанола с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ он окисляется до уксусной кислоты.

122. Синтетическая уксусная кислота в виде примеси может содержать до 0,4% муравьиной кислоты, определяемой иодометрически по следующей схеме (в слабощелочной среде):

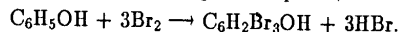


Выделившийся иод титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала. Для анализа отбирают 50 см^3 99%-ной уксусной кислоты ($\rho = 1,055$), отгоняют из нее ацетальдегид, остаток разбавляют в мерной колбе вместимостью 500 см^3 . К 100 см^3 приготовленного раствора прибавляют 50 см^3 0,1 н. раствора KMnO_4 , выдерживают смесь в темном месте 30 мин. Затем добавляют $0,5 \text{ г KI}$, 50 см^3 H_2SO_4 (1 : 1). На титрование выделившегося иода израсходовано $22,85 \text{ см}^3$ 0,1020 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Дать заключение, соответствует ли данный образец техническим условиям на уксусную кислоту.

123. Навеску триоксида хрома $0,0921 \text{ г}$ растворили, обработали KI и выделившийся I_2 оттитровали $23,75 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01354 \text{ г/см}^3$. Определить в процентах содержание CrO_3 в образце.

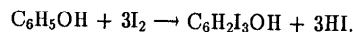
124. Для анализа стали на содержание хрома навеску $1,017 \text{ г}$ растворили и окислили. На восстановление получившейся хромовой кислоты взяли $40,00 \text{ см}^3$ раствора соли Мора. На титрование избытка восстановителя израсходовали $5,02 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,02394 \text{ моль/дм}^3$. $10,00 \text{ см}^3$ раствора соли Мора эквивалентны $9,63 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 . Определить массовую долю хрома в образце.

125. Для определения массовой доли основного вещества в техническом феноле навеску $1,0040 \text{ г}$ растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см^3 , доводят до метки водой, тщательно перемешивают; $10,00 \text{ см}^3$ пробы переносят в конус с притертой пробкой, прибавляют 5 см^3 концентрированной HCl , $50,00 \text{ см}^3$ 0,1054 н. бромид-броматной смеси, выдерживают, периодически перемешивая в течение 15 мин, для полного завершения реакции:



Далее прибавляют 2 г KI , выдерживают еще 5 мин и выделившийся иод титруют $0,1000 \text{ М}$ раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. На титрование иода затрачено $40,57 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить массовую долю фенола в техническом продукте.

126. Навеску фенола $2,456 \text{ г}$ растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см^3 , прибавляют 10 см^3 10%-ного раствора NaOH , доводят до метки водой, тщательно перемешивают. Отбирают 10 см^3 анализируемого раствора в конус с притертой пробкой, прибавляют еще 2 см^3 10%-ного NaOH , нагревают при 50°C , вводят $45,00 \text{ см}^3$ 0,1000 н. раствора иода и выдерживают при 60°C до полного завершения реакции:

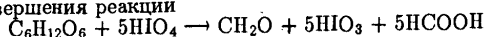


Реакционную смесь затем подкисляют 5%-ной HCl и непрореагировавший иод титруют $17,65 \text{ см}^3$ 0,09906 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить массовую долю фенола в образце.

127. Для определения иодного числа, показывающего, сколько миллиграммов иода присоединяется к 1 г масла, навеску подсолнечного масла $0,1335 \text{ г}$ растворили в спирте и смешали с $25,00 \text{ см}^3$ рабочего раствора иода. На титрование остатка иода израсходовали $7,30 \text{ см}^3$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$. $25,00 \text{ см}^3$ раствора

иода реагируют с 20,90 см³ раствора тиосульфата. Вычислить иодное число образца.

128. Для определения содержания глюкозы в препарате к навеске 10,05 мг добавили избыток раствора иодной кислоты и после завершения реакции



раствор нейтрализовали NaHCO₃, добавили избыток Na₃AsO₃. После завершения реакции

$HIO_4 + Na_3AsO_3 + NaHCO_3 \rightarrow NaIO_3 + Na_3AsO_4 + CO_2 + H_2O$ на титрование остатка арсенита затратили 9,64 см³ раствора иода с $C(1/2 I_2) = 0,0510$ моль/дм³. Для определения количества добавленных HIO₄ и Na₃AsO₃ провели холостой опыт с такими же объемами растворов, но без образца препарата. При этом затрачено 2,12 см³ того же раствора иода. Вычислить массовую долю глюкозы в препарате.

Вычисление потенциалов окислительно-восстановительных пар

129. Вычислить значение потенциала для редокс-пар:

1) MnO_4^-/Mn^{2+} в растворе, содержащем 10 см³ KMnO₄ с $C(1/5 KMnO_4) = 0,1$ моль/дм³ и 15 см³ MnSO₄; $T(MnSO_4/Mn) = 0,0011$ г/см³; $C(H^+) = 0,1$ моль/дм³;

2) Cu^{2+}/Cu^+ в растворе, содержащем равные объемы CuSO₄ и KI, концентрации которых равны;

3) $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ в растворе, 100 см³ которого содержат 1,58 г CrCl₃ и 2,94 г K₂Cr₂O₇; pH = 0;

4) Fe^{3+}/Fe^{2+} в растворе, приготовленном сливанием равных объемов 0,01 M FeSO₄ и 0,05 M раствора Fe₂(SO₄)₃;

5) Ag^+/Ag в насыщенном растворе AgCl;

6) Fe^{3+}/Fe^{2+} в растворе, содержащем 0,1 моль/дм³ FeCl₃; 0,01 моль/дм³ FeCl₂ и 1 моль/дм³ KSCN;

7) AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} в растворе, содержащем 18 см³ 0,05 M Na₃AsO₄ и 20 см³ 0,05 M Na₃AsO₃ при pH = 8.

130. Вычислить значение потенциала редокс-пары Fe^{3+}/Fe^{2+} при $C(Fe^{3+}) = C(Fe^{2+}) = 10^{-3}$ моль/дм³ и $C(NaF) = 1$ моль/дм³.

131. Чему равен потенциал редокс-пары Ag^+/Ag в растворе, полученном смешением 10 см³ 0,01 M раствора AgNO₃ и 20 см³ раствора 0,01 M HI?

132. Вычислить значение потенциала редокс-пары Ce^{4+}/Ce^{3+} при $C[Ce_2(SO_4)_3] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, $C[Ce_2(SO_4)_3] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

133. Вычислить значение потенциала редокс-пары $Hg_2^{2+}/2Hg$ в насыщенном растворе Hg₂Cl₂.

134. На сколько милливольт изменится потенциал редокс-пары MnO_4^-/Mn^{2+} в растворе с $C(MnO_4^-) = 0,01$ моль/дм³, $C(Mn^{2+}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и pH = 0, если pH раствора довести до 6?

135. Вычислить значение потенциала редокс-пары Ag^+/Ag в растворе, полученном введением 0,01223 г AgNO₃ марки "хч" в 25 см³ 0,01 M раствора KCl.

136. Вычислить потенциал редокс-пары Co^{3+}/Co^{2+} в растворе с $C(Co^{3+}) = 0,1$; $C(Co^{2+}) = 0,02$ моль/дм³.

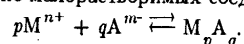
137. Вычислить потенциал редокс-пары $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ в растворе $Fe(CN)_6^{4-}$, на 70% превратившемся в $Fe(CN)_6^{3-}$.

138. Чему равен потенциал редокс-пары H_2O_2/H_2O в растворе с pH = 2? Концентрация H₂O₂ равна 3%; $\rho = 1$ г/см³.

139. Как изменится потенциал редокс-пары H_2O_2/H_2O (см. условие предыдущей задачи), если раствор разбавить в 10 раз?

7.3. Титрование по методу осаждения

В титриметрических определениях по методу осаждения используется образование малорастворимых соединений



Концентрации растворов, содержание в них определяемого вещества рассчитывают так же, как и в других титриметрических методах. В процессе титрования меняется концентрация катионов M^{n+} и анионов A^{m-} . Кривая титрования в данном случае выражает зависимость pM и pA, где $pM = -\lg[M^{n+}]$ и $pA = -\lg[A^{m-}]$, от концентрации прибавленного реагента. При титровании соли M^{n+} до точки эквивалентности концентрация M^{n+} равна концентрации неоттитрованной соли. Концентрация A^{m-} определяется из уравнения для произведения растворимости ПР малорастворимого соединения M_pA_q :

$$[A^{m-}] = q \sqrt[q]{\frac{ПР}{[M^{n+}]^p}}$$

После точки эквивалентности концентрация ионов металла может быть рассчитана по формуле:

$$[M^{n+}] = p \sqrt[p]{\frac{ПР}{[A^{m-}]^q}}$$

Концентрация A^{m-} определяется избытком реагента. В точке эквивалентности концентрацию иона металла и аниона определяют из уравнения для произведения растворимости ПР данного труднорастворимого соединения.

7.3.1. Решение типовых задач

Пример 7.29. Найти pAg и pCl при титровании нитрата серебра хлоридом натрия в момент, когда к 25 см³ раствора $AgNO_3$; $C(AgNO_3) = 0,1$ моль/дм³ добавлен раствор $NaCl$ с $C(NaCl) = 0,1$ моль/дм³ в количестве 1) 24 см³; 2) 25 см³ и 3) 26 см³. $PP_{AgCl} = 1,11 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Вычислим концентрацию Ag^+ и Cl^- с учетом разбавления раствора:

$$\begin{aligned} 1) \quad C(Ag^+) &= \frac{25 \cdot 0,1}{25+24} = \frac{2,5}{49}; \quad C(Cl^-) = \frac{24 \cdot 0,1}{25+24} = \frac{2,4}{49} \text{ моль/дм}^3; \\ 2) \quad C(Ag^+) &= \frac{25 \cdot 0,1}{25+25} = \frac{2,5}{50}; \quad C(Cl^-) = \frac{25 \cdot 0,1}{25+25} = \frac{2,5}{50} \text{ моль/дм}^3; \\ 3) \quad C(Ag^+) &= \frac{25 \cdot 0,1}{25+26} = \frac{2,5}{51}; \quad C(Cl^-) = \frac{26 \cdot 0,1}{25+26} = \frac{2,6}{51} \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

В первом случае $AgNO_3$ оттитрован не полностью, так как $C(Cl^-) < C(Ag^+)$

$$[Ag^+] = C(Ag^+) - C(Cl^-) = \frac{2,5 - 2,4}{49} = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pAg = -\lg 2,4 \cdot 10^{-3} = 2,69.$$

$$[Cl^-] = \frac{PP_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1,11 \cdot 10^{-10}}{2,04 \cdot 10^{-3}} = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pCl = -\lg 5,4 \cdot 10^{-8} = 7,26.$$

Во втором случае добавлено эквивалентное количество $NaCl$ поэтому:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{PP_{AgCl}} = \sqrt{1,11 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

$$pCl = pAg = -\lg 1,05 \cdot 10^{-5} = 4,98.$$

В третьем случае добавлен избыток $NaCl$.

$$NaCl(C(Cl^-) > C(Ag^+));$$

$$[Cl^-] = C(Cl^-) - C(Ag^+) = \frac{2,6 - 2,5}{51} = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

$$pCl = -\lg 1,96 \cdot 10^{-3} = 2,71.$$

$$pAg = -\lg PP_{AgCl} - pCl = -\lg 1,11 \cdot 10^{-10} - \lg 1,96 \cdot 10^{-3} = 9,95 - 2,71 = 7,24.$$

Пример 7.30. К анализируемому веществу, содержащему хлор, прибавили 30,00 см³ раствора $AgNO_3$ с $C(AgNO_3) = 0,1092$ моль/дм³, избыток которого оттитровали из микробюретки 0,60 см³

раствора NH_4CNS ; $C(NH_4CNS) = 0,1105$ моль/дм³. Навеска анализируемого вещества 0,2154 г. Определить массовую долю хлора в навеске.

Решение. Очевидно, что на титрование хлорид-ионов израсходовано $(30,00 \cdot 0,1092 - 0,60 \cdot 0,1105)$ ммоль $AgNO_3$, что составляет

$$(30,00 \cdot 0,1092 - 0,60 \cdot 0,1105) \cdot M(Cl^-) \text{ мг ионов } Cl^-.$$

Массовая доля хлорид-ионов в навеске равна:

$$W(Cl) = \frac{(30 \cdot 0,1092 - 0,60 \cdot 0,1105) \cdot 35,45}{1000 \cdot 0,2154} \cdot 100 = 52,82\%.$$

Пример 7.31. Определить массовую долю серебра в сплаве, если после растворения его навески массой 0,5000 г в азотной кислоте на титрование полученного раствора израсходовано 24,90 см³ раствора NH_4CNS с $C(NH_4CNS) = 0,1600$ моль/дм³.

Решение. $n(Ag) = 24,90 \cdot 0,1600$ ммоль; $m(Ag) = M(Ag) \cdot 24,90 \cdot 0,1600$ мг.

Массовая доля серебра в сплаве равна:

$$W(Ag) = \frac{24,90 \cdot 0,1600 \cdot 107,87}{1000 \cdot 0,5000} \cdot 100 = 85,95\%.$$

7.3.2. Контрольные вопросы

Для подготовки к ответам рекомендуем воспользоваться соответствующей литературой.

1. При каких условиях та или иная реакция осаждения может быть использована в титриметрическом анализе?

2. Привести примеры методов определения, основанных на образовании малорастворимого соединения.

3. Образование каких осадков: $AgCl$, $Fe(OH)_3$, $CaSO_4$, $PbCl_2$, $AgBr$, $Al(OH)_3$ — используется при титровании по методу осаждения?

4. На раствор, содержащий ионы Cl^- и I^- , действуют раствором нитрата серебра. Какая из солей, $AgCl$ ($PP \approx 10^{-10}$) или AgI ($PP \approx 10^{-16}$), будет осаждаться в первую очередь?

5. Как зависит величина скачка на кривой титрования в методе осаждения от температуры, произведения растворимости, ионной силы раствора, концентрации растворов?

6. Какие способы фиксирования точки эквивалентности применяются при argentометрическом определении галогенидов?

7. В чем сущность безындикаторного метода титрования хлоридов раствором $AgNO_3$?

8. В чем сущность титрования до "точки просветления"? Для определения каких ионов этот метод применим на практике?

9. В чем сущность определения галогенидов по методу: а) Мора; б) Фаянса; в) Фольгарда? Назвать рабочие растворы, индикаторы. Записать основные уравнения реакций.

10. Как определяют концентрации ионов Ag^+ и Cl^- роданометрическим методом? Записать соответствующие расчетные формулы.

11. На чем основано действие адсорбционных индикаторов? Приведите примеры.

12. В чем сущность меркурометрического определения хлоридов? Назвать рабочие растворы, индикаторы. Записать основное уравнение реакции.

13. Как приготовить рабочий раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и установить его концентрацию. Каковы условия хранения этого раствора?

14. При титровании какого раствора скачок титрования будет наибольшим, если раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ титруют растворы: а) 0,01 М NaCl; 0,1 М NaCl; 1 М NaCl; б) 0,1 М растворы NaBr и NaI?

15. Какие вещества можно определить методом меркурометрии и аргентометрии.

16. Сравнить достоинства и недостатки методов меркурометрии и аргентометрии.

17. Укажите причины индикаторных погрешностей при титровании по методу: а) Мора, б) Фольгарда.

7.9.9. Задачи для самостоятельного решения

140. Сколько миллиграммов KCN находится в растворе, на титрование которого до появления исчезающей мути требуется 26,05 см³ раствора AgNO_3 ; $C(\text{AgNO}_3) = 0,1015$ моль/дм³.

141. Определить массовую долю серебра в сплаве, если после растворения навески массой 0,3000 г в азотной кислоте на титрование полученного раствора израсходовано 23,80 см³ раствора NH_4CNS ; $C(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0,1000$ моль/дм³.

142. Сколько граммов KCl содержится в 250 см³ раствора, если на титрование 25,00 см³ его затрачено 34,00 см³ раствора AgNO_3 с $C(\text{AgNO}_3) = 0,1050$ моль/дм³?

143. На титрование 20,00 см³ раствора NaCl израсходовано 19,64 см³ AgNO_3 ; $C(\text{NaCl}) = 0,05$ моль/дм³ ($K = 0,9640$). Определить молярную концентрацию и титр раствора AgNO_3 .

144. При анализе серебряного сплава с массовой долей серебра 50,00% взяли навеску с массой 0,8000 г. Вычислить молярную концентрацию раствора KCNS при условии, что на титрование должно быть израсходовано не более 25,00 см³ этого раствора.

145. Рассчитать молярную концентрацию эквивалентов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, если на титрование навески NaCl массой 0,0400 г израсходовано 25,00 см³ этого раствора.

146. Сколько граммов $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ требуется для приготовления 500 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалентов $C(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 0,025$ моль/дм³?

147. Определить массу навески KCl для приготовления 500 см³ раствора с молярной концентрацией $C(\text{KCl}) = 0,05$ моль/дм³.

148. Сколько граммов KCl содержится в 500 см³ раствора, если на титрование 25,00 см³ его израсходовано 22 см³ раствора AgNO_3 ; $C(\text{AgNO}_3) = 0,1000$ моль/дм³?

149. В мерную колбу вместимостью 500 см³ поместили 25,00 см³ разбавленной хлороводородной кислоты и довели до метки дистиллированной водой. На титрование 20 см³ этого раствора израсхо-

вано 21,85 см³ раствора AgNO_3 ; $C(\text{AgNO}_3) = 0,1003$ моль/дм³. Сколько граммов HCl содержится в 1 дм³ исследуемой кислоты?

150. Рассчитать навеску поваренной соли NaCl с массовой долей 40%, которая необходима для приготовления 1000 см³ раствора с концентрацией $C(\text{NaCl}) = 0,1000$ моль/дм³.

151. Для полного осаждения ионов Cl^- из навески образца поваренной соли массой 0,6325 г потребовалось 15,00 см³ раствора AgNO_3 ; $C(\text{AgNO}_3) = 1$ моль/дм³. При этом образовалось 1,7881 г AgCl. Рассчитать массовую долю хлора в процентах.

152. Рассчитать массу навески бромида калия, чтобы на титрование ее было затрачено не более 25,00 см³ раствора AgNO_3 ; $C(\text{AgNO}_3) = 0,05$ моль/дм³ ($K = 1,080$).

153. К 20 см³ арсенита натрия с концентрацией $C(\text{Na}_3\text{AsO}_3) = 0,08$ моль/дм³ прилили 80,0 см³ раствора нитрата серебра; $C(\text{AgNO}_3) = 0,12$ моль/дм³. Сколько миллиграммов мышьяка могло остаться в 100 см³ раствора после наступления равновесия? $\text{IP}_{\text{Ag}_3\text{AsO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-19}$.

154. Определить массу навески сплава, содержащего 75% серебра, чтобы на титрование ее было израсходовано не более 20 см³ раствора роданида аммония NH_4CNS , $C(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0,1$ моль/дм³ ($K = 1,080$).

155. Навеска химически чистого KCl с массой 1,2000 г растворена в мерной колбе вместимостью 250 см³. На титрование 25 см³ этого раствора расходуется 19,50 см³ раствора нитрата серебра. Определить молярную концентрацию и титр раствора AgNO_3 .

156. Рассчитать массу навески NaCl в граммах, которую следует растворить в мерной колбе вместимостью 250 см³, чтобы на титрование 25,00 см³ этого раствора было израсходовано 20,00 см³ раствора AgNO_3 с $C(\text{AgNO}_3) = 0,1020$ моль/дм³.

157. Чему равен титр раствора нитрата серебра, если на титрование 36,48 см³ затрачено 25,63 см³ раствора хлорида натрия, содержащего 58 г NaCl в 500 см³ раствора?

158. На титрование 20,00 см³ раствора NaCl израсходовано 25,00 см³ раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; $T(\text{NaCl}/\text{Cl}) = 0,00189$ г/см³. Определить нормальность раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, его титр и поправочный коэффициент F.

159. Рассчитать молярную концентрацию раствора NaCl, 25,00 см³ которого оттитровали 16,25 см³ раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с $C(1/2 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,0985$ моль/дм³.

160. Навеску KCNS массой 4,856 г растворили в мерной колбе вместимостью 500 см³. На титрование 25,00 см³ этого раствора израсходовано 24,95 см³ раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Определить нормальность, поправочный коэффициент и титр раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

161. Сколько надо взять нитрата серебра для приготовления 5 дм³ раствора, чтобы 1 см³ полученного раствора соответствовал 0,010 г NaCl?

162. Сколько нужно взять нитрата серебра для приготовления 3 дм³ раствора, чтобы 1 см³ его соответствовал 0,010 г хлорид-иона?

163. К 16,59 см³ раствора соли бария прибавлен избыток сер-

ной кислоты. Получено 0,2436 г BaSO₄. Определить титр раствора бария.

164. Взяли навеску сплава массой 0,8540 г. После его растворения объем раствора довели до 250 см³. На титрование 50,0 см³ этого раствора было израсходовано 25,20 см³ 0,05 М раствора NH₄CNS. Определить массовую долю серебра в сплаве.

165. Рассчитать титр раствора AgNO₃ по серебру; хлору; по NaCl; C(AgNO₃) = 0,1002 моль/дм³.

166. На раствор, содержащий хлорид- и иодид-ионы, действуют раствором нитрата серебра. Какая из солей — AgCl или AgI — будет осаждаться в первую очередь? $PP_{AgCl} = 10^{-10}$; $PP_{AgI} = 10^{-16}$; $C(I^-) = 0,001$ моль/дм³; $C(Cl^-) = 0,5$ моль/дм³.

167. Рассчитать показатель концентрации ионов хлора (pCl) для точки эквивалентности при титровании NaCl раствором AgNO₃.

168. Построить кривую титрования раствора нитрата серебра с C(AgNO₃) = 0,1 моль/дм³ раствором NH₄CNS; C(NH₄CNS) = 0,1 моль/дм³.

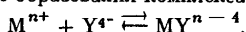
169. Построить кривую титрования раствора бромид натрия с C(NaBr) = 0,05 моль/дм³ раствором AgNO₃; C(AgNO₃) = 0,05 моль/дм³.

170. Построить кривую титрования раствора иодида калия с C(KI) = 0,05 моль/дм³ раствором AgNO₃; C(AgNO₃) = 0,05 моль/дм³.

7.4. Комплексонометрическое титрование

В комплексонометрии в качестве титрующего реагента — комплексона — чаще всего используют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты Na₂H₂C₁₀H₁₂O₈N₂ · 2H₂O, $M = 322,3$ г/моль (комплексон III, трилон Б, ЭДТА, условное обозначение Na₂H₂Y · 2H₂O), образующую с металлами прочные, растворимые в воде комплексные соединения строго определенного состава с постоянным соотношением $M^{n+} : Y^{4-} = 1 : 1$.

Общее уравнение образования комплекса:



Прочность образуемых комплексов металлов характеризуется величиной концентрационной константы устойчивости:

$$K_{MY} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

Основным фактором, влияющим на комплексобразование, является кислотность раствора. При установившемся равновесии в растворе присутствуют как частицы полностью диссоциировавшего комплексона, так и все другие продукты протонизации аниона ЭДТА: H₆Y²⁺, H₅Y⁺, H₄Y, H₃Y⁻, H₂Y²⁻, HY³⁻, Y⁴⁻. При концентрации ЭДТА, равной C(ЭДТА), равновесная концентрация Y⁴⁻ опре-

деляется из уравнения:

$$C(\text{ЭДТА}) = \alpha_H[Y^{4-}],$$

где α_H — коэффициент распределения при концентрации ионов водорода [H⁺].

$$\alpha_H = 1 + [H^+] \cdot K_{HY} + [H^+]^2 \cdot K_{HY} \cdot K_{H_2Y} + [H^+]^3 \cdot K_{HY} \cdot K_{H_2Y} \cdot K_{H_3Y} + \dots = 1 + \sum_{j=1}^6 [H^+]^j \cdot K_{H_jY}$$

Соотношение концентраций этих частиц определяется ступенчатыми константами их диссоциации и зависит от pH раствора. Значения концентрационных констант устойчивости приведены в Приложении II (табл. 3).

Для учета влияния протонизации ЭДТА и правильного определения устойчивости комплексов используют так называемую эффективную константу устойчивости:

$$K_{MY}^{\Phi} = K_{MY} / \alpha_H$$

Логарифмируя это уравнение, получают показатель эффективной константы

$$\lg K_{MY}^{\Phi} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_H$$

Чтобы при титровании 0,01 М раствора соли металла ошибка титрования не превышала 0,1%, должно соблюдаться условие: $\lg K_{MY}^{\Phi} \geq 7$.

Кривые комплексонометрического титрования выражают зависимость величины $pM = -\lg[M^{n+}]$ от количества добавленного комплексона. Чем больше значение $\lg K_{MY}^{\Phi}$ эффективной, тем более резко изменяется величина pM вблизи эквивалентной точки и тем шире скачок на кривой титрования.

Равновесная концентрация $[M^{n+}]$ при комплексонометрическом титровании до точки эквивалентности будет практически равна концентрации неоттитрованного катиона металла, т.е. не связанного с ЭДТА:

$$[M^{n+}] = \frac{C^0(M) \cdot V(M) - C^0(Y) \cdot V(Y)}{V(M) + V(Y)},$$

где $C^0(M)$ и $C^0(Y)$ — начальные молярные концентрации соли металла и комплексона; $V(M)$ — начальный объем титруемого раствора; $V(Y)$ — объем добавленного раствора комплексона при титровании.

В точке эквивалентности равновесная концентрация $[M^{n+}]$ равна равновесной концентрации аниона ЭДТА, если предположить, что при диссоциации комплексоната металла концентрациями

других форм можно пренебречь, т.е. $[M^{n+}] \approx C(Y)$ и $[MY^{n-4}] \approx C^0(M)$; отсюда

$$[M^{n+}] = C(Y) = \sqrt{C^0(M)/K_{MY}^{\Phi}},$$

$$pM = -\lg[M^{n+}] = 1/2(\lg K_{MY}^{\Phi} - \lg C^0(M)).$$

После точки эквивалентности расчет концентрации частиц проводят по уравнению:

$$[M^{n+}] \sim C(M) = \frac{C^0(M)}{K_{MY}^{\Phi} \cdot C'(Y)},$$

где

$$C'(Y) = \frac{C^0(Y) \cdot V(Y) - C^0(M) \cdot V(M)}{V(M) + V(Y)}.$$

Прологарифмируя, получаем

$$pM = -\lg[M^{n+}] = -\lg C^0(M) + \lg K_{MY}^{\Phi} + \lg C'(Y).$$

Результаты комплексонометрических титрований рассчитывают, исходя из следующих соображений: если $C(Y)$ и $V(Y)$ — соответственно молярная концентрация (ммоль/см³) и объем раствора комплексона (см³); m — масса определяемого вещества; $M(X)$ — молярная масса определяемого вещества; a — навеска образца (г), то

$$m = \frac{C(Y) \cdot V(Y) \cdot M(X)}{1000} (г),$$

а массовая доля вещества X в навеске:

$$W(X) = \frac{m \cdot 100}{a} (\%).$$

При обратном титровании

$$W(X) = \frac{(C(Y) \cdot V(Y) - C'(Y) \cdot V') \cdot M(X) \cdot 100}{a \cdot 1000},$$

где C' и V' — соответственно молярная концентрация и объем стандартного раствора соли металла (см³), которым оттитровывают избыток комплексона.

7.4.1. Решение типовых задач

Пример 7.32. Рассчитать эффективную константу устойчивости для комплекса CaY^{2-} при $pH = 7$ и $pH = 10$. Сделать вывод о возможности комплексонометрического определения кальция.

Решение. Из таблиц находят $\lg K_{CaY}^{\Phi}$ (он равен 10,7) и значения коэффициента α_n : при $pH = 7$ $\lg \alpha_n = 3,3$; при $pH = 10$ $\lg \alpha_n = 0,45$.

Рассчитывают показатели эффективных констант

$$\lg K_{CaY}^{\Phi} = 10,7 - 3,3 = 7,4 \text{ при } pH = 7;$$

$$\lg K_{CaY}^{\Phi} = 10,7 - 0,45 = 10,25 \text{ при } pH = 10.$$

Следовательно, титрование кальция можно проводить при $pH = 7$ и 10 .

Пример 7.33. Вычислить эффективную константу устойчивости комплексоната PbY^{2-} при титровании свинца в 0,1 М ацетатном буферном растворе; $pH = 5$.

Решение. $\lg K_{PbY}^{\Phi} = 18$, при $pH = 5$ значение $\lg \alpha_n = 6,5$;

$$\lg K_{PbY}^{\Phi} = 18 - 6,5 = 11,5; K_{PbY}^{\Phi} = 10^{11,5}.$$

Пример 7.34. Рассчитать скачок на кривой титрования и найти величину pCa в точке эквивалентности при титровании 50,0 см³ 0,01 М $CaCl_2$ 0,01 М раствором ЭДТА в буферном растворе с $pH = 10$; $\lg K_{CaY}^{\Phi} = 10,7$; $\lg \alpha_n = 0,45$.

Решение. Вычисляем $K_{CaY}^{\Phi} \cdot \lg K_{CaY}^{\Phi} = 10,7 - 0,45 = 10,25$. В начале скачка титрования, когда добавлено 99,9% раствора титранта, т.е.

$$V(Y) = 50 \cdot 0,999 = 49,95 \text{ см}^3,$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{0,01 \cdot 50 - 0,02 \cdot 49,95}{50 + 49,95} = 5 \cdot 10^{-6}; pCa = 5,3.$$

В точке эквивалентности добавлено 100% комплексона:

$$pCa = 1/2 \cdot (2 + 10,25) = 6,12.$$

В конце скачка титрования, когда избыток комплексона будет 0,1%, т.е. $V(Y) = 50,0 \cdot 1,001 = 50,05 \text{ см}^3$,

$$C'(Y) = \frac{0,01 \cdot 50,05 - 0,01 \cdot 50,0}{50,0 + 50,05} = 5 \cdot 10^{-6}; pY = 5,3;$$

$$pCa = 2 + 10,25 - 5,3 = 2 + 10,25 - 5,3 = 6,95 \approx 7,0.$$

Следовательно, скачок титрования лежит в пределах от 5,3 до 7,0 единиц.

Пример 7.35. Определить массовую долю магния в алюминиевом сплаве, если после растворения 0,5000 г сплава и удаления мешающих элементов, объем раствора довели до 100 см³ и 20,00 см³ его оттитровали 12,06 см³ 0,01 М раствора ЭДТА.

Решение.

$$m(Mg) = \frac{M(Mg) \cdot C(Y) \cdot V(Y) \cdot 100}{1000 \cdot 20 \cdot 0,01 \cdot 0,5000} = \frac{12,06 \cdot 0,01 \cdot 24,3 \cdot 100}{1000 \cdot 20,0};$$

$$W(Mg) = \frac{12,06 \cdot 0,01 \cdot 24,3 \cdot 100 \cdot 100}{1000 \cdot 20,0 \cdot 0,5000} = 2,93\%.$$

Пример 7.36. Определить массу ртути в растворе, если после прибавления 25,00 см³ 0,01 М раствора ЭДТА избыток его оттитровывали 10,50 см³ 0,01 М MgSO₄.

Решение.

$$m(\text{Hg}) = \frac{(25,00 - 0,01 - 10,50 \cdot 0,01) \cdot 200,59}{1000} = 0,0291 \text{ г,}$$

где 200,59 г/моль — молярная масса ртути.

7.4.2. Контрольные вопросы

1. Назовите факторы, влияющие на величину скачка титрования.
 2. В чем сущность прямого, обратного и вытеснительного комплексонометрического титрования?
 3. Назовите способы обнаружения конечной точки титрования.
 4. Каким требованиям должны удовлетворять металлохромные индикаторы? Напишите равновесие в растворе металлохромного индикатора на примере эриохрома черного Т.
 5. Расскажите о применении универсальных и специфических металлохромных индикаторов.
 6. Какие требования предъявляются к реакциям комплексонометрического титрования?
 7. Приведите условия титрования Fe^{III} раствором ЭДТА с использованием в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты. Как объяснить изменение окраски титруемого раствора в конечной точке титрования?
 8. Какова стехиометрия комплексов металлов с ЭДТА?
 9. Напишите структурные формулы ЭДТА и комплексов ее с двух- и трехзарядными металлами.
 10. Расскажите о комплексонометрическом определении кальция и магния при совместном присутствии.
 11. Назовите условия титрования Al^{III} раствором ЭДТА.
 12. Как определить ион SO₄²⁻ с помощью ЭДТА?
 13. Условия титрования ионов кальция раствором ЭДТА.
 14. Назовите способы повышения селективности комплексонометрических титрований.
 15. Какие вещества используют в качестве стандартов для установления концентраций ЭДТА?
 16. Почему реакцию Al^{III} с ЭДТА проводят при нагревании?
 17. Назовите причины индикаторных погрешностей при комплексонометрических титрованиях.
 18. Объясните механизм блокирования металлохромных индикаторов.
 19. Как рассчитывают кривые титрования в комплексонометрии? Способы вычисления рМ до точки эквивалентности, в точке эквивалентности и после точки эквивалентности.
- При подготовке к ответам целесообразно использовать рекомендуемую литературу.

7.4.3. Задачи для самостоятельного решения

Приготовление рабочих растворов и определение их концентраций

171. Титр раствора ЭДТА по оксиду кальция равен 0,000560 г/см³. Рассчитать молярную концентрацию этого раствора.
172. Какую навеску динатриевой соли ЭДТА нужно взять для приготовления 200 см³ раствора с титром по стронцию, равным 0,00080 г/см³?
173. Какой массе магния соответствует 1 см³ 0,0500 М раствора ЭДТА?
174. Какой массе кобальта соответствует 1 см³ 0,02000 М раствора ЭДТА?
175. Какой массе свинца соответствует 1 см³ раствора 0,00200 М ЭДТА?
176. Раствор ЭДТА приготовили растворением 10,00 г чистой H₄Y (M = 292 г/моль) в небольшом объеме NaOH и разбавлением точно до 500 см³. Рассчитать для этого раствора: молярную концентрацию; титр по Ca²⁺, мг/см³; титр по MgCO₃, мг/см³.
177. Раствор ЭДТА приготовили растворением 4,45 г очищенного и высушенного Na₂H₂Y · 2H₂O в подходящем объеме воды и разбавлением точно до 1 дм³. Рассчитать молярную концентрацию полученного раствора, учитывая, что исходное вещество содержит 0,5% влаги.
178. Концентрация рабочего раствора ЭДТА была установлена по раствору, содержащему в 1 дм³ 25,00 г FeNH₄(SO₄)₂ · 12H₂O. На титрование 10,00 см³ этого раствора израсходовано 12,50 см³ раствора ЭДТА. Рассчитать: а) молярную концентрацию; б) титр по Fe₂O₃ и в) титр по CaO раствора ЭДТА.

Расчеты результатов прямого титрования

179. На титрование 40 см³ воды при определении общей жесткости потребовалось 5,10 см³ 0,0150 М раствора ЭДТА. Вычислить жесткость воды в мг/дм³ карбоната кальция.
180. Рассчитать концентрацию магния в воде (в ммоль/дм³), если при титровании 200 см³ воды ЭДТА при pH = 9,7 с хромогенным черным Т до синей окраски израсходовано 25,15 см³ 0,01512 М раствора.
181. Сколько граммов меди обнаружено в растворе, если на титрование этого раствора уходит 15,20 см³ 0,0300 М раствора ЭДТА в присутствии индикатора мурексида?
182. На титрование CaCl₂ при pH = 9,3 в присутствии эриохрома черного израсходовано 25,20 см³ 0,05 М раствора ЭДТА. Рассчитать массу кадмия в растворе.
183. На титрование при pH = 2 раствора нитрата тория в присутствии пирокатехинового фиолетового израсходовано 15,20 см³ 0,025 М раствора ЭДТА. Рассчитать массу тория в растворе.
184. Раствор CaCl₂, pH которого доведен до 12, оттитрован 20,50 см³ 0,045 М раствором ЭДТА в присутствии мурексида. Рассчитать массу кальция в растворе.

185. На титрование 150 см³ воды израсходовано 15,60 см³ 0,015 *M* раствора ЭДТА. Выразить жесткость воды в ммольях эквивалентов в граммах СаО на 1 дм³ воды.

Расчет результатов обратного титрования

186. Рассчитать массу Al в растворе по следующим данным: к раствору добавили 25,00 см³ 0,040 *M* раствора ЭДТА, избыток которого был оттитрован 5,00 см³ 0,035 *M* раствора ZnSO₄.

187. Исследуемый раствор NiCl₂ разбавлен до 250 см³. К 25,00 см³ этого раствора добавлено 15,00 см³ 0,015 *M* раствора ЭДТА, избыток которого оттитровали 5,60 см³ 0,015 *M* раствором сульфата магния.

Рассчитать массу никеля в исследуемом растворе.

Расчет массовой доли вещества

188. Навеску MgCl₂, равную 0,3100 г, растворили в мерной колбе вместимостью 250 см³. На титрование 25,00 см³ этого раствора израсходовали 10,35 см³ 0,0250 *M* раствора ЭДТА. Рассчитать в процентах массовую долю MgCl₂ в исследуемом образце соли.

189. Навеску Hg(NO₃)₂, равную 0,6865 г, растворили в 250 см³ воды. На титрование 25,00 см³ этого раствора в присутствии индикатора эриохрома черного Т израсходовано 8,50 см³ 0,022 *M* раствора ЭДТА. Рассчитать (в процентах) массовую долю Hg(NO₃)₂ в исследуемом образце соли.

190. Молибдат-ион осадили в виде СаМоО₄. В осадке оттитровали кальций 0,0450 *M* раствором ЭДТА (пошло 12,50 см³). Рассчитать массу МоО₄²⁻ в растворе.

Расчет условных констант образования комплексонатов.

Кривые титрования

191. Рассчитать условные константы устойчивости комплексов Mn²⁺ с ЭДТА при pH: а) 5,0; б) 7,0; в) 10,0.

192. Рассчитать условные константы устойчивости Sr²⁺ с ЭДТА при pH: а) 5,0; б) 8,0; в) 12,0.

193. Вычислить значение pFe при титровании 0,02 *M* раствора FeCl₃ раствором ЭДТА той же концентрации, если добавлено 99,0 и 99,9% ЭДТА от эквивалентного количества.

194. Вычислить значение pCa при титровании 0,002 *M* раствора СаСl₂ ЭДТА той же концентрации, если добавлено 75,0 и 95,0% ЭДТА от эквивалентного количества.

195. Вычислить значение pNi при титровании 10⁻³ *M* раствора NiCl₂ раствором ЭДТА той же концентрации, когда в систему добавлено 101,0 и 110% ЭДТА от эквивалентного количества, а титрование проводили в присутствии аммиачного буфера при pH = 10; lg α_{H+} = 0,45; pK_{NiY} = 10^{18,6}.

196. Вычислить значение pZn при титровании 0,002 *M* раствора ZnCl₂ ЭДТА той же концентрации, если добавлено 90% ЭДТА от эквивалентного количества.

197. Вычислить значение pZn при титровании 0,02 *M* раствора ZnSO₄ раствором ЭДТА той же концентрации, если в систему добавлено 100,1% ЭДТА от эквивалентного количества, а титрование проводили в присутствии аммиачного буфера при pH = 10; K_{ZnY} = 10^{16,5}; lg α_{H+} = 0,45.

198. Вычислить значение pSr в точке эквивалентности при титровании 0,001 *M* раствора SrCl₂ раствором ЭДТА той же концентрации, если константа устойчивости комплексоната стронция равна 10^{8,63}, pH = 10; lg α_{H+} = 0,45.

199. Построить кривую титрования 50,00 см³ 0,01000 *M* раствора 0,02000 *M* раствором ЭДТА в буферном растворе с pH = 11. Рассчитайте pSr после добавления: 0,00; 10,00; 24,00; 24,90; 25,00; 25,10; 26,00; 30,00 см³ титранта.

200. Построить кривую титрования 50,00 см³ 0,0150 *M* раствора FeSO₄ 0,0300 *M* раствором ЭДТА в буферном растворе с pH = 7,0. Рассчитайте pFe после добавления: 0,00; 10,00; 24,00; 22,00; 25,00; 25,10; 26,00; 30,00 см³ титранта.

Глава 8

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

8.1. Электрогравиметрия

Электрогравиметрия — метод анализа, основанный на электролизе постоянным электрическим током при определенной разности анодного (E_a) и катодного (E_k) потенциалов. По закону

Фарадея масса вещества, выделяющегося при электролизе, пропорциональна силе тока, времени и химическому эквиваленту вещества.

Для выделения одного моля эквивалента вещества требуется около 96500 кулонов электричества. Один кулон (1 Кл) — количество электричества, прошедшее через проводник в течение 1 с при силе тока в 1 А. Если время электролиза выражать в часах, то 96500 К равны:

$$96500/3600 = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}.$$

Количество вещества, выделяемое одним кулоном электричества, называют электрохимическим эквивалентом, оно равно молю эквивалента данного вещества, деленному на 96500.

Вследствие протекания побочных процессов масса вещества, выделяющегося при электролизе, обычно меньше теоретически вычисленной по закону Фарадея, т.е. выход по току (η) чаще всего менее 100%. Таким образом, масса вещества, выделившегося на

электроде:

$$m = \mathcal{E}_0 i t \eta \quad \text{или} \quad m = \frac{M}{n \cdot 96500} i t \eta,$$

где m — масса вещества, г; i — сила тока, А; t — время, с; $\mathcal{E}_0$ — электрохимический эквивалент, г/моль; M — молярная масса выделяемого на электроде вещества, г/моль; η — выход по току; n — число электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

8.1.1. Решение типовых задач

Пример 8.1. Сколько кислорода и водорода выделится при электролизе серной кислоты в течение 15 мин, если сила тока равна 2,5 А?

Решение. $M(\text{O}_2) = 32$ г/моль; $n = 4$; количество электричества, прошедшее через раствор, равно

$$i t = 2,5 \cdot 15/60 = 0,625 \text{ А} \cdot \text{ч};$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{32}{4 \cdot 26,8} \cdot 0,625 = 0,186 \text{ г};$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} \cdot 22,4 = \frac{0,186 \cdot 22,4}{32} = 0,13 \text{ дм}^3.$$

Аналогично определяют объем выделившегося водорода (учитывая, что 26,8 А · ч нужно для выделения 11,2 дм³):

$$V(\text{H}_2) = \frac{0,625 \cdot 11,2}{26,8} = 0,26 \text{ дм}^3.$$

Пример 8.2. Для определения меди навеску сплава 0,6578 г растворили и через полученный раствор в течение 20 мин пропустили ток силой 0,20 А, в результате чего на катоде количественно выделилась медь. Выход по току 80%. Определить массовую долю (%) меди в сплаве.

Решение. В соответствии с законом Фарадея

$$m(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})}{2 \cdot 96500} i t \eta$$

$$W(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{0,6578} \cdot 100 =$$

$$= \frac{0,2 \cdot 20 \cdot 60 \cdot 63,55 \cdot 80}{96500 \cdot 0,6578 \cdot 2} = 9,5\%.$$

Пример 8.3. Чему равно напряжение разложения CuSO_4 в 1 М растворе при pH = 0 при использовании платиновых электродов?

Решение. Напряжение разложения E_p вычисляют по формуле:

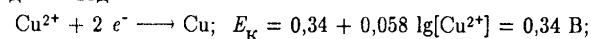
$$E_p = E_A - E_K + \Pi_A + \Pi_K,$$

где E_A — равновесный потенциал анода, В; E_K — равновесный потенциал катода, В; Π_A — перенапряжение на аноде (поляризация), В; Π_K — перенапряжение на катоде (поляризация), В.

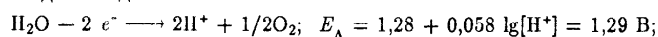
Перенапряжение на электроде — это разность между равновесным потенциалом электрода и потенциалом электрода, через который проходит постоянный ток. Величины перенапряжения экспериментально определяются, данные можно найти в справочной литературе.

$\Pi_A = 0,4$ В при использовании платинового электрода в кислой среде, $\Pi_K = 0$ В при выделении меди. Равновесные потенциалы катода и анода вычисляют по уравнению Нернста:

для катода



для анода



Следовательно, $E_p = 1,29 - 0,34 + 0,4 = 1,35$ В.

8.1.2. Контрольные вопросы

1. Какие процессы протекают при электрогравиметрическом анализе?
2. Дайте определение понятия "электрохимический эквивалент вещества".
3. Как влияют на электролиз сила и плотность тока?
4. Что такое выход по току?
5. Как влияет на потенциал электрода концентрация раствора?
6. Каков порядок выделения металлов при электролизе раствора, содержащего катионы нескольких металлов?
7. Какое значение имеет введение в анализируемый электрогравиметрическим методом раствор комплексообразователей?
8. Как можно ускорить электролиз?
9. В чем преимущества электролиза на ртутном катоде?

8.1.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Определить массовую долю индифферентных примесей в образце медного купороса, если после растворения 0,5237 г его в азотной кислоте и электролиза полученного раствора выделено на платиновом катоде 0,1322 г меди.
2. При электролизе 30 см³ раствора нитрата свинца на аноде выделилось 0,2345 г PbO_2 . Определить нормальную концентрацию $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
3. При пропускании тока через последовательно включенные

электролизеры с растворами AgNO_3 , CuSO_4 и ZnCl_2 в первом электролизере на катоде выделилось 1,118 г металлического серебра. Какая масса меди выделится во втором электролизере и цинка — в третьем?

4. При прохождении тока последовательно через электролизеры, содержащие цианиды серебра и золота, в первом электролизере на катоде выделилось 0,1079 г Ag, во втором — 0,0657 г Au. Вычислить: а) эквивалент золота; б) его валентность в соединении, подвергнутом электролизу.

5. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора медного купороса, если пропускать ток силой 0,2 А в течение 1 ч 15 мин? Выход по току составляет 90%.

6. Сколько времени потребуется для полного выделения никеля из 50 см³ 20%-ного раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ($\rho = 1,01$) при силе тока 0,3 А, если выход по току 90%?

7. Сколько времени потребуется для электролиза 20 см³ раствора CdSO_4 с $C(1/2 \text{ CdSO}_4) = 0,2$ моль/дм³ при силе тока 0,1 А для полного выделения кадмия, если выход по току составляет 93%?

8. Какой силы ток надо пропустить через раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $C(1/3 \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3) = 0,1$ моль/дм³, чтобы в течение 30 мин полностью выделить металл из 30 см³ раствора, если выход по току равен 100%?

9. При электролизе раствора NiSO_4 в течение 1 ч током в 268 мА одновременно с никелем выделился водород в количестве 11,2 см³ (при стандартных условиях). Вычислить выход по току для никеля.

10. При электролизе раствора ZnSO_4 на катоде осадилось за 768 с 0,1200 г цинка. Какую силу тока необходимо было поддерживать при электролизе, если выход по току составил 90%?

11. Из анализируемого раствора, содержащего ионы трехвалентного металла, в результате электролиза при силе тока 1 А за 35 мин выделилось на катоде 0,3774 г металла. Что это за металл?

12. Рассчитать, какая масса трехвалентного металла с электрохимическим эквивалентом 0,5430 выделится при электролизе в течение 1 мин 25 с, если сила тока равна 1,8 А. Что это за металл?

13. Рассчитать электрохимический эквивалент трехвалентного металла, если в результате электролиза раствора его соли при силе тока 3 А в течение 35 мин выделяется 0,5815 г металла. Какой это металл?

14. Вычислить электродный потенциал медного электрода, опущенного в раствор с концентрацией Cu^{2+} 0,1 моль/дм³.

15. При какой концентрации Cu^{2+} в растворе CuSO_4 электродный потенциал меди будет равен нулю?

8.2. Кулонометрический анализ

Кулонометрический анализ основан на измерении количества электричества, затраченного на количественное проведение данного электрохимического процесса в данной пробе, т.е. при условии, что выход по току равен 100%.

Это количество электричества определяется при помощи

включенного в цепь последовательно с измеряемой ячейкой интегратора ток — время, либо кулонометра-электролизера, в котором осуществляется электрохимический процесс со стопроцентным выходом по току, сопровождающийся выделением вещества, количество которого можно легко и точно установить.

В соответствии с законом Фарадея

$$m(X)/M(X) = m(K)/M(K),$$

где $m(X)$, $m(K)$ — массы определяемого вещества X и вещества, выделяемого в кулонометре, соответственно, г; $M(X)$, $M(K)$ — молярные массы эквивалентов вещества X и вещества, выделяемого в кулонометре, г/моль.

Отсюда

$$m(X) = m(K) \frac{M(X)}{M(K)}.$$

Расчет можно также проводить по уравнению, описывающему закон Фарадея

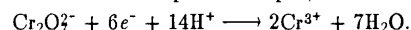
$$m(X) = \frac{M(X)}{nE} it,$$

если при проведении анализа измеряют силу тока (i , А) и время (t , с), затраченные на проведение электрохимического процесса.

8.2.1. Решение типовых задач

Пример 8.4. При кулонометрическом титровании 20 см³ дихромата калия электрогенерируемым Fe^{II} на восстановление $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ понадобилось 25 мин при силе тока 200 мА. Определить нормальную концентрацию раствора.

Решение. В ячейке протекает процесс:



Из уравнения Фарадея следует:

$$\begin{aligned} n(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \\ &= \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{n \cdot 96500} \cdot \frac{it}{M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}. \end{aligned}$$

Поскольку

$$\frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{n} = M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7), \text{ то } n(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = it/96500.$$

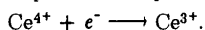
Следовательно,

$$C(1/6 K_2Cr_2O_7) = \frac{0,2 \cdot 25 \cdot 60}{96500 \cdot 0,02} = 0,16 \text{ моль/дм}^3,$$

так как $C = n/V$.

Пример 8.5. Кулонометрическое титрование Ce^{4+} в 0,1 М растворе Fe^{3+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} при силе тока 24,0 мА закончилось за 100 с. Какова масса Ce^{4+} в растворе?

Решение. При определении протекает реакция:



$M(Ce) = 140 \text{ г/моль}$; $n = 1$. В соответствии с вышеприведенным математическим выражением закона Фарадея

$$m(Ce^{4+}) = \frac{24,0 \cdot 100 \cdot 140 \cdot 1 \cdot 1000}{1000 \cdot 96500} = 3,48 \text{ мг}$$

или

$$m(Ce^{4+}) = \frac{M(Ce)}{96500} it = \frac{140 \cdot 24 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{96500} = 0,00348 \text{ г}.$$

8.2.2. Контрольные вопросы

1. В чем сущность метода кулонометрии при контролируемом потенциале?
2. Каковы особенности кулонометрии при контролируемой силе тока?
3. Привести пример кулонометрического титрования электрогенерированными окислителями.
4. Привести пример кулонометрического титрования электрогенерируемыми восстановителями.
5. Указать достоинства и недостатки кулонометрических методов и анализа.

8.2.3. Задачи для самостоятельного решения

16. При кулонометрическом анализе 1,5 г сплава с целью определения в нем кобальта в серебряном кулонометре выделилось 0,0755 г серебра. Определить массовую долю кобальта в сплаве.
17. При кулонометрическом анализе раствора, содержащего кадмий и цинк, за время электролиза выделилось 0,4050 г осадка металлов. За то же время в серебряном кулонометре выделилось 0,2750 г серебра. Определить содержание кадмия и цинка в растворе.
18. Титрование раствора, содержащего уран(IV) ($U^{IV} \rightarrow U^{VI}$), провели кулонометрическим методом с помощью ионов церия(IV), которые электрогенерировали в сернокислом растворе при постоянной силе тока 5,0 мА. Время электролиза составило 120 с. Определить массу урана (в мг) в растворе.

19. Дихромат калия (0,74 мг), содержащийся в объеме 20 см³, оттитровывали электролитически генерируемыми ионами железа(II) при силе тока 0,2 А в течение 15 мин. Определить нормальность раствора дихромата калия.

20. Для определения уксусной кислоты в ацетонитриле использовали метод кулонометрического титрования с помощью ионов OH^- , образующихся при электролизе воды в катодном пространстве. Какова молярная концентрация CH_3COOH , если сила тока 25,0 мА, время электролиза 85 с, объем исследуемого раствора 60,0 см³?

21. Кулонометрическое титрование Ce^{4+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} при силе тока 25,2 мА закончилось за 200 с. Какова масса Ce^{4+} в растворе?

22. Для определения иодид-ионов использовали кулонометрический метод, титруя иодид ионами MnO_4^- , электрогенерируемыми в анодном пространстве в сернокислой среде. Вычислить массу иодид-ионов в растворе, если титрование продолжалось 225 с; сила тока 14 мА.

23. Навеску алюминия 1,2245 г растворили и содержащиеся в виде примеси ионы Fe^{3+} кулонометрически оттитровывали электрогенерируемыми ионами Sn^{2+} при постоянной силе тока 4,0 мА в течение 80 с. Определить массовую долю (%) железа в алюминии.

8.3. Потенциометрический анализ

Потенциометрия — метод определения концентраций веществ, основанный на измерении ЭДС обратимых гальванических элементов.

На практике используют два аналитических метода: прямую потенциометрию для определения активности частиц, которую можно рассчитать с помощью уравнения Нернста по ЭДС гальванического элемента, и потенциометрическое титрование, в котором изменение активностей химических веществ в процессе титрования приводит к изменению ЭДС гальванического элемента.

Аппаратура для проведения потенциометрических титрований и для прямой потенциометрии одна и та же. В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод и электрод сравнения, обладающий устойчивым постоянным потенциалом, а также потенциализирующий прибор. Индикаторные электроды приобретают потенциал раствора, в который они помещены. Различают два вида индикаторных электродов: 1) электроды индифферентные (не разрушаемые в ходе электролиза); 2) электроды изменяющиеся (окисляющиеся или восстанавливающиеся во время измерений).

Роль индифферентных электродов (их иногда называют электродами третьего рода) заключается в том, чтобы отдавать или присоединять электроны, т.е. быть проводниками электричества. Такие электроды могут быть изготовлены из золота, полированной платины, графита и других материалов. Примерами изменяющихся электродов (иногда их называют электродами первого рода) могут быть пластины из меди, цинка и других металлов, а также хингидронный и водородный индикаторные электроды. Индикаторными

электродами могут быть, кроме того, ионселективные мембранные электроды для определения многочисленных катионов: Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ и др.

В качестве электродов сравнения (стандартные электроды), потенциал которых остается постоянным на протяжении измерения, чаще всего используется, например, нормальный и децинормальный каломельные электроды с потенциалами +0,282 и +0,334 В соответственно, а также насыщенный хлорсеребряный электрод с потенциалом +0,201 В.

В идеальном случае прямое потенциометрическое измерение ЭДС гальванического элемента может быть связано через уравнение Нернста с активностью определяемой частицы, либо концентрацией, если известны соответствующие коэффициенты активности:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Окисл.}]}{[\text{Восст.}]},$$

где E^0 — стандартный потенциал электрода, В; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея; n — число теряемых или получаемых электронов; [Окисл.], [Восст.] — равновесные концентрации окисленной, восстановленной форм соответственно, моль/дм³.

Если подставить численные значения констант и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, то для температуры 25°C получим:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл.}]}{[\text{Восст.}]},$$

8.3.1. Решение типовых задач

Пример 8.6. Вычислить потенциал медного электрода, помещенного в раствор нитрата меди, относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, если в 150 см³ раствора содержится 24,2 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Стандартный потенциал пары Cu^{2+}/Cu равен 0,345 В. Потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода $E_{\text{хс}}$ равен 0,201 В. Медный электрод, опущенный в раствор соли меди, является электродом первого рода, его потенциал зависит от природы потенциалоопределяющей пары и концентрации катиона Cu^{2+} (окисленной формы):

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,058}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}].$$

Концентрацию иона Cu^{2+} определяют из соотношения

$$C = n/V = m/(MV),$$

где m — масса соли, г; M — молярная масса соли, г/моль; V — объем, в котором растворена навеска, дм³.

$$M[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = 241,6 \text{ г/моль}; V = 0,150 \text{ дм}^3.$$

Следовательно,

$$C(\text{Cu}^{2+}) = \frac{24,2}{241,6 \cdot 0,15} = 0,668 \text{ моль/дм}^3.$$

Подставляем значение $C(\text{Cu}^{2+})$ в уравнение Нернста:

$$E = 0,345 + \frac{0,058}{2} \lg 0,668 = 0,345 - 0,0051 = 0,340 \text{ В}.$$

Потенциал одного электрода относительно другого определяют как разность потенциалов этих электродов, измеренных относительно нормального водородного, при этом всегда от большей величины отнимают меньшую. Следовательно, ЭДС элемента, составленного из медного и насыщенного хлорсеребряного электродов,

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{хс}} = 0,340 - 0,201 = 0,139 \text{ В}.$$

Пример 8.7. Потенциал хингидронного электрода по отношению к нормальному каломельному равен 0,170 В при 20°C. Вычислить pH раствора.

Решение. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Потенциал хингидронного электрода ($E_{\text{х}}$) связан с концентрацией ионов водорода в растворе или pH уравнением:

$$E_{\text{х}} = 0,699 + 0,058 \lg[\text{H}^+] = 0,699 - 0,058 \text{ pH}.$$

Электродвижущая сила элемента, составленного из хингидронного ($E_{\text{х}}$) и каломельного ($E_{\text{к}}$) электродов, равна

$$E = E_{\text{х}} - E_{\text{к}} = 0,170 \text{ В}.$$

$E_{\text{к}} = 0,282 \text{ В}$ (находят по справочнику). Следовательно,

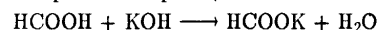
$$0,170 = 0,699 - 0,058 \text{ pH} - 0,282;$$

$$\text{pH} = \frac{0,699 - 0,282 - 0,170}{0,058} = 4,19.$$

Пример 8.8. Вычислить потенциал водородного электрода, опущенного в раствор 0,05 М НСООН, на 50% оттитрованной 0,05 М КОН.

Решение. Потенциал водородного электрода равен $E = -0,058 \lg[\text{H}^+]$. Следовательно, нужно вычислить концентрацию ионов водорода в растворе.

В результате протекания реакции:



в растворе наряду со слабым электролитом НСООН будет находиться и сильный электролит НСООК. Ионы H^+ образуются при диссоциации слабого электролита; для определения их концентрации воспользуемся уравнением константы ионизации:

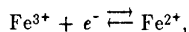
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]}$$

$K = 1,84 \cdot 10^{-4}$ (находят по справочнику). В момент, когда кислота оттитрована на 50%, $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-]$. Следовательно, $[\text{H}^+] = K = 1,84 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Потенциал водородного электрода в момент, когда раствор оттитрован на 50%, равен

$$E = 0,058 \lg 1,84 \cdot 10^{-4} = -0,217 \text{ В.}$$

Пример 8.9. Вычислить потенциал платинового электрода, помещенного в раствор FeSO_4 , на 99% оттитрованного раствором KMnO_4 .

Решение. Потенциал платинового электрода — электрода третьего рода — определяется природой сопряженной окислительно-восстановительной пары и концентрацией ее окисленной и восстановленной форм. В данном растворе имеется пара



для которой

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

Поскольку исходный раствор оттитрован на 99%, то $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 99/1 \approx 100$. Следовательно,

$$E = 0,77 + 0,058 \lg 10 = 0,876 \text{ В.}$$

8.3.2. Контрольные вопросы

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. Напишите уравнение Нернста и поясните смысл входящих в него величин.
3. В чем сущность прямой потенциометрии и потенциометрического титрования?
4. Какой электрод называется индикаторным и какой — электродом сравнения?
5. Каково назначение ионселективных электродов?
6. Какими методами определяют конечную точку потенциометрического титрования?
7. В чем сущность методов некомпенсационного и компенсационного титрования?
8. Каково назначение электрода сравнения в потенциометрическом титровании?
9. Как на практике измеряют pH раствора?
10. От чего зависит величина скачка потенциометрического титрования?
11. С какими индикаторными электродами выполняют титрование в методах кислотно-основного титрования, редоксиметрии и комплексообразования?
12. Как определяют точку эквивалентности на кривой потенциометрического титрования?

8.3.3. Задачи для самостоятельного решения

24. Вычислить потенциал медного электрода, помещенного в раствор, содержащий 16 г CuSO_4 в 1000 см³ раствора, относительно стандартного водородного электрода.
25. Вычислить потенциал алюминиевого электрода, помещенного в раствор, содержащий 27 г AlCl_3 в 200 см³ раствора, относительно стандартного водородного электрода.
26. Вычислить потенциал хингидронного электрода, находящегося в растворе кислоты с $\text{pH} = 2$, по отношению к стандартному водородному электроду.
27. Чему равен потенциал водородного электрода в 0,1 М растворе хлороводородной (соляной) кислоты?
28. Чему равен потенциал водородного электрода в 0,02 М растворе уксусной кислоты?
29. Вычислить потенциал серебряного электрода, помещенного в раствор, содержащий 0,2 моль AgNO_3 в 500 см³ раствора, относительно децинормального хлорсеребряного электрода.
30. Чему равен потенциал никелевого электрода, помещенного в насыщенный раствор гидроксида никеля, относительно насыщенного каломельного электрода?
31. Железный электрод помещен в раствор, содержащий 20,5 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 см³ раствора. Вычислить его потенциал по отношению к нормальному каломельному электроду.
32. Платиновый электрод помещен в раствор, содержащий 15,8 г KMnO_4 и 2,23 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 0,5 дм³ раствора; $\text{pH} = 1$. Вычислить потенциал его относительно стандартного водородного электрода.
33. На сколько милливольт изменится потенциал серебряного электрода, помещенного в 200 см³ 10⁻² М раствора NH_4SCN , после прибавления к нему 10 см³ 2 · 10⁻² М раствора AgNO_3 ?
34. Рассчитать потенциал хингидронного электрода, находящегося в 0,1 М растворе HCl , оттитрованном 0,1 М раствором KOH на а) 50%; б) 99%; в) 100%; г) 100,1%.
35. Рассчитать потенциал платинового электрода в растворе FeSO_4 , оттитрованном раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на а) 50%; б) 90%; в) 99%; г) 100%; д) 100,1%. Концентрация ионов водорода в растворе равна 1 моль/дм³.
36. Рассчитать потенциал водородного электрода в 0,01 М растворе HCOOH , оттитрованном 0,01 М раствором NaOH на а) 10%; б) 50%; в) 90%; г) 100%; д) 100,1%.
37. Рассчитать потенциал водородного электрода в 0,05 М растворе NH_4OH , оттитрованном 0,05 М раствором HCl на а) 10%; б) 50%; в) 99,9%; г) 100%; д) 100,1%.
38. Рассчитать потенциал серебряного электрода по отношению к нормальному хлорсеребряному в 10⁻² М растворе KI , оттитрованным 10⁻² М раствором AgNO_3 на а) 50%; б) 90%; в) 99,9%; г) 100%; д) 100,1%.
39. Вычислить потенциал серебряного электрода по отношению к нормальному хлорсеребряному в 10⁻² М растворе KCl , оттитрованным 10⁻² М раствором AgNO_3 на а) 50%; б) 90%; в) 99,9%; г) 100%; д) 100,1%.

40. Вычислить потенциал платинового электрода по отношению к стандартному водородному в $5 \cdot 10^{-2} M$ раствора NH_4VO_3 , оттитрованным раствором FeSO_4 такой же концентрации на а) 10%; б) 50%; в) 99,9%; г) 100%; д) 100,1%.

41. Вычислить потенциал водородного электрода в 20 см^3 0,1 M раствора H_3PO_4 при титровании ее 0,1 M раствором NaOH . Добавлено титранта: а) 10 см^3 ; б) 15 см^3 ; в) 20 см^3 .

8.4. Вольтамперометрия

Вольтамперометрия включает в себя группу электрохимических методов анализа, основанных на изучении поляризационных кривых. Эти методы — полярография и амперометрическое титрование — имеют множество разновидностей и модификаций, и некоторые из них играют важную роль в практике аналитической химии.

Наиболее распространена постоянно-токовая полярография. Полярографическая установка состоит из источника постоянного тока, делителя напряжения, капельного (обычно ртутного) электрода и вспомогательного (обычно ртутного) электрода. Для измерения силы тока в систему подключают микроамперметр. Электроды помещены вместе с исследуемым раствором в электролизере (ячейка).

Наложенное на электролитическую ячейку напряжение вызывает поляризацию анода и катода:

$$E = \varphi_a - \varphi_k + iR,$$

где i — сила тока, R — сопротивление раствора, φ_a и φ_k — потенциалы анода и катода.

Если уменьшить сопротивление раствора, добавив сильный электролит (фон), то величина iR (падение потенциала в растворе) будет настолько малой, что его можно пренебречь.

Потенциал анода практически остается постоянным во время электролиза, так как плотность тока мала и относительно большая поверхность анода не поляризуется. Тогда потенциал каплюющего поляризующего катода с небольшой поверхностью будет равен

$$E = -\varphi_k.$$

Часто в полярографических измерениях вместо слоя ртути на дне сосуда применяют неполяризующий насыщенный каломельный электрод, потенциал которого принимают равным нулю.

Полярографические данные получают путем измерения тока, проходящего через электролитическую ячейку, как функции потенциала, налагаемого на электроды. Графическую зависимость силы тока от потенциала называют полярографической волной (рис. 8.1).

В начале электролиза при небольших значениях наложенной ЭДС сила тока будет почти постоянной и лишь очень медленно возрастает. Это так называемый остаточный ток, который остается во все время электролиза. Как только будет достигнут потенциал восстановления ионов (например, для определяемых ионов цинка

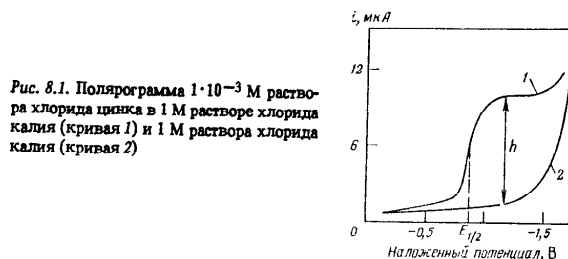
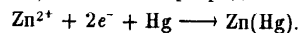
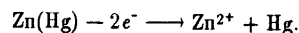


Рис. 8.1. Полярограмма $1 \cdot 10^{-3} M$ раствора хлорида цинка в $1 M$ растворе хлорида калия (кривая 1) и $1 M$ раствора хлорида калия (кривая 2)

он равен около $-1,0 \text{ В}$), начинается разряд их на капле ртути:



На катоде образуется разбавленная амальгама цинка $\text{Zn}(\text{Hg})$, которая разлагается на ее составляющие, как только падающая капля соприкоснется с анодом:



При потенциале восстановления ионов цинка сила тока резко возрастает (кривая на рис. 8.1 круто устремляется вверх), но после достижения определенной величины, несмотря на увеличение приложенной ЭДС, она остается почти постоянной. Этот ток называется предельным или диффузионным, его величина, как правило, пропорциональна концентрации определяемого вещества.

При снятии полярограмм к исследуемому электролиту добавляют какой-либо индифферентный электролит с катионами, восстанавливающимися гораздо труднее анализируемого катиона, например KCl , KNO_3 , NH_4Cl , при концентрации в 100 — 1000 раз превышающей концентрацию определяемого вещества. Такой электролит называют фоном. Его создают в исследуемом растворе для увеличения электропроводности и для экранирования электрического поля индикаторного электрода (катода). Поэтому катионы определяемого вещества не притягиваются электрическим полем катода, а двигаются к нему за счет диффузии.

Важнейшими характеристиками полярограммы являются потенциал полуволны $E_{1/2}$ и высота полярографической волны h (предельный диффузионный ток). Графический метод определения потенциала полуволны показан ниже (см. пример 8.10). Потенциал полуволны используют в качественном полярографическом анализе. Потенциалы полуволны различных веществ, расположенные в порядке возрастания их отрицательного значения, составляют так называемый полярографический спектр (таблицы значений $E_{1/2}$). Поскольку потенциал полуволны существенно зависит от состава раствора (среды), в полярографических таблицах всегда указывается фон.

В количественном полярографическом анализе используют один из четырех способов: метод градуировочного графика; метод

добавок; метод сравнения; расчетный метод. При работе по методу градуировочного графика снимают полярограммы ряда стандартных растворов, устанавливают высоты волн (h) и строят градуировочный график в координатах высота волны — концентрация. Используя данный график по высоте волны (h_x), определяют искомую концентрацию (C_x).

При работе по методу сравнения измеряют высоты волн на полярограммах двух-трех стандартных растворов и определяют средний коэффициент пропорциональности:

$$h_1 = K_1 C_1; h_2 = K_2 C_2,$$

отсюда

$$K_2 = h_2/C_2; K_1 = h_1/C_2; K = \frac{K_1 + K_2}{2}.$$

Далее, измерив высоту волны исследуемого раствора и используя вычисленный коэффициент пропорциональности, определяют C_x :

$$C_x = h_x/K.$$

В методе добавок измеряют высоту волны для исследуемого раствора h_1 , затем к нему добавляют строго определенное количество стандартного раствора C_0 и снова определяют высоту волны h_2 . Концентрацию определяемого элемента C_x находят, решая систему уравнений:

$$\begin{aligned} h_1 &= KC_x; \\ h_2 &= K(C_x + C_0), \end{aligned}$$

где ($C_x + C_0$) — концентрация после добавления стандартного раствора; K — коэффициент пропорциональности.

Если известны коэффициенты диффузии D и характеристика капилляра, из которого вытекает ртуть ($m^{2/3}t^{1/6}$), то концентрацию C_x определяемого элемента можно вычислить расчетным методом, используя уравнение Ильковича:

$$i_\eta = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C_x,$$

где i_η — диффузионный ток, мкА; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; m — масса ртути, вытекающая из капилляра за 1 с, мг; t — время образования одной капли, с; C_x — концентрация, ммоль/дм³.

Амперометрическое титрование является разновидностью титриметрического анализа в котором момент эквивалентности устанавливают полярографически.

При амперометрическом титровании необходимо предварительно установить, при каком потенциале происходит электрохимическая реакция окисления либо восстановления определяемой частицы. Затем достаточно добавить три раза определенное количество титранта до точки эквивалентности и три раза после нее и изме-

рить каждый раз величину тока. По этим данным строят кривую зависимости величины тока от объема добавляемого титранта. Из точки пересечения прямых (из вершины угла) опускают перпендикуляр на ось абсцисс, где и отмечают эквивалентный объем титранта.

8.4.1. Решение типовых задач

Пример 8.10. По полярографическим данным для соли таллия на фоне ЭДТА определить потенциал полуволны.

Потенциал, В	0,5	0,65	0,70	0,725	0,75	0,775	0,80	0,90
Ток, мкА	1,1	3,6	6,9	15,0	26,8	35,8	41,0	45,0

Решение. По приведенным данным строим график (рис. 8.2), по которому определяем $E_{1/2}$, В.

После построения полярограммы проводим касательные к верхней, нижней и средней части кривой (прямые линии, проведенные через две первые, две средние и две последние точки на кривой). Через точки пересечения этих линий проводим прямые, параллельные оси абсцисс. Расстояние между ними равно диффузионному току. Потенциал, при котором сила тока равна $h/2$, является потенциалом полуволны:

$$E_{1/2} = -0,74 \text{ В.}$$

Пример 8.11. 0,1000 г сплава, содержащего кобальт, растворили в смеси кислот и разбавили до 100 см³. Для полярографирования отобрали 10 см³ исследуемого раствора, разбавили его фоном до 20 мл. Высота волны составила 35 мм.

Для построения градуировочного графика приготовили 10⁻³ М раствор соли кобальта, аликвотную часть которого разбавили до 20 мл тем же фоном и получили следующие данные при полярографировании:

V , см ³	1	2	3	4	5
h , мм	10	20	30	40	50

Определить массовую долю кобальта, содержащуюся в сплаве.

Решение. Строят градуировочный график зависимости высоты волны h от объема раствора соли кобальта V . По графику (рис. 8.3) определяют, что высоте волны 35 мм соответствует объем соли кобальта, равный 3,5 см³. Содержание кобальта в этом объеме равно

$$m_{Co} = 58,9 \cdot 10^{-3} \cdot 3,5 \text{ мг.}$$

Это количество кобальта находится в 10 см³ исследуемого раствора, тогда в 100 см³ его содержится

$$m_{Co} = 10 \cdot 58,9 \cdot 10^{-3} \cdot 3,5 = 2,06 \text{ мг,}$$

а массовая доля кобальта в сплаве равна

$$W(\text{Co}) = \frac{m_{Co} \cdot 100}{100} = \frac{2,06 \cdot 100}{100} = 2,06\%.$$

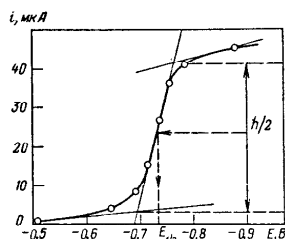


Рис. 8.2. Полярограмма раствора соли таллия на фоне ЭДТА

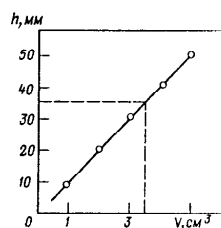


Рис. 8.3. Градуировочный график, полученный при полярографировании $10^{-3} M$ раствора кобальта

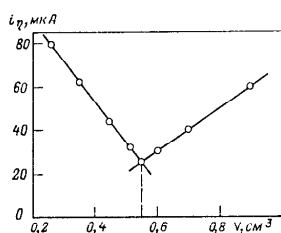


Рис. 8.4. График амперометрического титрования ацетальдегида динитрофенилгидразином

Пример 8.12. Вычислить концентрацию кадмия в растворе, если при анализе методом добавок 15 см^3 раствора, содержащего кадмий, высота полярографической волны кадмия составила $20,5 \text{ мм}$, а после добавления 2 см^3 $0,053 \text{ н.}$ стандартного раствора хлорида кадмия высота волны увеличилась до $24,3 \text{ мм}$.

Решение. Воспользуемся уравнением:

$$C_X = \frac{C_{см}}{\frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{V_{ст} + V_X}{V_{ст}} - \frac{V_X}{V_{см}}}; \quad C_X = \frac{0,053}{\frac{24,3}{20,5} \cdot \frac{2 + 15}{2} - \frac{15}{2}} = 0,02 \text{ н.}$$

Пример 8.13. При амперометрическом титровании ацетальдегида 2,4-динитрофенилгидразином при потенциале $-1,4 \text{ В}$ относи-

тельно ртути были получены следующие данные:

Объем титранта, см^3	0,2	0,25	0,35	0,45	0,53	0,61	0,69	0,90
Ток, мкА	0	78	63	45	30	30	39	60

Найти точку эквивалентности и содержание ацетальдегида, если титр 2,4-динитрофенилгидразина по ацетальдегиду равен $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$.

Решение. Из построенного графика в координатах $i - V$ (рис. 8.4) видно, что точка эквивалентности соответствует объему $0,55 \text{ см}^3$ 2,4-динитрофенилгидразина. Исходя из этого, вычисляют содержание ацетальдегида в исследуемом растворе по формуле:

$$m = VT = 0,55 \cdot 5,6 \cdot 10^{-6} = 3,08 \cdot 10^{-6} \text{ г.}$$

8.4.2. Контрольные вопросы

1. В чем сущность полярографического метода анализа?
2. Какие требования предъявляют к электродам в полярографии?
3. Каковы достоинства и недостатки ртутного капаящего электрода?
4. Каковы достоинства и недостатки твердых электродов?
5. Что такое вольтамперные кривые?
6. Какой параметр вольтамперной кривой характеризует природу деполаризатора, его концентрацию?
7. Как объяснить форму классической, осциллографической, переменного-тока полярограммы?
8. Напишите уравнение полярографической волны (уравнение Гейровского-Ильковича).
9. Напишите уравнение Ильковича. Как оно используется в полярографическом анализе?
10. На чем основан качественный полярографический анализ?
11. На чем основан количественный полярографический анализ?
12. Что такое полярографический фон и каково его назначение?
13. В чем причина аномалий на полярограммах и способы их устранения?
14. Объясните природу предельного диффузионного тока.
15. Какие приемы используются в полярографии для повышения чувствительности и разрешающей способности метода?
16. Объясните принципиальную схему полярографической установки.
17. В чем особенности полярографического анализа в среде органических растворителей?
18. В чем сущность амперометрического титрования и принцип метода?
19. Что такое "предельный диффузионный ток"?
20. Назовите факторы, определяющие величину диффузионного тока.
21. Какая аппаратура используется в установках для амперометрического титрования?

22. Какова схема установки для амперометрического титрования?

23. Какие электроды могут быть использованы в методе амперометрического титрования?

24. Расскажите об амперометрическом титровании с использованием ртутного капельного электрода. В какой области потенциалов работает этот электрод?

25. Опишите устройство ртутного капельного электрода.

26. Расскажите о применении твердых электродов в амперометрическом титровании и их преимуществах.

27. Опишите конструкцию твердых электродов.

28. Что такое электроды сравнения и каковы предъявляемые к ним требования?

29. Назовите типы кривых амперометрического титрования.

30. Как определяют положения конечной точки титрования при амперометрическом титровании?

31. Как выбрать потенциал индикаторного электрода в амперометрическом титровании? При каком потенциале следует проводить амперометрическое титрование?

32. Изобразите кривые зависимости величины предельного диффузионного тока от концентрации деполяризатора и покажите, как выбирается рабочий потенциал для проведения амперометрического титрования.

8.4.3. Задачи для самостоятельного решения

42. Построить график и определить потенциал полуволны элемента, если при полярографировании исследуемого раствора были получены следующие данные (в числителе — отрицательный потенциал, В, в знаменателе — ток, мкА).

1) 0,025/4,8; 0,05/4,9; 0,1/5; 0,15/13; 0,175/22; 0,25/32,5; 0,35/33,5; 0,5/35,5;

2) 0,05/4,9; 0,1/5; 0,15/5,05; 0,2/11; 0,25/18; 0,325/26,5; 0,4/27; 0,5/29;

3) 0,05/7; 0,1/7,5; 0,15/12,5; 0,18/25; 0,25/30; 0,30/30,8; 0,35/31,2;

4) 0,025/4,8; 0,15/5,05; 0,25/9; 0,3/18,0; 0,35/22,5; 0,45/24,8; 0,6/27,3;

5) 0,05/5,8; 0,1/6,2; 0,125/12,5; 0,145/27,5; 0,175/32,0; 0,2/32,5; 0,275/38;

6) 0,075/5; 0,15/5; 0,225/5,1; 0,25/9; 0,3/21; 0,35/22,5; 0,45/24,8; 0,575/27,3;

7) 0,475/5,15; 0,55/6,8; 0,6/7,0; 0,67/12,5; 0,71/20; 0,825/30,7; 0,875/32,5;

8) 0,2/6; 0,275/7; 0,4/12,5; 0,45/21,4; 0,482/27,5; 0,6/35,7; 0,725/39,2;

9) 0,248/2,48; 0,325/2,5; 0,375/2,51; 0,43/10,0; 0,487/22,7; 0,575/29,8; 0,675/30; 0,75/30,1;

10) 0,35/3,1; 0,45/4,3; 0,5/5; 0,55/15; 0,6/30; 0,675/34,8; 0,75/35; 0,825/35,6;

11) 0,225/13; 0,325/13,2; 0,425/14,5; 0,5/20; 0,525/25,5; 0,56/32,5; 0,6/35,6; 0,725/40;

12) 0,175/3; 0,225/3,5; 0,275/4; 0,33/12,5; 0,417/32,5; 0,475/37,2; 0,55/36,2; 0,625/40;

13) 0,025/11,5; 0,05/12; 0,08/15; 0,13/22,5; 0,20/35; 0,27/40,5; 0,35/41; 0,45/41,5.

43. Определить, какой элемент присутствует в исследуемом растворе, если при полярографировании на ртутном капельном электроде на фоне 1 М раствора гидроксида калия был получен потенциал полуволны 1,03 В.

44. При полярографировании на ртутном капельном электроде на фоне 1 М раствора хлороводородной кислоты получены следующие данные:

Отрицательный потенциал, В	0,01	0,05	0,08	0,09	0,1	0,11	0,14	0,19
Ток, мкА	1	1,4	2	3	6	10	12,7	13,7

Построить график и определить, какой элемент присутствует в растворе.

45. Для построения градуировочного графика при определении марганца использовали 10^{-4} М раствора соли марганца(II), алиquotные части которого разбавляли буферным раствором до 25 см³ и полярографировали. При этом были получены следующие данные:

V, см ³	1	2	3	4	5	6
h, мм	9	16	26,5	35	41	54

Массу сплава 0,5 г, содержащую марганец, растворили в 100 см³ азотной кислоты, отобрали 5 см³ полученного раствора и разбавили его тем же буферным раствором до 25 см³. При полярографировании получили высоту волны 32,7. Рассчитать массовую долю марганца в сплаве.

46. При построении градуировочного графика для определения цинка использовали 10^{-4} М раствор цинка, алиquotные части которого разбавляли буферным аммиачным раствором до 25 см³ и полярографировали. При этом получены следующие данные:

V, см ³	1	2	3	4	5	6
h, мм	9	16	26,5	35	41	54

1 г сплава, содержащего цинк, растворили в 2,50 см³ смеси кислот, отобрали 5 см³ полученного раствора и разбавили его тем же буферным раствором до 25 см³. При полярографировании получили высоту волны 24,7 мм. Определить массовую долю цинка в сплаве.

47. Определить молярную концентрацию палладия в растворе, если при построении градуировочного графика были получены следующие данные:

V, см ³	2	4	6	8	12	16	20	24
h, мм	7	13	13	25	37	42	56	63

Для построения градуировочного графика использовали раствор концентрацией 0,0045 моль/дм³. Высота волны при полярографировании испытуемого раствора была равна 31 мм.

48. Построить график по следующим данным:

V , см ³	1	2	3	4	5	6
h , мм	9	16	26,5	35	41	54

При построении данного градуировочного графика использовали раствор соли железа(III) концентрацией 10^{-4} моль/дм³. Определить массовую долю железа в сплаве. Плавка сплава 0,25 г; высота волны, полученная при полярографировании исследуемого раствора, составила 18 мм.

49. Построить градуировочный график по следующим данным:

V , см ³	1	2	3	4	5	6
h , мм	9	16	26,5	35	41	54

0,2 г сплава, содержащего титан, растворили в 50 см³ азотной кислоты, отобрали 5 см³ полученного раствора и разбавили его тем же буферным раствором до 25 см³. При полярографировании получили высоту волны 10,8 мм. Определить массовую долю титана в сплаве.

50. При построении градуировочного графика для определения никеля использовали 10^{-4} М раствор никеля, аликвотные части которого разбавляли аммонийно-аммиачным буферным раствором до 25 см³ и полярографировали. При этом были получены следующие данные:

V , см ³	1	2	3	4	5	6
h , мм	9	16	26,5	35	41	54

0,25 г сплава, содержащего никель, растворили в 50 см³ смеси кислот, отобрали 5 см³ полученного раствора и разбавили его тем же буфером до 25 см³. При полярографировании получили высоту волны 22,7 мм. Определить массовую долю никеля в сплаве.

51. Вычислить молярную концентрацию меди в растворе, если при анализе 10 см³ исследуемого раствора методом добавок была получена волна высотой 10,5 мм, а после добавления 2 см³ стандартного раствора меди с концентрацией 0,05 моль/дм³ высота волны увеличилась до 24 мм.

52. Определить молярную концентрацию палладия в растворе, если при анализе 50 см³ исследуемого раствора была получена высота волны 12,5 мм, а после добавления 2,5 см³ стандартного раствора с концентрацией 0,02 М высота волны увеличилась до 26 мм.

53. Вычислить молярную концентрацию меди в растворе, если при анализе 20 см³ исследуемого раствора была получена волна высотой 15 мм, а после добавления 3 см³ стандартного раствора с концентрацией 0,1 М высота волны увеличилась до 17,6 мм.

54. Вычислить молярную концентрацию алюминия в растворе, если при анализе 10 см³ исследуемого раствора была получена волна 26,5 мм, а после добавления 0,5 см³ стандартного раствора с концентрацией $7 \cdot 10^{-5}$ г/дм³ высота волны увеличилась до 36 мм.

55. Вычислить молярную концентрацию мышьяка в растворе, если при анализе 25 см³ исследуемого раствора была получена

волна 22 мм, а после добавления 4 см³ стандартного раствора с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ г/дм³ высота волны увеличилась до 26,5 мм.

56. Вычислить молярную концентрацию циркония в растворе, если при анализе 25 см³ исследуемого раствора была получена высота волны 30 мм, а после добавления 3 см³ стандартного раствора с концентрацией 0,06 М высота волны увеличилась до 35 мм.

57. Определить молярную концентрацию цинка в растворе, если при анализе 25 см³ исследуемого раствора была получена волна 12 мм, а после добавления 5 см³ стандартного раствора с концентрацией 0,005 М высота волны увеличилась до 27 мм.

58. Анализируемый раствор, содержащий никель, довели до метки в колбе вместимостью 100 см³ 0,1 М раствором ацетата натрия. В электролизер поместили 20 см³ исследуемого раствора и с помощью 0,002 М раствора диметилглиоксима (ДМГ) провели амперометрическое титрование при потенциале 1,7 В. Построить кривую титрования, определить объем реактива в точке эквивалентности и произвести расчет содержания никеля (в мг) в пробе по следующим данным:

Объем титранта, см ³	1	1,5	2	3	4	5
Ток, мкА	37	28	20,5	18	30	41,5

При расчете учесть, что 1 моль никеля реагирует с 2 моль ДМГ.

59. Образец стали массой 0,5000 г растворили в стакане, затем перенесли в мерную колбу вместимостью 100 см³. В электролизер поместили 25 см³ этого раствора и при потенциале -1,7 В на фоне ацетата натрия выполнили амперометрическое титрование никеля диметилглиоксимом (ДМГ) с $T(\text{ДМГ}/\text{Ni}) = 2$ мг/см³. Определить массовую долю никеля в стали, если при титровании получены следующие данные:

Объем титранта, см ³	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
Ток, мкА	37	28	20,5	18	30	41,5

ДМГ и никель реагируют в молярном соотношении 2 : 1.

60. При амперометрическом титровании 10 см³ раствора цинка свежеприготовленным раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ с титром по цинку 0,002445 при $E = -1,46$ В получены следующие данные:

Объем титранта, см ³	0	0,2	0,4	0,5	1,0	1,5	2	2,5	3,0
Ток, мкА	60	60	60	61	61	120	176	230	285

Построить график и определить молярную концентрацию цинка в исследуемом растворе.

61. Определить молярную концентрацию свинца, если при амперометрическом титровании 10,0 см³ рабочим раствором сульфата калия с концентрацией 5,34 мг/см³ при $E = 1,0$ В получили следующие результаты:

Объем титранта, см ³	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Ток, мкА	151	106	57	31	31	31

62. Определить нормальную концентрацию свинца, если при амперометрическом титровании 10,0 см³ этого раствора с помощью

сульфата калия с титром $5,34 \cdot 10^{-3}$ г/см³ при $E = 1,0$ В получили следующие данные:

Объем титранта, см ³	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Ток, мкА	215	163	113	60	40	39

63. Определить титр раствора свинца, если при амперометрическом титровании 10,0 см³ рабочим раствором сульфата калия с нормальной концентрацией 0,06117 моль/дм³ при $E = 1,0$ В получили следующие данные:

Объем титранта, см ³	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Ток, мкА	260	198	137	75	43	42

64. Вычислить массовую долю свинца в исследуемом растворе, если при амперометрическом титровании его 10,0 см³ рабочим раствором сульфата калия с молярной концентрацией 0,1235 моль/дм³ при $E = 1,0$ В были получены следующие данные:

Объем титранта, см ³	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Ток, мкА	308	240	172	102	42	42

65. Построить график и определить концентрацию свинца (в мг/дм³), если при амперометрическом титровании 10,0 см³ раствором сульфата калия с концентрацией 5,34 г/дм³ при $E = 1,0$ В получены следующие данные:

Объем титранта, см ³	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Ток, мкА	105	72	40	30	30	29,5

66. Для определения сурьмы в кварце методом сравнения на фоне смеси 0,5 М Н₂SO₄, 0,5 М КСl и 10⁻⁵ М метиленового синего при $E_{1/2}(\text{Sb}) = -0,14$ В нас. к. з. по двум стандартным растворам сурьмы с концентрацией 0,1565 и 0,1205 мг/дм³ получили соответственно две полярографические волны 15,4 и 12,0 см. Определить содержание сурьмы (в мг) в 25 см³ исследуемого раствора, если высота волны составила 12,5 см.

67. Определение мышьяка в сточной воде методом сравнения выполняют в среде 0,04 М Н₂SO₄, потенциал пика равен -0,97 В нас. к.э. При полярографировании двух стандартных растворов мышьяка с молярными концентрациями 0,001000 и 0,001500 получили волны высотой 25,6 и 31,5 мм. Определить молярную концентрацию исследуемого раствора мышьяка, если условия полярографирования одинаковы, а высота волны в этом случае равна 30,0 мм.

68. Висмут в минеральном сырье определяют методом сравнения в среде 1,2 М НСl в присутствии NaH₂PO₄, $E_{1/2} = -0,10$ В отн. нас. к.э. При полярографировании исследуемого раствора висмута получена высота волны 120 мм, а полярографирование в тех же условиях двух стандартных его растворов с титрами 0,000125 и 0,000202 дало соответственно волны 85 и 153 мм. Определить концентрацию висмута (в г/см³) в исследуемом растворе.

69. Содержание германия в углях определяли методом сравнения в аммиачном растворе с рН = 8,3; $E_{1/2} = -1,3$ В нас. к.э. При полярографировании исследуемого раствора была получена волна

17,5 см. В этих же условиях полярографировали стандартные растворы германия с концентрацией 0,001105 и 0,001421 моль/дм³, которым соответствовали волны высотой 13,2 и 20,0 см. Какова молярная концентрация германия в неизвестном растворе?

8.5. Кондуктометрический метод

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности растворов. Электропроводностью (W) называют величину, обратную сопротивлению (R); ее размерность Ом⁻¹.

$$W = 1/R.$$

Электропроводность раствора зависит от числа ионов в единице объема раствора, т.е. от концентрации C , от подвижности этих ионов — V .

На основании известных из физики и физической химии соотношений

$$W = K \frac{CVS}{Z},$$

где Z — расстояние между электродами, см; S — площадь электродов; K — коэффициент пропорциональности.

Для конкретной пары электродов при неизменном расстоянии между ними S/Z является постоянной величиной. Тогда

$$W = K' CV, \text{ где } K' = K \frac{S}{Z}.$$

При расчетах в кондуктометрии используют понятие "удельная электропроводность (κ)"; это электропроводность раствора, заключенного между плоскими электродами площадью 1 см² каждый, находящихся друг от друга на расстоянии 1 см.

$$\kappa = W \frac{Z}{S} \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}\text{)}.$$

В расчетах удобно пользоваться эквивалентной электропроводностью (λ), которая равна:

$$\lambda = \kappa/n,$$

где n — число молей эквивалента в 1 см³ раствора.

Эквивалентная электропроводность λ_{∞} при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей катиона U и аниона V .

Отношение эквивалентной электропроводности раствора слабого электролита к эквивалентной электропроводности этого электролита при бесконечном разбавлении равна степени диссоциации α этого электролита:

$$\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}.$$

8.5.1. Решение типовых задач

Пример 8.14. Сопротивление 0,5 М раствора K_2SO_4 в ячейке с электродами площадью 1,35 cm^2 и расстоянием между ними 0,45 см равно 4,86 Ом. Определить эквивалентную электропроводность раствора.

Решение. Электропроводность раствора равна

$$1/R = W = 1 : 4,86 = 0,206 \text{ Ом}^{-1}.$$

Находим удельную электропроводность раствора:

$$\kappa = W \frac{Z}{S} = \frac{0,206 \cdot 0,45}{1,36} = 0,0682 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Фактор эквивалентности K_2SO_4 равен 1/2; следовательно, данный 0,5 М раствор является нормальным ($1/2 K_2SO_4 = 10^{-3}$ моль/ cm^3 и $\lambda = \kappa/n = 0,0682/1 \cdot 10^{-3} = 68,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$).

Пример 8.15. Определить массовую долю уксусной кислоты в растворе, если его удельная электропроводность равна $0,75 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а зависимость между концентрацией уксусной кислоты в воде и удельной электропроводностью представлена в следующем виде:

C_{CH_3COOH} , моль/ dm^3	0,167	0,833	1,666	2,500	3,333
κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	3,50	1,46	0,90	0,64	0,47

Решение. Строим графическую зависимость концентрация — удельная электропроводность (рис. 8.5). По графику находим концентрацию уксусной кислоты: 2 моль/ dm^3 . По таблице справочника определяем, что данной концентрации соответствует 11,7% кислоты.

Пример 8.16. При кондуктометрическом титровании сульфата калия 1,2 М раствором ацетата бария найдена следующая зависимость между электропроводностью W раствора и количеством добавленного титранта V :

Объем титранта, cm^3	0,5	1	2	3	4	5
W , Ом^{-1}	4,00	3,21	1,85	1,15	2,50	3,56

Построить график и определить количество сульфата калия (моль).

Решение. Строим графическую зависимость электропроводности от объема введенного раствора $Ba(CH_3COO)_2$ (рис. 8.6). По данным графика находим эквивалентный объем ацетата бария, равный 2,75 cm^3 . Следовательно, в исследуемом растворе содержится $2,75 \cdot 1,2 = 3,3$ ммоль сульфата калия.

Пример 8.17. Удельная электропроводность 0,0109 М раствора аммиака равна $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить константу диссоциации.

Решение. Определяем эквивалентную электропроводность раствора:

$$\lambda = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3}{0,0109} = 9,38 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

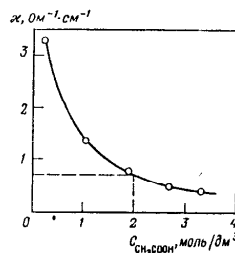


Рис. 8.5. График зависимости удельной электропроводности от концентрации уксусной кислоты

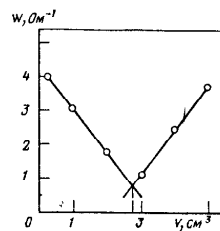


Рис. 8.6. Кондуктометрическое титрование сульфата калия раствором ацетата бария

По справочным данным находим значения подвижностей ионов NH_4^+ и OH^- (см. Приложение II, табл. 5) и рассчитываем эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении:

$$\lambda_{\infty} = 76 + 205 = 281 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2 \text{ (при } 25^\circ C \text{)}.$$

Рассчитываем степень диссоциации: $\alpha = 9,38/281 = 0,0334$. Отсюда константа диссоциации равна

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{(0,0334)^2 \cdot 0,0109}{1 - 0,0334} = 1,26 \cdot 10^{-5}.$$

8.5.2. Контрольные вопросы

- В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
- Каким образом происходит перенос электричества в растворах?
- Какая зависимость существует между электропроводностью и сопротивлением среды?
- Что такое удельное сопротивление?
- Что такое удельная электропроводность?
- Какая зависимость существует между электропроводностью и удельной электропроводностью?
- Какая зависимость существует между удельным сопротивлением и удельной электропроводностью раствора?
- Что такое эквивалентная или молярная электропроводность и как она связана с удельной электропроводностью?
- Как рассчитать эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении?
- Как рассчитать степень диссоциации слабого электролита по известной эквивалентной электропроводности раствора данной концентрации?
- Вычислить эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении следующих электролитов: 1) H_2O ; 2)

K₄Fe(CN)₆; 3) (NH₄)₃Fe(CN)₆; 4) PbCrO₄; 5) FeBr₃; 6) Ba₃(PO₄)₂; 7) AgI; 8) CaCl₂; 9) Sr(NO₃)₂; 10) Zn(ClO₄)₂; 11) MgCO₃; 12) NaIO₃.
Температура растворов 25°C.

12. В чем сущность кондуктометрического титрования?

13. Каковы достоинства и недостатки кондуктометрического метода анализа?

14. Можно ли применять кондуктометрию в автоматическом контроле различных химических производств?

15. В чем сущность высокочастотного титрования?

8.5.3. Задачи для самостоятельного решения

70. Для различных концентраций NaOH в воде получили следующие эквивалентные электропроводности растворов:

C , моль/дм ³	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
λ , Ом ⁻¹ · моль ⁻¹ · см ²	219	213	206	203	197

Построить график зависимости удельной электропроводности от молярной концентрации и определить массовую долю NaOH в растворе, если его удельная электропроводность 0,045 Ом⁻¹ · см⁻¹.

71. Для водного раствора KCl нашли следующие зависимости удельной электропроводности от массовой доли растворов:

Массовая доля, %	5	10	15	20	25
λ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	0,092	0,180	0,260	0,336	0,402

Построить график и определить титр раствора KCl, если удельная электропроводность его равна 0,220 Ом⁻¹ · см⁻¹. Плотность раствора равна 1.

72. По приведенным ниже данным построить график зависимости сопротивления от концентрации раствора KI в спирте и определить молярную концентрацию этого раствора, если сопротивление его равно 2,5 Ом.

Титр, г/см ³	2,08 · 10 ⁻³	4,16 · 10 ⁻³	7,12 · 10 ⁻³	9,64 · 10 ⁻³	13,4 · 10 ⁻³
R , Ом	7,20	3,64	2,15	1,59	1,16

73. При измерении электропроводности раствора CaCl₂ в воде для различных содержаний его были получены следующие данные:

Массовая доля CaCl ₂ , %	0,5	2,5	5	7,5	10
λ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	7,00	2,92	1,80	1,28	0,94

Построить график и найти нормальную концентрацию раствора CaCl₂, если его удельная электропроводность 2,00 Ом⁻¹ · см⁻¹.

74. Для ряда стандартных растворов уксусной кислоты получены следующие значения удельной электропроводности:

C , моль/дм ³	0,083	0,42	0,83	1,25	1,67
λ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	1,75	0,73	0,45	0,32	0,24

Построить график и найти титр кислоты, если удельная электропроводность равна 1,00 Ом⁻¹ · см⁻¹.

75. Найти сопротивление раствора азотной кислоты (в Ом), если площадь электродов равна 11,2 см², расстояние между электродами 0,65 см, удельная электропроводность 0,15 Ом⁻¹ · см⁻¹.

76. Каким должно быть расстояние между электродами диаметром 1,5 см, если напряжение на электродах 2,5 В и сила тока, протекающего через 5 · 10⁻⁴ М раствор хлорида натрия при 20°C, равно 2,5 мА?

77. Определить площадь квадратного электрода, если расстояние между электродами 0,3 см, а сопротивление 0,05 М раствора хлорида калия 5 Ом.

78. Чему равна сила тока, протекающего через раствор серной кислоты с массовой долей 10%, если площадь электродов 2,5 см², расстояние между электродами 1 см, напряжение на электродах 0,5 В, удельная электропроводность 0,15 Ом⁻¹ · см⁻¹?

79. Определить удельную электропроводность раствора сульфата калия, если его сопротивление 2,5 Ом, площадь электродов 5 см², расстояние между ними 0,75 см.

80. Через раствор нитрата серебра, содержащего 3 · 10⁻⁴ г/дм³, пропускали ток напряжением 0,55 В и силой 5 мА, расстояние между электродами 1,8 см; площадь электродов 1,64 см². Какова эквивалентная электропроводность данного раствора?

81. Найти сопротивление 0,5 М раствора хлорида калия, если площадь электродов 1,25 см², расстояние между ними 0,65 см, эквивалентная электропроводность KCl 86,3 Ом⁻¹ · см² · моль⁻¹.

82. При титровании 50 см³ раствора уксусной кислоты 1 М раствором гидроксида калия были получены следующие данные:

$V(KOH)$, см ³	4,0	4,5	5	5,5	6	6,5	7,5	8,5
λ , Ом ⁻¹	37,5	34,0	31,1	28,5	26,6	26,4	27,5	26,0

Определить титр раствора уксусной кислоты.

83. При титровании 25 см³ азотной кислоты 10%-ным раствором гидроксида натрия были получены следующие результаты:

$V(NaOH)$, см ³	1,6	3,0	4,6	7,8	10,0	16,7
λ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	1,6	1,28	0,93	0,82	1,19	1,48

Найти молярную концентрацию азотной кислоты.

84. Определить эквивалентную электропроводность раствора хлороводородной кислоты с массовой долей 10%, если была получена следующая зависимость:

$\lambda(HCl)$, моль/дм ³	1	2	4	6	8	10
λ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	8,72	10,81	13,00	14,32	13,4	10,85

85. Рассчитать удельное сопротивление раствора серной кислоты с титром 0,245 г/см³, если была получена следующая зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора:

$C(1/2 H_2SO_4)$, моль/дм ³	2	4	6	8	10
λ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	7,90	10,55	12,40	13,40	12,51

86. Рассчитать эквивалентную электропроводность 20%-ного раствора KCl, если была получена следующая зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора:

$\lambda(KCl)$, моль/дм ³	2	4	6	8	10
λ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	5,60	8,18	9,81	9,91	8,40

87. Чему равно удельное сопротивление 4,2 М раствора MgSO_4 , если между концентрацией и удельной электропроводностью найдена следующая зависимость:

$C(1/2\text{MgSO}_4)$, моль/дм ³	1	2	4	6	8	10
κ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	1,35	2,31	3,45	3,82	3,65	3,13

88. При кондуктометрическом титровании сульфата натрия 0,1 М раствором ацетата бария были получены следующие данные:

Объем титранта, см ³	0,5	1	2	3	4	5
κ , Ом ⁻¹	4,0	3,21	1,85	1,15	2,50	3,56

Построить график и определить количество моль эквивалентов Na_2SO_4 .

89. При кондуктометрическом титровании 2,5 см³ ацетата кальция 1,5 н. раствором оксалата натрия получены следующие данные:

$V(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, см ³	0,5	1	2	3,5	4	5
κ , Ом ⁻¹	2,51	2,50	2,49	3,18	3,75	5,10

Построить график и определить титр $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

90. При кондуктометрическом титровании 0,05 М раствора Na_2SO_4 0,8 М раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ получили следующие зависимости:

$V(\text{Ba}(\text{OH})_2)$, см ³	1	2	3	4	5	6
κ , Ом ⁻¹	2,51	2,50	2,49	3,18	3,75	5,10

Построить график и определить объем раствора сульфата натрия, взятый для анализа.

91. При кондуктометрическом титровании 100 см³ уксусной кислоты 1 М раствором гидроксида натрия получили следующие зависимости электропроводности от концентрации раствора:

$V(\text{HCl})$, см ³	0,5	1	1,5	2	3,5	4	5
κ , Ом ⁻¹	2,65	2,25	1,92	1,85	3,18	3,75	5,10

Построить график и определить степень диссоциации уксусной кислоты, если $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

92. При кондуктометрическом титровании 50 см³ смеси хлороводородной и уксусной кислоты 1 М раствором аммиака получены следующие результаты:

$V(\text{NH}_4\text{OH})$, см ³	0,5	1	2	3	3,5	4	4,5	5	6
κ , Ом ⁻¹	4,00	3,21	1,85	1,00	1,22	1,48	1,50	1,51	1,50

По графику найти две точки эквивалентности, соответствующие двум изгибам кривой, и определить соотношение кислот в смеси (%).

93. Определить удельную электропроводность 0,01 М раствора HIO_3 , если $K_{\text{дис}}$ кислоты равна 0,16.

94. Определить степень диссоциации $6,25 \cdot 10^{-2}$ М раствора

этиламина $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$; подвижность иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ равна 58,6, а эквивалентная электропроводность этого раствора — 20,99 Ом⁻¹ · моль-экв⁻¹ · см².

95. Определить константу диссоциации гидроксида аммония, если эквивалентная электропроводность $8,2 \cdot 10^{-3}$ М раствора NH_4OH равна 12,43 Ом⁻¹ · моль⁻¹ · см².

96. Константа диссоциации NH_4OH равна $1,7 \cdot 10^{-5}$. Определить удельную электропроводность 0,0205 М раствора.

97. Определить степень диссоциации 0,1 М раствора HIO_3 , если удельная электропроводность этого раствора 4,02 Ом⁻¹ · см⁻¹.

Глава 9

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектроскопические методы анализа основаны на измерении интенсивности электромагнитного излучения, которое испускается анализируемым веществом (эмиссионный спектральный анализ) либо поглощается им. В последнем случае методы анализа называют абсорбционными. Они получили широкое распространение в различных областях науки и техники. Классификация этих методов приводится в учебниках, указанных в списке литературы.

9.1. Фотометрический анализ

Фотометрический анализ — это группа методов аналитической химии, основанных на измерении поглощения электромагнитного излучения в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра растворами анализируемых веществ. Понижение интенсивности монохроматического излучения зависит от концентрации поглощающего вещества и толщины слоя раствора. Эта зависимость выражается законом Бугера (основной закон светопоглощения)*:

$$A = \epsilon_{\lambda} C l, \quad (9.1)$$

где A — оптическая плотность раствора (поглощение, или абсорбция); ϵ_{λ} — коэффициент молярного поглощения; C — концентрация раствора, моль/дм³; l — толщина слоя раствора, см.

Оптическая плотность раствора — это безразмерная величина, определяемая из соотношения:

$$A = \lg \frac{I_0}{I},$$

где I_0 — интенсивность потока излучения, падающего на раствор; I — интенсивность потока излучения, прошедшего через раствор.

* Правомочность наименования основного закона светопоглощения законом Бугера обоснована в учебнике А.Т. Пилипенко и И.В. Пятницкого (см. список литературы).

Коэффициент молярного поглощения ϵ_λ равен оптической плотности 1 M раствора окрашенного комплекса, помещенного в кювету с толщиной слоя 1 см. Величина ϵ_λ зависит от длины волны проходящего света, температуры раствора и природы окрашенного комплекса и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворенного вещества. Коэффициент молярного поглощения является индивидуальной характеристикой комплекса и определяет чувствительность фотометрической реакции. Его значения могут варьировать в пределах $10^2 - 10^5$ в зависимости от природы комплекса.

Наряду с оптической плотностью (поглощением) для характеристики ослабления измерения при прохождении через анализируемое вещество используют величину пропускания (T).

$$T = I/I_0,$$

тогда

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = -\lg T.$$

Расчеты концентраций растворов на основе фотометрических измерений основаны на применении закона Бугера. Основные приемы фотометрического анализа детально изложены в учебниках и монографиях.

9.1.1. Решение типовых задач

Пример 9.1. Светопропускание исследуемого раствора равно 80%. Вычислить оптическую плотность этого раствора.

Решение. Вычисление проводится по формуле:

$$A = -\lg T = -\lg 0,8 = 0,097.$$

Пример 9.2. Коэффициент молярного поглощения KMnO_4 при длине волны 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете толщиной слоя 2 см равна 0,80. Чему равен $T(\text{KMnO}_4/\text{Mn})$, г/см³?

Решение. Из уравнения (9.1) можно вычислить молярную концентрацию:

$$\begin{aligned} C(\text{KMnO}_4) &= \frac{0,8}{2420 \cdot 2} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3, \\ T(\text{KMnO}_4/\text{Mn}) &= \frac{C(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Mn})}{100} = \\ &= \frac{1,65 \cdot 10^{-4} \cdot 55}{100} = 9,08 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3, \end{aligned}$$

где $C(\text{KMnO}_4)$ — молярная концентрация раствора; $M(\text{Mn})$ — молярная масса марганца.

Пример 9.3. Рассчитать минимально определяемую массу (в мг) железа(III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной

среде при использовании кюветы с толщиной слоя $l = 5$ см; объем окрашенного раствора V равен 5 см³; коэффициент молярного поглощения равен 4000; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

Решение. Минимально определяемую концентрацию $C_{\text{мин}}$ можно определить из уравнения

$$C_{\text{мин}} = \frac{A}{\epsilon l},$$

подставив в него данные из условия задачи:

$$C_{\text{мин}} = \frac{0,011}{4000 \cdot 5} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Минимальную навеску определяют по уравнению $m = nM$, где m — масса вещества, г; M — молярная масса данного вещества, г/моль; n — число молей вещества; $n = CV$, откуда

$$\begin{aligned} m_{\text{м.тн}}(\text{Fe}^{3+}) &= 55,85 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1,396 \cdot 10^{-7} = \\ &= 1,396 \cdot 10^{-4} \text{ мг.} \end{aligned}$$

Пример 9.4. Навеску стали 0,2500 г растворили в смеси кислот. Раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 100 см³. К 25 см³ полученного раствора добавили для определения титана пероксид водорода, фосфорную кислоту, разбавили до 50 см³. Оптическая плотность полученного желтого раствора равна 0,220. К другой порции 25 см³ добавили раствор, содержащий 0,20 мг титана и обработали аналогично первому раствору. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,500. Чему равна массовая доля титана в стали?

Решение. В данном случае для определения массы титана использован метод добавок. В соответствии с основным законом светопоглощения можно записать два уравнения:

$$A_X = \epsilon C_X l; \quad A(X + C_{\text{см}}) = \epsilon(C_X + C_{\text{см}})l.$$

Поскольку ϵ и l не изменяются при измерениях первого и второго растворов, можно определить C_X (фактически это будет число, показывающее, сколько миллиграммов титана содержится в анализируемой пробе):

$$\frac{0,220}{0,500} = \frac{C_X}{C_X + 0,20}; \quad C_X = 0,1571 \text{ мг.}$$

Поскольку для анализа взята аликвотная часть, равная 1/4 от всей пробы, содержание титана равно

$$m(\text{Ti}) = 0,1571 \cdot 4 = 0,629 \text{ мг.}$$

Массовую долю титана можно определить из пропорций:

$$\begin{array}{l} 0,2500 \cdot 10^3 - 100\% \\ 0,629 - W_{Ti} \end{array} \quad W_{Ti} = \frac{0,629 \cdot 100}{250,0} = 0,25\%.$$

Пример 9.5. Для определения никеля в катализаторе гидрирования жиров навеску катализатора, равную 0,215 г, растворили, довели до метки в мерной колбе вместимостью 200 см³. К 10 см³ этого раствора добавили тартрата калия-натрия, аммиак, персульфат аммония, диметилглиоксим, подогрели в течение 5 минут, охладили. По градуировочному графику определили, что в анализируемом растворе содержится 2,1 мг никеля. Определить массовую долю никеля в катализаторе.

Решение. По результатам измерений найдено, что в 1/20 части пробы содержится 2,1 мг никеля. Следовательно, во всей пробе содержание никеля равно

$$m_{Ni} = 20 \cdot 2,1 = 42 \text{ мг.}$$

Массовую долю никеля можно определить из пропорции:

$$\begin{array}{l} 215 \text{ мг} - 100\% \\ 42 \text{ мг} - W_{Ni} \end{array} \quad W_{Ni} = \frac{42 \cdot 100}{215} = 19,53\%.$$

9.1.2. Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте коэффициент пропускания T и оптическую плотность A и взаимосвязь между ними.
2. Приведите математическое выражение основного закона светопоглощения. Физический смысл коэффициента молярного светопоглощения.
3. В чем смысл аддитивности оптической плотности?
4. Какие факторы могут привести к нарушению линейной зависимости оптической плотности от концентрации?
5. В каких единицах можно представить графическое выражение спектра поглощения?
6. Дайте характеристику полосы поглощения в спектре.
7. Как выбрать длину волны (светофильтра) при анализе по светопоглощению?
8. При каких значениях T и A обеспечивается минимальная погрешность измерения?
9. Какой интервал значений A рекомендуется для работы на фотозлектроколориметрах?
10. Как выбрать концентрацию при анализе по светопоглощению?
11. Приведите примеры использования в фотометрическом анализе реакций комплексообразования для получения окрашенных веществ.
12. Приведите примеры использования в фотометрическом анализе для тех же целей реакций окисления-восстановления,

образования малорастворимых соединений, синтеза и разрушения органических соединений.

13. Как выбрать длину волны при анализе по светопоглощению, если в спектре поглощения имеется несколько максимумов?

14. В чем сущность метода сравнения в фотометрическом (спектрофотометрическом) анализе?

15. В чем сущность метода стандартных добавок в фотометрическом анализе и особенности метода?

16. В чем сущность метода градуировочного графика в фотометрическом анализе?

17. Расскажите о применении уравнения градуировочного графика, параметры которого вычисляются по методу наименьших квадратов.

18. В чем особенности метода дифференциальной фотометрии в фотометрическом анализе метода?

19. В чем особенности метода фотометрического (спектрофотометрического) титрования?

20. В чем сущность фотометрического определения смеси окрашенных веществ без их разделения?

21. Приведите примеры фотометрических определений веществ по их собственному светопоглощению.

22. Назовите основные узлы приборов, применяемых для анализа по светопоглощению; их назначение.

23. Охарактеризуйте особенности спектрофотометрии в ультрафиолетовой области спектра.

24. В чем сущность и назначение нулевых растворов и растворов сравнения?

25. В чем особенность фотометрического определения железа в присутствии никеля, хрома и марганца и двух красителей без предварительного их разделения?

9.1.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать пределы измерения оптических плотностей растворов, если пределы измерений поглощения света составляют от 4 до 88%.
2. Выразить оптическую плотность в процентах пропускания: а) 0,054; б) 0,801; в) 0,521.
3. Переведите данные измерения пропускания в оптические плотности: а) 22,2%; б) 52,5%; в) 79,8%.
4. Пропускание раствора $KMnO_4$ с концентрацией 5 мг/см³, измеренное в кювете с $l = 2$ см при 520 нм, равно 0,400. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения $KMnO_4$.
5. Пропускание раствора с концентрацией вещества 3,2 мг Al в 100 см³, измеренное при 480 нм в кювете с $l = 2$ см, равно 34,6%. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения этого вещества.
6. Коэффициент молярного поглощения комплекса $Fe(SCN)^{2+}$ при 580 нм равен $6 \cdot 10^3$. Рассчитайте оптическую плотность $3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете с $l = 2,0$ см.
7. К аликвотной части 25,0 см³ раствора, содержащего 4,5 мг/см³ железа(III), добавили избыток $KSCN$ и разбавили его до

конечного объема 50 см³. Какова оптическая плотность полученного раствора, измеренная при 570 нм в кювете с $l = 2$ см. Коэффициент молярного поглощения роданидного комплекса железа равен $5,5 \cdot 10^3$.

8. В каких единицах выражается коэффициент молярного поглощения, если концентрация выражена в мкг/см³?

9. Коэффициент молярного поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в СНСl₃ при $\lambda = 290$ нм равен 30000. Какое минимальное содержание бериллия (в %) можно определить в навеске 1 г, растворенной в 50 см³ в кювете с $l = 5$ см, если минимальное значение оптической плотности, которое с удовлетворительной точностью можно измерить на ФЭК-М, равно 0,02?

В окрашенном соединении соотношение бериллия и ацетилацетона равно 1 : 1.

10. При фотометрировании раствора сульфосалицилатного комплекса железа получили относительную оптическую плотность 0,200. Раствор сравнения содержал 0,0500 мг Fe в 50 см³, толщина кюветы $l = 5$ см. Определить концентрацию железа в растворе, если коэффициент молярного поглощения комплекса в этих условиях составляет 2500.

11. Навеску стали 1,2 г растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 50 см³. Из 5 см³ этого раствора после соответствующей обработки было получено 100 см³ окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,12. Из стандартного раствора, содержащего 0,1124 г H₂MoO₄ · 2H₂O в 100 см³ раствора, были отобраны указанные ниже объемы и после обработки фенилгидразином и разбавлении до 100 см³ получены следующие оптические плотности:

Отобранные объемы, см ³	2	4	6	8	10
Оптическая плотность	0,05	0,11	0,16	0,21	0,25

Вычислить массовую долю молибдена в стали (в %).

12. Для определения меди в сплаве из навески 0,300 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250 см³ окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 1 см была 0,250. Определить массовую долю меди в сплаве (в %); коэффициент молярного поглощения аммиаката меди равен 400.

13. Вычислить коэффициент молярного поглощения комплекса меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,40 мг меди в 250 см³, при толщине слоя кюветы $l = 1$ см равна 0,150.

14. Коэффициент молярного поглощения комплекса железа с сульфосалициловой кислотой при $\lambda = 416$ нм равен 4500. Определить, какую навеску Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O надо растворить в 50 см³, чтобы из 5 см³ этого раствора после соответствующей обработки и разбавления до 25 см³ был получен окрашенный раствор, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя $l = 1$ см была бы равна 1,2.

15. Коэффициент молярного поглощения окрашенного комплекса никеля с α -бензоилдиоксимом при $\lambda = 406$ нм равен 12500.

Какую минимальную концентрацию никеля (в мг/см³) можно определить фотометрически в кювете с $l = 0,5$ см, если минимальная оптическая плотность, регистрируемая прибором, равна $\approx 0,02$?

16. Вычислить коэффициент молярного поглощения комплекса меди (состав комплекса 1 : 1), если оптическая плотность раствора, содержащего 0,50 мг меди в 250 см³, при толщине поглощающего слоя $l = 1$ см равна 0,150.

17. Из навески цветного сплава 0,350 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250 см³ окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете $l = 1$ см была равна 0,200. Определить массовую долю меди (в %), если коэффициент молярного поглощения аммиаката меди равен 450.

18. Навеску стали 0,2500 г растворили в смеси кислот, перевели в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавили до метки водой, перемешали. К 25 см³ полученного раствора добавили для определения титана пероксид водорода, фосфорную кислоту, разбавили водой до объема 50 см³. Оптическая плотность полученного раствора равна 0,220. Другую порцию раствора 25 см³, содержащую 0,20 мг титана, обработали аналогично первому. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,500. Чему равна массовая доля титана в сплаве?

19. При фотоколориметрическом определении Fe методом сравнения оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 0,175 мг Fe³⁺, равна 0,248. Какова массовая доля железа в руде, если навеску ее, равную 0,200 г, растворили в 100 см³; для анализа отобраны 0,5 см³ раствора, оптическая плотность полученного раствора после добавления всех реактивов равна 0,200?

20. Коэффициент молярного поглощения комплексного соединения алюминия с ализарином ϵ равен $1,6 \cdot 10^4$ при $\lambda = 485$. Какую кювету следует выбрать для фотометрирования, чтобы оптическая плотность раствора была не менее 0,3 при содержании алюминия 10^{-5} моль/дм³ в фотометрируемом растворе?

21. Вычислить коэффициент молярного поглощения меди с 2,2-дихинолином при $\lambda = 546$ нм, если оптическая плотность $2 \cdot 10^{-5}$ M раствора этого соединения в кювете с $l = 5$ см равна 0,252?

22. Коэффициент молярного поглощения свинца с дитизоном при $\lambda = 485$ нм равен $6,8 \cdot 10^4$. Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 3 мкг PbO₂ в 5 см³ при измерении в 1-сантиметровой кювете?

23. Для фотометрического определения молибдена в минерале с дитиолом приготовлен стандартный раствор молибдата аммония растворением 0,1000 г его в 500 см³. Аликвотные части раствора (V) после обработки реактивом и доведения объема до 50 см³ сфотометрированы. Данные измерения приведены:

V, см ³	0,5	1	1,5	2,0
A	0,231	0,465	0,690	0,940

Определить содержание MoO₃ в минерале, если для анализа взята навеска 0,2400 г, растворена в 100 см³. К аликвотной части ее, равной 10 см³, прибавлен тот же реактив, объем доведен до 50 см³. Оптическая плотность такого раствора будет равна 0,510.

24. Для определения в сточной воде суммарного содержания тяжелых металлов (свинец, медь, кадмий и т.д.) их извлекают из воды в виде дитизонатных комплексов четыреххлористым углеродом, далее, после удаления избытка дитизона, обрабатывают солью Hg^{II} для перевода в дитизонат ртути, который фотометрируют. Оптическая плотность дитизоната ртути, полученного обработкой 500 см^3 воды, равна 0,110 при $\lambda = 485$ нм. 500 см^3 стандартного раствора, содержащего 2 см^3 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с $T = 0,00001542$ г/см³, провели через все стадии анализа аналогично исследуемому раствору. Оптическая плотность его оказалась равной 0,280. Каково суммарное содержание тяжелых металлов в сточной воде (в ммоль/дм³)?

25. Для определения в сточной воде висмута (в мг/дм³) пробу ее 10 см^3 поместили в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , подкислили разбавленной азотной кислотой, прибавили раствор висмута-1 (реагент на висмут), довели до метки водой. Оптическая плотность полученного раствора при $\lambda = 440$ нм в кювете с $l = 2$ см оказалась равной 0,150. Оптическая плотность стандартного раствора, полученного обработкой 1 см^3 10^{-4} М раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в аналогичных условиях, равна 0,200. Каково содержание висмута в воде? Не превышает ли оно ПДК, равную 0,5 мг/дм³?

26. Для построения градуировочного графика с целью определения ионов NO_3^- в воде использовали стандартный раствор KNO_3 с $T(\text{KNO}_3/\text{NO}_3^-) = 0,01$ мг/см³. Пробу в интервале 0,1 — 0,8 см^3 обрабатывали необходимыми реактивами, прибавили 0,1%-ный раствор хромотроповой кислоты, довели до объема 10 см^3 концентрированной серной кислотой и измеряли оптическую плотность в трехсантиметровой кювете. Результаты измерений представлены ниже (V — объем стандартного раствора):

$V, \text{см}^3$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
Оптическая плотность	0,100	0,202	0,318	0,603	0,802

2,5 см^3 анализируемой воды провели через все стадии анализа, как и стандартный раствор; оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,550. Определить содержание ионов NO_3^- в анализируемой воде (мг/дм³), во сколько раз концентрация ионов NO_3^- ниже ПДК, которая равна 10 мг/дм³?

27. Из 1 см^3 раствора ZnCl_2 с $T(\text{ZnCl}_2/\text{Zn}) = 1$ мкг/см³ цинк проэкстрагировали 10 см^3 четыреххлористого углерода. Оптическая плотность экстракта при 535 нм равна 0,408 в 3-сантиметровой кювете. К другой порции раствора ZnCl_2 , также равной 1 см^3 , прибавили 10 см^3 пробы анализируемой воды, проделали все операции. Оптическая плотность экстракта оказалась равной 0,624. Определить содержание цинка в воде (в мг/дм³). Соответствует ли данная вода санитарной норме по цинку? ПДК(Zn) = 1 мг/дм³.

28. Для определения содержания ацетона в сточной воде используют реакцию конденсации его с фурфуролом; в результате этой реакции образуется соединение, окрашенное в кислой среде в

фиолетово-красный цвет, максимум поглощения которого приходится на 520 — 540 нм. Для анализа отобрали 200 см^3 воды, отогнали из нее 2/3 объема, отгон разбавили в мерной колбе вместимостью 250 см^3 . Для анализа отобрали 2,5 см^3 пробы. По градуировочному графику нашли, что в аликвоте содержится 2,5 мкг ацетона. Определить содержание ацетона в воде (в мг/дм³).

29. ПДК для фенола (PhOH) в природной воде равна 0,001 мг/дм³. Для определения фенолов в воде производства формальдегидных смол 100 см^3 воды разбавили до 500 см^3 , пропустили через колонку с активированным углем для удаления примесей, мешающих определению; далее фенолы проэкстрагировали в кислой среде, к экстракту прибавили 4-аминоантипирин, с которым фенолы при $\text{pH} = 10,00$ образуют окрашенные соединения с максимумом поглощения при $\lambda = 460$ нм. Оптическая плотность исследуемого раствора равна 0,160. Стандартный раствор приготовлен разбавлением 1 см^3 раствора с $T(\text{PhOH}) = 1$ мкг/см³ в мерной колбе вместимостью 500 см^3 . Оптическая плотность стандартного раствора, проведенного через все стадии анализа, оказалась равной 0,175. Какова концентрация фенола в сточной воде? Можно ли ее выпустить в естественный водоем?

9.2. Атомно-абсорбционный спектроскопия

Атомно-абсорбционный метод анализа основан на поглощении электромагнитного излучения определенной частоты атомами определяемого элемента, находящегося в газовой фазе. Электромагнитное излучение, используемое в атомно-абсорбционном анализе, получают при помощи специальных ламп; катод этих ламп выполнен из металла, концентрацию которого необходимо определить. Таким образом достигается избирательность анализа.

Чем больше концентрация определяемого элемента в атомизаторе (зона пламени горелки, электроатомизатор и др.), тем интенсивнее поглощение характеристичного излучения, проходящего через плазму.

Таким образом, ослабление излучения пропорционально концентрации определяемого элемента. Результат анализа рассчитывают, используя зависимость величины атомного поглощения (A_X) от концентрации определяемого элемента (C_X). Эта зависимость описывается основным законом светопоглощения

$$A_X = \lg \frac{I_0}{I} = k C_X l,$$

где A_X — абсорбция поглощающего слоя плазмы; k — атомный коэффициент абсорбции; l — толщина поглощающего слоя плазмы; I_0 — интенсивность исходного излучения; I — интенсивность ослабленного излучения.

Для определения концентрации элементов атомно-

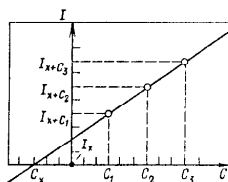


Рис. 9.1. Градуировочный график для определения концентрации «методом стандартных добавок»

абсорбционным методом используют три способа: метод сравнения, метод градуировочного графика и метод добавок.

1. Сущность метода сравнения состоит в том, что при одном режиме работы атомно-абсорбционного спектрофотометра измеряют величины атомного поглощения стандартного ($A_{\text{ст}}$) и анализируемого (A_X) растворов и далее рассчитывают концентрацию определяемого элемента по формуле:

$$C_X = C_{\text{ст}} \cdot \frac{A_X}{A_{\text{ст}}} \quad (9.2)$$

Конечный результат рассчитывают с учетом величины навески анализируемой пробы и ее дальнейшего разбавления. Важным условием метода является близость химического состава исследуемого и стандартного растворов.

2. Широкое применение в практике находит и метод градуировочного графика. Готовят 5 — 7 стандартных растворов определяемого элемента и измеряют их атомные поглощения. Строят градуировочный график в координатах $A - C$. Одновременно измеряют поглощение анализируемого раствора (A_X) и по градуировочному графику методом интерполяции находят концентрацию определяемого раствора (C_X).

3. Для уменьшения влияния примесей при определении элементов широко используют "метод стандартных добавок". Сущность его состоит в использовании в качестве растворов сравнения самих анализируемых проб. Пусть в анализируемом растворе концентрация определяемого элемента C_X . При подготовке пробы к анализу отбирают четыре одинаковые порции раствора в мерные колбы одинаковой вместимости. К трем из них прибавляют различные объемы стандартного раствора определяемого элемента и доводят дистиллированной водой до метки. В результате получают четыре пробы с концентрациями: C_X ; $C_X + C_1$; $C_X + C_2$; $C_X + C_3$, причем добавки стандартного раствора должны находиться в пределах $\approx 1/2 C_X$; $\approx C_X$ или $2 C_X$. Для каждого из полученных растворов измеряют атомное поглощение и строят градуировочный

график в координатах $I - C$. Точка пересечения прямой с осью абсцисс даст величину C_X , т.е. концентрацию определяемого элемента в анализируемой пробе (рис. 9.1).

Возможен также аналитический путь расчета концентрации C_X по любой из точек:

$$C_X = C_1 \frac{A_X}{A_X + C_1 - A_X}$$

Преимущество метода добавок заключается в том, что часто удается компенсировать влияние физических и инструментальных помех.

9.2.1. Решение типовых задач

Пример 9.6. При определении магния методом сравнения взяли навеску сплава массой 0,1 г, растворили ее в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 200 см³. Для анализа взяли 10 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл. Атомное поглощение этого раствора составило 35 единиц шкалы прибора при 285,2 нм. Стандартный раствор магния с концентрацией 1 мкг Mg в 1 см³ характеризуется поглощением в 40 делений шкалы. Определить массовую долю магния в сплаве.

Решение. В методе сравнения используют формулу (9.2). $C_{\text{ст}}$ равна 1,0 мкг Hg в 1 см³; $A_X = 35$ ед.; $A_{\text{ст}} = 40$ ед. С учетом разбавления пробы m_X в 200 см³ раствора равна:

$$m_X = 1 \cdot \frac{35}{40} \cdot 200 \cdot \frac{100}{10} = 1750 \text{ мкг Mg в } 200 \text{ см}^3.$$

Массовая доля магния в сплаве равна:

$$W(\text{Mg}) = \frac{1750 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{0,1} = 1,75\%.$$

Пример 9.2. При определении марганца в алюминии атомно-абсорбционным способом был построен градуировочный график по следующим данным:

Концентрация стандартных растворов Mn, мкг/см ³	0,5	1,0	1,5	2,0
Атомное поглощение Mn при 279,5 нм (число делений)	12	25	37	49

Навеска анализируемого образца массой 0,2 г растворена в смеси кислот и перенесена в мерную колбу вместимостью 100 мл. Атомное поглощение этого раствора составляет 23 деления шкалы. Определить массовую долю марганца в алюминии (в %).

Решение. Согласно данным задачи, строим градуировочный график в координатах $C_{\text{ст}} - A_{\text{ст}}$. По графику, методом интер-

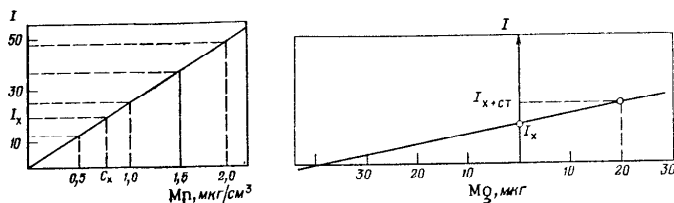


Рис. 9.2. Градуировочный график для определения марганца атомно-абсорбционным способом

Рис. 9.3. Градуировочный график для определения магния «методом стандартных добавок»

поляции по величине A_X находим C_X ; получаем — $C_X = 0,925$ мкг Мп в 1 см^3 (рис. 9.2). Массовая доля марганца в алюминии равна

$$W(\text{Mn}) = \frac{0,925 \cdot 100 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{0,2} = 0,0462\%.$$

Пример 9.8. При определении магния «методом стандартных добавок» в две мерные колбы вместимостью 50 см^3 прилили по 20 см^3 анализируемого раствора и в одну из них — 5 см^3 стандартного раствора магния с концентрацией 4 мкг Mg в см^3 , после чего объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой.

Атомное поглощение этих растворов при $285,2 \text{ нм}$ оказалось равным 15 и 23 ед. соответственно. Определить концентрацию магния в анализируемом растворе (в мг/дм^3) расчетным и градуировочными способами.

Решение. 1) Расчет

$$C_X = C_{\text{ст}} \frac{A_X}{A_X + c_{\text{т}} - A_X}$$

$$A_X = 15; A_X + c_{\text{т}} = 23; C_{\text{ст}} = 20 \text{ мкг};$$

$$C_X = 20 \cdot \frac{15}{23 - 15} = 37,5 \text{ мкг (в } 20 \text{ см}^3\text{)};$$

$$m(\text{Mg}) = \frac{C_X \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{20} = \frac{37,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{20} = 1,075 \text{ мг/дм}^3.$$

2) По градуировочному графику.

Строим график в координатах: $C - A$ (рис. 9.3). По графику определяем C_X , равное $37,5 \text{ мкг Mg}$ в 20 см^3 . Тогда

$$m(\text{Mg}) = \frac{37,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{20} = 1,875 \text{ мг/дм}^3.$$

9.2.2. Контрольные вопросы

1. В чем сущность атомно-абсорбционного анализа?
2. Какие физические процессы происходят в атомизаторе?
3. Каким уравнением описывается поглощение атомной плазмы?
4. Какие приборы используются в атомно-абсорбционном анализе?
5. Из каких основных узлов состоит атомно-абсорбционный спектрофотометр?
6. В каком виде получают аналитический сигнал в атомно-абсорбционном методе?
7. Каким требованиям должен удовлетворять источник света?
8. Какова роль лампы с полым катодом?
9. Какие области спектра исследуются в атомно-абсорбционном методе?
10. От каких факторов зависит чувствительность атомно-абсорбционного метода?
11. Какими методами определяют концентрации растворов в атомно-абсорбционном анализе?
12. Назовите область применения метода атомно-абсорбционной спектроскопии.
13. Назовите недостатки и достоинства метода атомно-абсорбционной спектроскопии.
14. В чем сущность метода графитовой кюветы?

9.2.3. Задачи для самостоятельного решения

30. При определении цинка в чистом алюминии методом сравнения взяли навеску алюминия массой $1,0 \text{ г}$, растворили в кислоте и перенесли в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Атомное поглощение этого раствора при $213,9 \text{ нм}$ составляет $6,0$ делений на шкале прибора. Стандартный раствор цинка с концентрацией $0,6 \text{ мкг Zn}$ в 1 см^3 дает показание по шкале $11,5$ деления. Определить массовую долю цинка в алюминии.

31. При определении магния методом сравнения взяли навеску сплава массой $0,3 \text{ г}$, растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 250 см^3 . Перед измерением атомного поглощения этого раствора при $285,2 \text{ нм}$ составила 42 единицы шкалы.

Поглощение стандартного раствора магния с концентрацией $1,5 \text{ мкг Mg}$ в 1 см^3 составляет 55 делений шкалы. Определить массовую долю магния в пробе.

32. При определении марганца в сплаве методом сравнения навеску сплава массой $0,2 \text{ г}$ растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 500 см^3 . Интенсивность атомного поглощения этого раствора при $279,5 \text{ нм}$ равна 20 делениям шкалы. Атомное поглощение стандартного раствора марганца с концентрацией 6 мкг Mn в 1 см^3 составляет 30 делений. Определить массовую долю марганца в сплаве.

33. При определении свинца в биологическом объекте методом

сравнения взяли 100 см³ пробы, разбавили ее в 5 раз и отобрали для анализа 25 см³ этого раствора. Свинец экстрагировали метилпентилкетон (10 см³) в форме диэтилдитиокарбамата. В качестве раствора сравнения использовали 10 см³ стандартного раствора свинца с концентрацией 0,4 мкг Pb в 1 см³. Экстракцию свинца выполняли аналогично. Атомное поглощение экстрактов анализируемого и стандартного растворов при 283,3 нм равно 0,240 и 0,320. Определить концентрацию свинца (в мг/дм³) в анализируемом растворе.

34. При определении меди в электролите методом сравнения анализируемый раствор разбавили в 100 раз. Атомное поглощение этого раствора при 324,8 нм составляет 24 ед. шкалы прибора. Стандартный раствор с концентрацией 100 мкг Cu в 1 см³ имеет поглощение 32 ед. Определить концентрацию меди в электролите (в г/дм³).

35. При определении олова в бронзе методом сравнения навеску бронзы массой 0,25 г растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 100 см³. Атомное поглощение при 286,3 нм этого раствора и стандартного с концентрацией 1 мг Sn в 1 см³ оказалось равным 6,5 и 9,0 ед. шкалы соответственно. Определить массовую долю олова в бронзе.

36. При определении цинка в алюминии атомно-абсорбционным способом был построен градуировочный график по следующим данным:

Концентрация стандартного раствора Zn, мкг/см ³	0,3	0,5	0,8	1,0
Атомное поглощение цинка при 213,9 нм (число делений шкалы)	7,5	11,5	16,33	21,5

Навеску анализируемого образца массой 0,5 г растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 50 см³. Атомное поглощение этого раствора составляет 15 делений шкалы. Определить массовую долю цинка в образце.

37. Для определения магния методом градуировочного графика получены следующие данные:

Концентрация стандартного раствора Mg, мкг/см ³	0,5	1,0	1,5
Атомное поглощение при 285,2 нм (число делений шкалы)	19,5	36	55

Навеску сплава массой 0,1 г растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 200 см³. Перед анализом раствор разбавили в 20 раз. При этом атомное поглощение оказалось равным 30 делениям шкалы. Определить массовую долю магния в сплаве.

38. Навеску сплава массой 0,25 г растворили в смеси кислот (HNO₃ + H₂SO₄), перенесли в мерную колбу вместимостью 500 см³. Интенсивность атомного поглощения марганца при 279,5 нм равна 25 делениям шкалы. Определить массовую долю марганца в сплаве методом градуировочного графика. Для построения графика была

приготовлена серия стандартных растворов с концентрацией 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 мкг Mn в 1 см³. Для них была измерена интенсивность атомного поглощения: 10; 20; 30; 40 и 50 делений шкалы.

39. При определении свинца в сплаве использовали метод градуировочного графика, построенного по следующим данным:

Концентрация стандартного раствора Pb, мкг/см ³	2	4	6	8	10
Атомное поглощение при 283,3 нм	0,160	0,320	0,480	0,640	0,800

Навеску сплава массой 0,5 г растворили в смеси кислот (H₂SO₄ + HCl) и перенесли в мерную колбу вместимостью 250 см³. Перед анализом раствор разбавили в 20 раз. Атомное поглощение этого раствора равно 0,500. Определить массовую долю свинца в сплаве.

40. При определении палладия в электролите использовали метод градуировочного графика. Перед анализом электролит разбавили в 100 раз. Атомное поглощение этого раствора при 244,79 нм равно 0,440. Определить концентрацию палладия в электролите (в г/дм³). Для построения градуировочного графика была приготовлена серия стандартных растворов с концентрацией 5, 10, 15, 20 и 25 мкг Pd в 1 см³. Атомное поглощение этих растворов составляет 0,165, 0,340, 0,500, 0,680 и 0,920 соответственно.

41. При определении содержания свинца в биологическом объекте использовали "метод стандартных добавок". Для анализа взяли по 50 см³ исследуемого раствора и перенесли в две делительные воронки. В одну из них прибавили 0,5 см³ стандартного раствора свинца с концентрацией 60 мг/дм³. Свинец экстрагировали в органическую фазу его и содержание в ней определяли атомно-абсорбционным методом по линии поглощения при 283,3 нм. Определить концентрацию свинца в анализируемом объекте (в мг/дм³), если поглощение экстракта свинца в анализируемом растворе и в растворе с добавкой стандартного раствора равно 0,300 и 0,620 соответственно.

42. При определении магния "методом стандартных добавок" в две мерные колбы вместимостью 25 см³ прилили по 10 см³ анализируемого раствора и в одну из колб — 10 см³ стандартного раствора магния с концентрацией 1 мкг Mg в см³, после чего объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Атомное поглощение этих растворов при 285,1 нм составляет 20 и 38 единиц соответственно. Определить концентрацию магния в анализируемом растворе (в мг/дм³).

43. При определении цинка "методом стандартных добавок" в каждую из четырех мерных колб вместимостью 50 см³ прилили по 20 см³ анализируемого раствора и во вторую, третью и четвертую — соответственно 2,0; 4,0 и 6,0 см³ стандартного раствора с концентрацией 0,5 мкг Zn в 1 см³. Объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Атомное поглощение этих растворов при 213,0 нм равно 12,16; 20 и 24 ед. соответственно. Определить концентрацию цинка в анализируемом растворе (в мг/дм³) графическим способом.

44. При определении железа в сточной воде использовали "метод стандартных добавок", для чего в две мерные колбы вместимостью 25 см³ прилили 20 см³ сточной воды и в одну из них — 2 см³ стандартного раствора железа с концентрацией 0,5 мкг/см³. Объемы растворов в обеих мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Атомное поглощение этих растворов при 248,32 нм равно 25 и 15 ед. соответственно. Определить концентрацию железа в сточной воде в мг/дм³.

9.3. Эмиссионная фотометрия пламени

Метод эмиссионной фотометрии пламени основан на излучении энергии возбужденными атомами анализируемого вещества. Интенсивность испускания (эмиссии) излучения (I) пропорциональна концентрации определяемого элемента.

Способы определения концентрации элементов методом пламенной фотометрии аналогичны методам атомной абсорбции: метод сравнения, метод градуировочного графика и метод добавок (расчетный и графический). Решение задач аналогично приведенным выше (см. разд. 9.2.1).

9.3.1. Контрольные вопросы

1. В чем состоит принцип метода пламенной фотометрии?
2. В чем состоят особенности метода фотометрии пламени?
3. Назовите области применения метода.
4. Каково агрегатное состояние пробы?
5. Дайте характеристику пламени как источника возбуждения атомов.
6. Из каких основных частей состоит пламенный фотометр?
7. Каково назначение светофильтров в пламенном фотометре?
8. Объясните принцип возникновения спектров.
9. Какими методами выполняют измерение концентраций в пламенной фотометрии?
10. Какие приборы используются для пламенного фотометрического анализа?
11. На какой зависимости аналитического сигнала от концентрации основан метод пламенной фотометрии?
12. От каких факторов зависит величина аналитического сигнала в фотометрии пламени?
13. Какие химические элементы можно определять методом фотометрии пламени?
14. В каком виде получают аналитический сигнал в методе пламенной фотометрии?
15. Какими преимуществами обладает метод фотометрии пламени по сравнению с химическими методами?
16. Что такое потенциал ионизации?
17. Каково назначение фотоэлемента в пламенном фотометре?

9.3.2. Задачи для самостоятельного решения

45. Для определения натрия в сточных водах был применен метод сравнения. Интенсивность стандартного раствора натрия с концентрацией 5 мг/дм³ равна 20 условным единицам. Анализируемый раствор имел интенсивность 30 усл. ед. Определить концентрацию натрия в сточной воде в мг/дм³.

46. Для определения кальция в воздухе цементного завода была отобрана проба воздуха объемом 100 дм³. Воздух пропущен через кислотную ловушку. В результате получен анализируемый раствор объемом 500 см³. Для определения кальция использовали метод сравнения. Интенсивность излучения стандартного раствора кальция с концентрацией 50 мг/дм³ составило 16 ед. Интенсивность излучения анализируемого раствора оказалась равной 35 ед. Определить концентрацию кальция в мг на 1 дм³ воздуха.

47. Для определения натрия в сточной воде содового производства взяли пробу 500 см³, далее ее упарили до 100 см³ и определили натрий методом сравнения. Интенсивность стандартного раствора натрия с концентрацией 10 мг/дм³ была равна 25 ед. по шкале прибора. Интенсивность анализируемого раствора оказалась равной 10 единицам. Определить концентрацию натрия в сточной воде в мг/дм³.

48. Навеску силиката массой 0,2000 г растворили в смеси H₂SO₄ и HF, раствор выпарили, остаток обработали хлороводородной кислотой и перенесли в мерную колбу вместимостью 200 см³. Определение натрия в пробе проводили методом градуировочного графика. Перед измерением анализируемые растворы разбавляли в 2 раза. Данные фотометрирования приведены ниже:

Параметры	Стандартные растворы				Анализируемые растворы			
	1	2	3	4	1	2	3	4
C_{Na} , мг/дм ³	2,5	5,0	7,5	10				
I	10	20	30	40	41	60	22	36

Построить градуировочный график в координатах $I - C$ и определить массовую долю натрия в силикатах.

49. Навеску цеолита 0,5000 г сплавляли с содой в платиновом тигле, растворили в HCl (1 : 3) и перенесли в мерную колбу вместимостью 200 см³. Кальций определяли методом градуировочного графика. Данные фотометрирования приведены ниже:

Параметры	Стандартные растворы					Анализируемые растворы				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
C_{Ca} , мг/дм ³	10	20	30	40	50					
I	12	25	34	43	50	15	20	40	55	-

Построить градуировочный график и определить массовую долю кальция в пробах.

50. Для определения кальция в цеолитах навеску цеолита 0,500 г сплавляли с содой в платиновом тигле, растворили в HCl (1:3) и перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл. Кальций определяли методом градуировочного графика. Данные фотометри-

рования приведены ниже:

Параметры	Стандартные растворы					Анализируемые растворы				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
C_{Ca} , мг/дм ³	25	50	62,5	100	125					
I	9	16	21	34	41	30	42	24	13	20

Построить градуировочный график и определить массовую долю кальция в пробах.

51. Для определения лития в образце пробу массой 0,1000 г растворили и перенесли в мерную колбу вместимостью 200 см³. Для определения концентрации использовали метод сравнения. Интенсивности стандартного раствора лития с концентрацией 5 мг/дм³ и анализируемого раствора оказались равными 15 и 20 условным единицам. Определить массовую долю лития в пробе.

52. При определении натрия в силикатах методом добавок навеску силиката 0,2000 г перевели в раствор и довели его объем до 100 см³. В 3 мерные колбы вместимостью 25 см³ помещали по 10 см³ анализируемого раствора и, соответственно, во вторую и третью по 0,125 и 0,250 мг натрия в форме стандартного раствора. Объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой и фотометрировали. Получены данные: $I_X = 36$; $I_{X+ст(1)} = 54$; $I_{X+ст(2)} = 68$. Построить график и рассчитать массовые доли натрия в силикате.

53. При определении калия в стекле навеску стекла 0,5000 г растворили и перенесли в мерную колбу вместимостью 250 см³. Калий определяли методом добавок. В две мерные колбы вместимостью 25 см³ поместили: в первую 20 см³ анализируемого раствора, во вторую — 20 см³ анализируемого раствора и 0,5 мг калия в форме стандартного раствора. Уровень растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Интенсивности полученных растворов оказались равными 28 и 46 усл. ед. Построить график и определить массовую долю калия в стекле; решить задачу расчетным путем.

9.4. Эмиссионный атомный спектральный анализ

Эмиссионные методы требуют воздействия на анализируемое вещество высокой температуры или, чаще, температуры и электрического поля (дугового или искрового разряда). При этом происходит испарение и диссоциация исследуемого вещества на атомы и ионы.

Атомы или ионы могут находиться в нормальном и возбужденном состояниях. В нормальном состоянии атомы (ионы) обладают минимальной энергией E_0 . В этом состоянии они не излучают. Под влиянием указанных выше воздействий происходит переход валентных электронов с нормального уровня на один из более высоких уровней $E_1, E_2, \dots, E_n$.

По истечении $\approx 10^{-8}$ с возбужденный атом возвращается в нормальное или какое-либо промежуточное возбужденное состоя-

ние. Освобождаемая при этом энергия $\Delta E = E_2 - E_1$ излучается в виде кванта света $h\nu$:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} = h\nu,$$

где E_2, E_1 — энергия исследуемого и возбужденного состояний; h — постоянная Планка; c — скорость света; λ — длина волны излучения; ν — частота излучения.

Число энергетических переходов определяется стронием электронных уровней каждого элемента. Каждому переходу соответствует определенная линия в спектре излучения.

По числу и положению линий в спектрах излучения определяют, какие элементы входят в состав анализируемого вещества, т.е. проводят качественный спектральный анализ.

Сравнивая интенсивность спектральных линий эталонов с интенсивностями тех же линий анализируемого вещества, определяют содержание элемента, т.е. выполняют количественный спектральный анализ.

Интенсивность спектральных линий I зависит от концентрации элемента в пробе (C).

$$I = aC^b \text{ или } \lg I = \lg a + b \lg C \text{ (формула Ломанина),}$$

где a и b — константы.

Почернение (S) на фотопластинке, используемой для фотографирования спектра, соответствующее спектральной линии, выражается формулой:

$$S = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{n_0}{n},$$

где I_0 — интенсивность света, направленного на спектральную линию, или интенсивность света, проходящего через фон пластинки; I — интенсивность света, прошедшего через спектральную линию на фотопластинке; n и n_0 — соответствующие показания гальванометра, связанного с фотоэлементом.

Для определения концентрации элемента в пробе применяют метод градуировочной кривой (метод трех эталонов) или метод фотометрического интерполирования.

9.4.1. Решение типовых задач

Пример 9.9. Вычислить длину волны резонансной линии атома натрия, если энергия возбуждения резонансного уровня равна 2,1 эВ.

Решение. Длина указанной волны вычисляется из соотношения:

$$\lambda = hc/\Delta E,$$

где h — постоянная Планка; c — скорость света в вакууме; ΔE — разность энергий основного и возбужденного состояний, эВ.

$h = 4,1354 \cdot 10^{-15}$ эВ/с; $c = 2,9979 \cdot 10^8$ м/с или $2,9979 \cdot 10^{17}$ нм/с.

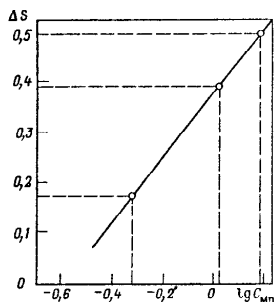


Рис. 9.4. Градуировочный график для определения марганца в стали методом трех эталонов

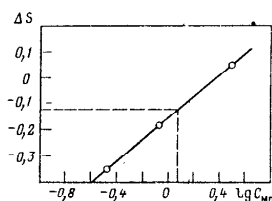


Рис. 9.5. Градуировочный график для определения марганца спектральным методом

Поэтому

$$hc/\Delta E = \lambda = \frac{4,1354 \cdot 10^{-15} \cdot 2,9979 \cdot 10^{17}}{2,1} = 587,2 \text{ нм.}$$

Пример 9.10. В спектре пробы между линиями железа $\lambda_1 = 304,26$ нм и $\lambda_2 = 304,508$ нм имеется еще одна линия. Вычислить длину волны этой линии λ_X , если на экране спектропроектора она удалена от первой линии железа на 1,5 мм, а от второй — на 2,5 мм.

Решение. Вычисляем λ_X , воспользовавшись соотношением:

$$\lambda_X = \lambda_1 \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{l} l_X,$$

где l_X — расстояние от первой линии железа до неизвестной линии; l — расстояние между известными линиями железа.

Подставив данные задачи, получаем:

$$\lambda_X = 304,266 + (304,508 - 304,266) \cdot \frac{1,5}{4,0} = 304,357 \text{ нм.}$$

Пример 9.11. Определить массовую долю марганца (в %) в стали, если при фотометрировании спектрограммы получены следующие данные:

Эталон	1	2	3
$C_{Mn}, \%$	1,20	0,94	0,48
ΔS	0,47	0,39	0,17

Анализируемый образец имеет $\Delta S_X = 0,30$.

Решение. В методе трех эталонов используется зависимость почернения спектральной линии от логарифма концентрации определяемого элемента. Эта зависимость близка к линейной. Логарифм концентрации равен: 1-й эталон (1,20%) — 0,08; 2-й эталон (0,94%) — 0,03; 3-й эталон (0,48%) — 0,32. По этим данным $[\Delta S = f(\lg C)]$ строим градуировочный график и по значению $\Delta S_X = 0,30$ находим логарифм концентрации, равный $-0,12$. По таблицам находим численное значение массовой доли марганца в стали, равное 0,76% (рис. 9.4).

Пример 9.12. При анализе стали на содержание марганца методом трех эталонов на микрофотометре МФ-2 измерено почернение (S) линий гомологической пары в спектрах эталонов и анализируемого образца. Определить массовую долю марганца (в %) в стали по следующим значениям почернений (S) линий гомологической пары:

Эталон	1	2	3
$C_{Mn}, \%$	0,33	0,89	3,03
$\lg C_{Mn}$	-0,48	-0,05	0,48
S_{Fe}	1,33	1,24	1,14
S_{Mn}	0,95	1,06	1,20

Решение. По показаниям измерительной шкалы микрофотометра находим для трех эталонов:

$$\Delta S = (S_{Mn} - S_{Fe}); \Delta S_1 = 0,95 - 1,33 = -0,38;$$

$$\Delta S_2 = 1,06 - 1,24 = -0,18; \Delta S_3 = 1,20 - 1,14 = 0,06.$$

Для анализируемого образца

$$\Delta S_X = 0,96 - 1,08 = -0,12.$$

По приведенным данным строим градуировочный график (рис. 9.5) и по нему определяем $\lg C_{Mn} = 0,10$; $C_{Mn} = 1,26\%$.

9.4.2. Контрольные вопросы

1. Чем объясняется линейчатый характер атомных спектров.
2. Какова природа спектров излучения?
3. Назовите достоинства и недостатки следующих средств возбуждения: пламени, электрической дуги, конденсированной искры.
4. Назовите достоинства и недостатки призм, изготовленных из стекла и кварца.
5. Методы качественного спектрального анализа (приборы).
6. На чем основан количественный спектральный анализ?
7. Оптическая схема спектрографа ИСП-28.
8. Напишите уравнение Ломакина и охарактеризуйте входящие в него величины.
9. В чем сущность методов: трех эталонов, постоянного графика одного эталона?

10. Что такое характеристическая кривая фотопластинки?
11. Принципиальная схема и принцип работы МФ-2.
12. Что называется гомологической парой линий?
13. Что называется почернением фотопластинки?
14. Качественный спектральный анализ с помощью планшетов спектральных линий и по последним линиям.
15. Назовите основные узлы спектральных приборов и их назначение.
16. Какие электронные переходы называются резонансными?
17. Дайте сравнительную характеристику призмы и дифракционной решетки.

9.4.9. Задачи для самостоятельного решения

54. Определить массовую долю (в %) хрома в стали, если при фотометрировании спектрограммы эталонного образца стали получены данные:

Эталон	1	2	3
$C_{Cr}, \%$	0,50	1,40	1,98
ΔS	0,051	0,42	0,67

Анализируемый образец: $\Delta S_X = 0,20$.

55. Определить массовую долю никеля в стали, если при фотометрировании получены следующие данные:

Эталон	1	2	3
$C_{Ni}, \%$	0,48	1,25	4,10
S_{Ni}	0,05	0,25	0,82
S_{Fe}	0,25	0,17	0,25

Анализируемый образец: $S_{Ni} = 0,70$; $S_{Fe} = 0,35$.

56. Определить массовую долю хрома в стали, если при фотометрировании получены следующие данные:

Эталон	1	2	3
C_{Cr}	1,82	3,85	10,20
S_{Cr}	0,08	0,102	0,120
S_{Fe}	0,058	0,07	0,04

Анализируемый образец: $S_{Cr} = 0,102$; $S_{Fe} = 0,055$.

57. Определить массовую долю (%) марганца в алюминии, если при фотометрировании получены следующие данные:

Эталон	1	2	3
$C_{Mn}, \%$	0,22	0,78	1,15
S_{Mn}	0,23	0,50	0,58
S_{Al}	0,38	0,40	0,38

Анализируемый образец: $S_{Mn} = 0,41$; $S_{Al} = 0,30$.

58. Определить содержание кремния в алюминиевом сплаве,

если при фотометрировании получены следующие данные:

Эталон	1	2	3
$C_{Si}, \%$	0,60	1,55	3,79
S_{Si}	0,17	0,179	0,185
S_{Al}	0,160	0,189	0,179

Анализируемый образец: $S_{Si} = 0,18$; $S_{Al} = 0,179$.

59. Определить массовую долю вольфрама в стали, если при фотометрировании получены следующие данные:

Эталон	1	2	3
$C_W, \%$	0,70	1,21	2,05
S_W	0,36	0,41	0,50
S_{Fe}	0,45	0,39	0,40

Анализируемый образец: $S_W = 0,48$; $S_{Fe} = 0,47$.

60. Определить массовую долю ниобия в стали, если при фотометрировании получены следующие данные:

Эталон	1	2	3
$C_{Nb}, \%$	0,10	0,87	2,43
S_{Nb}	0,192	1,03	1,30
S_{Fe}	0,590	0,61	0,59

Анализируемый образец: $S_{Nb} = 1,16$; $S_{Fe} = 0,59$.

61. Определить длину волны резонансной линии в атомных спектрах элементов по энергии возбуждения резонансного уровня.

Элемент	K	Li	Cu	Be
Энергия возбуждения, эВ	1,6	1,9	2,8	5,3

62. Рассчитать почернение спектральной линии на фотопластинке, если при измерении интенсивности света, прошедшего через данную линию, показание микроамперметра равно 45 ед. деления, а показание для света, прошедшего через фон пластинки, 95 делениям.

63. Расстояние между двумя спектральными линиями железа 307,57 нм и 308,37 нм равно 10,5 мм. Расстояние от первой линии до линии определяемого элемента (в сторону второй линии) равно 8,4 мм. Рассчитать длину волны линии этого элемента.

64. Потенциал возбуждения для 4p-уровня атома кальция равен 2,95 эВ. Определить длину волны спектральной линии, соответствующей переходу с 4p-уровня на 4s-уровень основного состояния.

В кинетических (каталитических) методах анализа (КМА) измерение концентрации анализируемого вещества (катализатора или ингибитора) выполняется по скорости каталитической реакции, зависящей от концентрации катализатора. При постоянных концентрациях реагирующих веществ для расчетов в КМА используется уравнение:

$$dx/d\tau = KC\tau,$$

где $dx/d\tau$ — скорость реакции; C — определяемая концентрация катализатора; τ — время; K — константа скорости.

Скорость реакции можно контролировать по изменению различных экспериментально измеряемых физико-химических свойств, связанных линейной зависимостью с концентрацией продукта реакции: оптической плотности раствора, показателя преломления, электропроводности, силы диффузионного тока, высоты полярографической волны люминесценции, потенциала определяемого электрода и т.д. Например, при измерении оптической плотности раствора (A) приведенные выше уравнения принимают вид:

$$A = KC\tau.$$

Для измерения концентрации определяемых веществ в каталитических методах используют следующие методы:

1. "Метод тангенсов" — определение концентрации по тангенсу угла наклона прямой $\tau = f(C)$.

2. Метод фиксированного времени — определение концентрации по глубине протекания реакции за определенный промежуток времени.

3. Метод фиксированной концентрации — определение концентрации по времени, необходимому для достижения заданного значения концентрации одного из реагирующих веществ. Градуировочный график строят в координатах $1/\tau = f(C)$.

4. "Метод непосредственного дифференцирования" — определение концентрации по скорости реакции, которую проводят в двух реакторах при одинаковых условиях и одной и той же концентрации катализатора, но со сдвигом во времени ($\Delta\tau$), что при спектрофотометрических наблюдениях обуславливает разность оптических плотностей раствора в реакторах (ΔA), пропорциональную концентрации катализатора C . Градуировочный график строят в координатах $\Delta A = C$.

10.1. Решение типовых задач

Пример 10.1. Иодид-ионы катализируют реакцию окисления роданид-ионов ионами Fe^{III} . Количественное определение выполняют по измерению оптической плотности раствора во времени, "методом тангенсов".

Для растворов с известной концентрацией иодид-ионов получены следующие значения тангенса угла наклона прямой $\lg A = f(\tau)$:

C_{I^-} , моль/дм ³	0	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
tga	0,020	0,05	0,110	0,200	0,290

Для трех проб анализируемого раствора в аналогичных условиях были получены следующие значения тангенса угла наклона прямой $\lg A = f(\tau)$: 0,135; 0,142; 0,143. Вычислить концентрацию иодид-ионов в анализируемом растворе.

Решение. Для анализируемого раствора находим среднее из трех значений tga .

$$(\text{tga})_{\text{ср}} = \frac{0,135 + 0,142 + 0,143}{3} = 0,140.$$

По данным для стандартных растворов иодидов строим градуировочный график зависимости tga от концентрации иодид-ионов (рис. 10.1). Для анализируемого раствора с неизвестной концентрацией иодид-ионов по $\text{tga} = 0,140$ из графика находим концентрацию иодид-ионов: $C_{I^-} = 4 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

Пример 10.2. Ионы платины катализируют реакцию восстановления иона никеля до металла гипохлоритом. Количественное определение выполняют по изменению высоты полярографической волны никеля через 10 мин после начала реакции. Для нескольких известных концентраций платины получены следующие данные:

C_{Pt} , мкг/см ³	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
h_{Ni} , мм	100	80	60	52	42	33

Для исследуемого раствора с неизвестной концентрацией платины через 10 мин в идентичных условиях высота волны никеля составляет 50 мм. Определить концентрацию платины.

Решение. При исследовании метода фиксированного времени строят градуировочные графики (рис. 10.2) в координатах h_{Ni} — C_{Pt} для медленных реакций (график а) и в координатах $\lg h_{Ni}$ — C_{Pt} для быстрых реакций (график б). Так как для первого графика (а) зависимость нелинейна, считаем, что протекает быстрая реакция и по графику б для высоты волны 50 мм ($\lg 50 = 1,7$) определяем концентрацию платины: $C(Pt) = 0,58$ мкг/см³.

Пример 10.3. Цианид-ионы CN^- — ингибиторы люминесценции люминола с гипобромидом BrO . Концентрации ионов CN^- определяют по интенсивности свечения раствора люминола. Для серии растворов люминола с известной концентрацией ионов CN^- опреде-

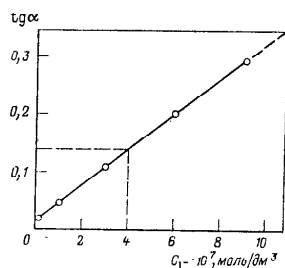


Рис. 10.1. Градуировочный график для определения иодида

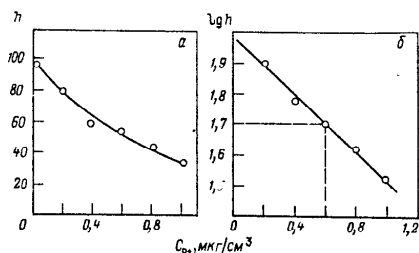


Рис. 10.2. Градуировочный график для определения платины

лили интенсивность свечения (I):

C_{CN^-} , мкг/100 см ³	0	0,1	0,3	0,5	0,7
I	170	155	120	85	55

Для раствора люминола с неизвестной концентрацией ионов CN^- была получена интенсивность свечения, равная 90. Определить концентрацию цианид-ионов в исследуемом растворе.

Решение. По экспериментальным данным, полученным для серии стандартных растворов цианид-ионов, строим градуировочный график в координатах $I = f(C_{CN^-})$ (рис. 10.3). По графику находим, что интенсивности люминесценции 90 единиц соответствует концентрация $C = 0,47$ мкг/100 см³.

Пример 10.4. Осмий катализирует реакцию окисления люцигена пероксидом водорода, сопровождающуюся уменьшением люминесценции раствора. Люминесценция стандартных растворов достигает 25 ед. отсчета по шкале люминесцентного фотометра за следующие промежутки времени:

C_{Os} , мкг/см ³	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
τ , мин	11,2	6,25	3,55	2,7	2,17	1,83

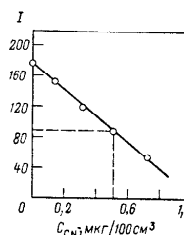


Рис. 10.3. Градуировочный график для определения цианида

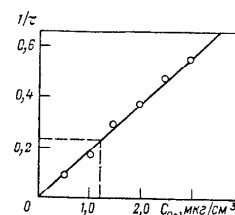


Рис. 10.4. Градуировочный график для определения осмия

Определить концентрацию осмия в растворе, если 25 делений по шкале фотометра достигаются за 4,42 мин.

Решение. По методу фиксированной концентрации градуировочный график строят в координатах: $1/\tau = f(C_{кат})$ — для медленных реакций; $1/\tau = f(\lg C_{кат})$ — для быстрых реакций. Строим график в системе координат $1/\tau - C_{кат}$. Для стандартных растворов Os вычисляем $1/\tau$:

$1/\tau$	0,90	0,160	0,285	0,370	0,475	0,545
----------	------	-------	-------	-------	-------	-------

Полученный график (рис.10.4) — прямая. По графику определяем концентрацию Os для значения $\tau = 4,42$ мин, которому соответствует $1/\tau = 0,226$ и $C_{Os} = 1,25$ мкг/см³.

10.2. Контрольные вопросы

1. Какие методы анализа называют кинетическими (каталиметрическими)? Какие количества веществ определяют этими методами?
2. Понятие быстрых и медленных реакций.
3. Какой вид имеет уравнение скорости каталитической реакции, кинетическое уравнение?
4. Какой вид имеет упрощенная зависимость скорости каталитической реакции от концентрации катализатора?
5. По изменению каких физико-химических свойств химических систем можно контролировать скорость реакции?
6. Какими методами определяют концентрацию катализатора?
7. В чем сущность "метода тангенсов" и какой вид имеет кинетическое уравнение этого метода?
8. Какие особенности и преимущества по сравнению с "методом тангенсов" имеет метод непосредственного дифференцирования?
9. Какие факторы влияют на скорость каталитической реакции?

10. Что общего у всех методов определения концентраций катализатора?

11. Назовите области применения каталитических методов анализа.

10.3. Задачи для самостоятельного решения

1. При кинетическом определении иодидов в товарной уксусной кислоте "методом тангенсов" по реакции окисления роданида ионами Fe^{III} , которая катализируется иодид-ионами, за скоростью реакции следили путем измерения оптической плотности (A) роданидного комплекса Fe^{III} . Для проб кислоты с известной концентрацией ионов I^- получены следующие данные:

$C(\text{I}^-)$, моль/дм ³	0	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$
$\text{tg} \alpha$	0,0180	0,030	0,140	0,200	0,260

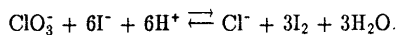
Для анализируемой пробы уксусной кислоты в аналогичных условиях были определены следующие значения тангенса угла наклона прямой $\lg A = f(C_{\text{I}^-})$: 0,178; 0,182; 0,176. Вычислить концентрацию иодид-ионов в пробе кислоты.

2. При кинетическом определении иодид-ионов в товарной уксусной кислоте "методом непосредственного дифференцирования" по реакции окисления роданида ионами Fe^{III} , которая катализируется иодид-ионами, для серии проб кислоты с известной концентрацией иодид-ионов получены следующие данные (при $\Delta \tau = 3,0$ мин):

$C(\text{I}^-)$, моль/дм ³	0	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$8,8 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-7}$
A	0,083	0,103	0,133	0,156	0,181

Для анализируемой пробы уксусной кислоты разность оптических плотностей (ΔA), измеренная в аналогичных условиях, составляла 0,115; 0,120; 0,122. Определить концентрацию иодид-ионов в моль/дм³ и нг/см³.

3. Для определения микроколичеств осмия в растворе используют реакцию окисления иодида хлоратом в кислой среде, которая катализируется осмием:



При дифференциальном способе определения с фотометрической регистрацией оптической плотности иод-крахмального раствора получены следующие результаты:

$C(\text{Os})$, мкг/см ³	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
ΔA	0,900	0,975	1,03	1,10	1,15

Для анализируемого раствора разность оптических плотностей, измеренная в тех же условиях, составила 1,00. Вычислить концентрацию осмия в растворе.

4. Активность α , α' -бипиридила в процессах электровосстановления ионов водорода катализируется ионами Fe^{III} , концентрацию

которых определяют по величине каталитического тока α , α' -бипиридила (i). Для стандартных растворов железа(II) получены следующие данные:

$C(\text{Fe})$, моль/дм ³	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
i , мкА	0,92	1,05	1,17	1,3

Для раствора с неизвестной концентрацией Fe^{II} в аналогичных условиях величина каталитического тока оказалась равной 1,10 мкА. Определить концентрацию Fe^{II} .

5. Ионы Cr^{III} катализируют активность α , α' -бипиридила в процессах электровосстановления ионов водорода. Концентрацию ионов Cr^{III} определяют по высоте каталитической волны α , α' -бипиридила. Для серии стандартных растворов Cr^{III} получены следующие результаты:

$C(\text{Cr})$, моль/дм ³	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
i , мкА	0,7	0,8	0,95	1,08	1,22

Для раствора с неизвестной концентрацией Cr^{III} в тех же условиях величина каталитического тока составила 1,0 мкА. Определить концентрацию Cr^{III} в растворе.

6. Реакция восстановления иона никеля(II) до металла гипофосфитом катализируется ионами платины. Скорость реакции фиксируют по изменению полярографической волны никеля через 10 мин после начала реакции. Для нескольких концентраций платины получены следующие данные:

$C(\text{Pt})$, мкг/см ³	0	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25
$h(\text{Ni})$, мм	100	76	56,5	44,8	34,8	24,6

Для неизвестной концентрации платины в тех же условиях высота волны никеля оказалась 41 мм. Определить концентрацию платины.

7. Реакция окисления 1-нафтиламина динададипиновой (ди-пероксиадипиновой) кислотой ускоряется ионами Co^{II} . Скорость реакции фиксируют по величине оптической плотности раствора через 3 мин после начала реакции. Для четырех растворов с известной концентрацией Co^{II} получены следующие значения оптических плотностей:

$C(\text{Co})$, мкг/см ³	0,1	0,2	0,3	0,4
A	0,067	0,104	0,141	0,178

Определить концентрацию Co^{II} в анализируемом растворе, оптическая плотность которого в аналогичных условиях составляет 0,125; 0,120; 0,127.

8. Окисление n -фенилендиамина пероксидом водорода в кислой и нейтральной среде катализируется микроколичеством альдегида. При кинетическом определении микроколичеств глутаральдегида в пористом стекле по скорости окисления n -фенилендиамина пероксидом водорода по методу фиксированного времени через 10

мин после начала реакции для стандартных растворов глутаральдегида были получены следующие значения оптической плотности:

$C_{\text{альд}}$, мкг/см ³	5	10	15	20
A	0,080	0,150	0,225	0,320

Для трех проб анализируемого раствора в аналогичных условиях были получены следующие значения оптической плотности: 0,200; 0,205; 0,195. Вычислить концентрацию глутаральдегида в пробе.

9. Интенсивность хемилюминесценции люминола с гипобромитом BrO^- зависит от концентрации роданид-иона — ингибитора этой реакции. Для растворов с известной концентрацией роданид-ионов получены следующие значения интенсивности свечения:

$C(\text{SCN}^-)$, нг/100 см ³	0	5	10	20	30	40	50
i , мкА	103	90	80	60	40	20	0

При исследовании трех параллельных проб анализируемого раствора в идентичных условиях получены следующие значения интенсивности хемилюминесценции люминола в присутствии ионов SCN^- : 44; 55; 50. Определить концентрацию ионов SCN^- в растворе.

10. Микроколичества цианид-ионов определяют по ингибируемой ими хемилюминесценции люминола с гипобромитом BrO^- . Интенсивность свечения серии растворов люминола с известной концентрацией ионов CN^- составляет:

$C(\text{CN}^-)$, мкг/100 см ³	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
i , мкА	170	135	90	60	30	0

Для анализируемого раствора в тех же условиях была получена интенсивность свечения, равная 100. Определить концентрацию CN^- -ионов в анализируемом растворе.

11. Микроколичества ванадия(V) определяют по каталитическому действию ванадия(V) на реакцию пероловой кислоты с броматом калия, сопровождающуюся образованием окрашенных продуктов. Количественное определение выполняют по изменению оптической плотности раствора в зависимости от концентрации ванадия(V). Для стандартных растворов ванадия через 30 мин после начала реакции получены следующие результаты:

$C(\text{V})$, мкг/см ³	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
A	0,100	0,180	0,300	0,450	0,500

Оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная в аналогичных условиях, через 30 мин после начала реакции составила 0,250. Определить концентрацию ванадия(V) в этом растворе.

12. Титан — катализатор реакции окисления тиосульфат-иона. За скоростью реакции наблюдают по изменению мутности раствора за счет образующейся суспензии BaSO_4 (фототурбидиметрический метод). Достижение постоянной мутности соответствует оптической плотности 0,25. В зависимости от концентрации титана были полу-

чены следующие данные:

$C(\text{Ti})$, мкг/дм ³	1	3	5,5	7	10
τ , с	2000	750	400	292	214

В анализируемом растворе оптическая плотность 0,25 была достигнута в идентичных условиях через 345 с. Определить концентрацию титана в анализируемом растворе.

Глава 11

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографический анализ впервые предложен русским ученым М.С. Цветом в 1903 г. В настоящее время известно большое количество различных хроматографических методов. Для аналитического контроля химико-технологических процессов и производств наибольшее значение имеет газовая хроматография. Как и другие гибридные методы анализа, газовая хроматография объединяет способ разделения (хроматографическая колонка) и способ неселективного определения разделенных компонентов (детектор).

Для решения задач данного раздела необходимо ознакомиться с основами хроматографического анализа и устройством газовых хроматографов. Руководством могут послужить указанные в библиографическом списке учебники Б.В. Айвазова, Б.И. Набиванца и Е.А. Мазуренко, а также другие подобные издания. Расчеты в газовой хроматографии достаточно полно изложены в задачнике М.С. Вигдергауза.

Графическую временную зависимость сигнала детектора, реагирующего на изменения концентраций разделяемых на хроматографической колонке веществ, называют хроматограммой. При достаточном полном разделении хроматограмма представляет собой совокупность пиков, каждый из которых соответствует одному из компонентов анализируемой смеси. Положение пиков на хроматограмме служит для идентификации компонентов пробы, площадь под пиками или высота пиков характеризуют концентрацию.

11.1. Параметры хроматографического пика

Контур симметричного хроматографического пика (рис. 11.1) с достаточной точностью описывается уравнением нормального распределения:

$$y = h e^{-x^2/2\sigma^2} = h \exp \left[-\frac{x^2}{2\sigma^2} \right],$$

где x и y — координаты точки кривой; σ — стандартное отклонение.

Наиболее важными параметрами пика являются:

h — высота пика — расстояние между вершиной пика и продолжением нулевой линии;

μ_c — ширина основания — отрезок, отсекаемый на нулевой

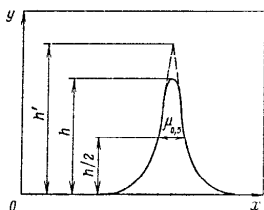


Рис. 11.1. Симметричный хроматографический пик

линии касательными сторон пика, выраженная в единицах длины диаграмм регистратора;

$\mu_{0,5}$ — ширина пика — расстояние между точками контура пика на высоте, равной половине общей высоты пика, выраженная в единицах диаграммы регистратора;

h' — высота треугольника, образованного пересечением касательных к сторонам пика с нулевой линией, перпендикулярная нулевой линии.

Если ширину пика целесообразно измерить в единицах времени (τ , с) или объема газа (V , см³), то следует использовать соотношения

$$\tau = \mu/B \text{ или } V = \tau \cdot V_a/60,$$

где μ — ширина пика, мм; B — скорость диаграммной ленты прибора, мм/с; V_a — расход газа-носителя на выходе из колонки, см³/мин.

Площади хроматографических пиков автоматически измеряются при помощи электрических интеграторов, входящих в состав современных хроматографов. Наряду с этим используют другие способы, в частности:

а) графически находят высоту пика и ширину пика на середине высоты; если форма пика близка к кривой нормального распределения, то площадь пика Q может быть вычислена из соотношения

$$Q = 1,065\mu_{0,5} \cdot h;$$

б) строят треугольник, проводя касательные к обеим сторонам пика и соединив их третьей линией, параллельной нулевой линии. Площадь полученного треугольника приблизительно равна 0,96 Q .

$$Q = 0,516\mu_u \cdot h'.$$

Приведенные выше уравнения справедливы и в том случае, если хроматографический пик является скошенным.

Для хроматографических пиков, описываемых уравнением кривой нормального распределения, имеют место соотношения:

$$\mu_{0,5} = 2,355; \mu_u = 4\sigma,$$

где σ — стандартное отклонение в уравнении нормального распределения (уравнение Гаусса).

По таблицам функции Лапласа можно оценить долю площади хроматографического пика, приходящуюся на отрезок шириной μ_u и $\mu_{0,5}$. Эти величины соответственно равны $\approx 0,95$ и $\approx 0,75$ всей площади хроматографического пика.

11.2. Хроматографическое удерживание

Время удерживания t_R (в секундах) — это интервал времени от момента ввода пробы в газохроматографическую колонку до момента регистрации максимума пика на хроматограмме. Приведенное время удерживания (t'_R) определяют как разность между временем удерживания исследуемого вещества (t_R) и временем удерживания несорбирующегося вещества (t_0):

$$t'_R = t_R - t_0.$$

Удерживаемый объем V_R — объем газа-носителя, прошедший через колонку от момента ввода пробы до момента регистрации максимума пика на хроматограмме:

$$V_R = t_R \cdot V_a,$$

где V_a — расход газа-носителя (см³/мин) при температуре колонки T и давлении на выходе из нее P_0 .

Приведенный удерживаемый объем V'_R — объем газа-носителя, прошедшего через колонку от момента выхода максимума пика несорбирующегося вещества до момента выхода максимума пика определяемого вещества.

Степень газохроматографического разделения двух соединений (степень разделения R) определяют по уравнению:

$$R = \frac{\Delta t_R}{\tau_{0,5(1)} - \tau_{0,5(2)}} \frac{\Delta l_R}{\mu_{0,5(1)} - \mu_{0,5(2)}},$$

где Δt_R — разность времен удерживания разделяемых веществ 1 и 2; Δl_R — разность расстояний удерживания разделяемых веществ 1 и 2 (в единицах диаграммной ленты); $\tau_{0,5}$ — ширина хроматографического пика на половине его высоты в единицах времени; $\mu_{0,5}$ — ширина хроматографического пика на половине его высоты в единицах диаграммной ленты.

Если значение R больше 1, то разделение считают практически полным.

Эффективность хроматографической колонки характеризуется числом теоретических тарелок (n) и высотой, эквивалентной теоре-

тической тарелке (ВЭТТ):

$$n = 5,545(t_R/\tau_{0,5}) = 5,545(l_R/\mu_{0,5}),$$

где $\tau_{0,5}$ — ширина хроматографического пика на половине его высоты, измеренная в единицах времени; $\mu_{0,5}$ — то же, в единицах длины диаграммы регистратора прибора; l_R — расстояние удерживания вещества, в единицах длины.

Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ):

$$H = L/n,$$

где L — длина колонки.

Наряду с указанным уравнением для расчета числа теоретических тарелок на практике используют и другое:

$$n = 16(t_R/\tau_u)^2 = 16(l_R/\mu_u)^2,$$

где τ_u и μ_u — ширина основания хроматографического пика в единицах времени и единицах длины диаграммы соответственно.

11.3. Качественный анализ в газовой хроматографии

Качественный анализ разделенной на хроматографической колонке смеси можно выполнять либо по характеристикам удерживания компонентов, либо при помощи аналитических приемов (инфракрасной спектроскопии, масс-спектроскопии и др.).

Идентификация веществ по характеристикам удерживания основана на сравнительных методах: например, время удерживания анализируемых соединений сравнивают с величинами удерживания чистых веществ в тех же условиях (метод тестеров). Совпадения величин удерживания свидетельствуют о возможной идентичности тестера и одного из компонентов пробы. Повторный анализ на колонке с другим адсорбентом позволяет достаточно убедительно доказать их идентичность в случае совпадения характеристик удерживания. Существует также ряд расчетных методов идентификации компонентов анализируемых смесей. В частности, широко используют введенные Ковачем индексы удерживания. Индекс удерживания (I) какого-либо компонента рассчитывают по формуле

$$I = 100 \frac{\lg \tau'_{R,i} - \lg \tau'_{R,Z}}{\lg \tau'_{R(Z+1)} - \lg \tau'_{R,Z}} + 100 \cdot Z,$$

где $\tau'_{R,Z}$ и $\tau'_{R(Z+1)}$ — время удерживания алканов, один из которых с числом атомов углерода Z элюируется (выходит) из колонки до исследуемого соединения, а другой с числом атомов углерода $Z+1$ выходит после исследуемого соединения; $\tau'_{R,i}$ — время удерживания исследуемого соединения.

Индексы удерживания зависят от свойств неподвижной жидкой фазы и температуры, поэтому всегда указывают, при какой температуре и на какой жидкой фазе они определены.

Индексы удерживания различных соединений приведены в справочной литературе, например в справочнике А.Н. Короля. Сравнивая полученные индексы удерживания со справочными данными, можно идентифицировать компоненты анализируемой пробы. Для колонок с высокой эффективностью идентификации считается надежным, если табличные данные совпадают с индексом исследуемого соединения с точностью до десятых долей индексов удерживания.

11.4. Количественная интерпретация хроматограмм

В основе количественного хроматографического анализа лежит зависимость между площадью или высотой хроматографического пика от содержания определяемого компонента. Количественный анализ по высоте пиков менее надежен, так как эта величина зависит от условий эксперимента. Наиболее часто используют следующие приемы количественного хроматографического анализа.

Метод абсолютной калибровки. В этом методе концентрацию i -го компонента в пробе определяют как

$$C_i = k_Q \frac{Q}{V_{пр}} \cdot 100 [\% \text{ (об.)}],$$

где Q — площадь пика на хроматограмме; $V_{пр}$ — объем пробы при фиксированной температуре; k_Q — калибровочный коэффициент, определяемый на основе калибровочных смесей известного состава.

Калибровочный коэффициент k_Q рассчитывают на основе результатов анализа калибровочных смесей:

$$k_Q = \frac{C_k V_k}{Q_k \cdot 100},$$

где C_k — концентрация компонента в калибровочной смеси, % (об.); V_k — объем смеси; Q_k — площадь пика компонента на хроматограмме.

Если определяющим параметром является высота, то вместо площади пика Q_k подставляют его высоту.

Метод внутренней нормализации. Концентрацию i -го компонента определяют как

$$C_i = \frac{k_i Q_i}{\sum_{i=1}^n (k_i Q_i)} \cdot 100 [\% \text{ (об.)}],$$

где n — число компонентов смеси; k_i и Q_i — поправочные коэффициенты и площади пиков компонентов смеси.

Если анализируемая смесь состоит из веществ близкой природы и чувствительность хроматографических детекторов к этим веществам практически одинакова, C_i определяют без учета поправочных коэффициентов:

$$C_i = \frac{Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \cdot 100 \text{ [\% (об.)]}.$$

Метод внутреннего стандарта.

Этот метод целесообразно использовать в тех случаях, когда на хроматограмме отсутствуют или полностью не регистрируются пики некоторых компонентов смеси. Содержание i -го компонента рассчитывают по уравнению:

$$C_i = \frac{k_i Q_i}{k_{\text{см}} Q_{\text{см}}} \cdot 100 \cdot r,$$

где r — отношение массы стандарта к массе анализируемой пробы; Q_i и $Q_{\text{см}}$ — площади пиков i -го компонента и добавленного к пробе стандарта; k_i и $k_{\text{см}}$ — поправочные коэффициенты, учитывающие чувствительность детектора к соответствующим веществам.

11.5. Хроматографические детекторы

Детектор — это элемент газового хроматографа, в котором изменения состава проходящей через него газообразной смеси преобразуются в изменение выходного сигнала. Различают потоковые и концентрационные детекторы.

Сигнал потокового детектора пропорционален мгновенному значению массовой скорости поступающего на него определяемого вещества. Сигнал концентрационного детектора пропорционален мгновенному значению концентрации определяемого вещества в объеме камеры детектора. Из большого числа газохроматографических детекторов наиболее часто на практике используют концентрационный детектор по теплопроводности (катарометр) и потоковый — пламенно-ионизационный детектор.

Чувствительность детектора по теплопроводности (S_c) определяют по уравнению:

$$S_c = \frac{Q V_a}{B_1 B_2 g_{\text{пр}}} \text{ (мВ см}^3\text{/мг)},$$

где Q — площадь регистрируемого пика, см^2 ; V_a — расход газа-носителя, $\text{см}^3\text{/мин}$; B_1 — чувствительность самописца регистратора, см/мВ ; B_2 — скорость движения диаграммной ленты, см/мин ; $g_{\text{пр}}$ — масса введенной пробы, мг .

Обычно чувствительность детекторов по теплопроводности составляет порядка $10^3 \text{ мВ} \cdot \text{см}^3\text{/мг}$; минимальная определяемая концентрация вещества порядка $10^{-3} \text{ \% (об.)}$.

Чувствительность пламенно-ионизационного детектора (S_j) определяют по уравнению:

$$S_j = \frac{Q \cdot 60}{B_1 B_2 g} \text{ (Кл/мг)},$$

где Q — площадь регистрируемого пика, см^2 ; B_1 — чувствительность регистратора, см/А ; B_2 — скорость движения диаграммной ленты, см/мин ; g — масса анализируемого сорбента, мг ; 60 — коэффициент, переводящий минуты в секунды.

Обычно чувствительность детектора ионизации в пламени составляет порядка $4 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/мг}$ по пропану; минимально определяемый поток вещества порядка $2 \cdot 10^{-6} \text{ мг/с}$.

11.6. Решение типовых задач

Пример 11.1. Скорость потока газа-носителя гелия составляет $30 \text{ см}^3\text{/мин}$. Определить удерживаемый объем и приведенный удерживаемый объем оксида углерода СО на данной колонке, если время удерживания гелия 40 с, оксида углерода — 6 мин. Гелий на данной колонке практически не сорбируется.

Решение. Удерживаемый объем СО определяют, исходя из времени удерживания и расхода газа-носителя:

$$V_{\text{СО}} = 30 \cdot 6 = 180 \text{ см}^3.$$

За 40 с через колонку пройдет газа-носителя

$$V_{\text{He}} = 30 \cdot \frac{40}{60} = 20 \text{ см}^3.$$

Приведенный удерживаемый объем можно определить как разность между удерживаемыми объемами данного компонента и соединения, несорбируемого на данной колонке. Инертный газ-носитель гелий имеет минимальную способность к сорбции. Таким образом, искомая величина будет равна:

$$V'_{\text{СО}} = 180 - 20 = 160 \text{ см}^3.$$

Пример 11.2. В анализируемой пробе находятся метан и оксид углерода. Времена удерживания этих соединений на данной хроматографической колонке равны соответственно 5,50 и 7 мин. Ширина пиков на половине их высоты равна соответственно 30 и 95 с. Определить степень разделения этих веществ. Форма пиков близка кривой нормального распределения.

Р е ш е н и е. Степень разделения определяем по формуле:

$$R = \frac{\Delta t_R}{\tau_{0,5(M)} + \tau_{0,5(CO)}}$$

где Δt_R — разность времен удерживания оксида углерода и метана; $\tau_{0,5(M)}$ и $\tau_{0,5(CO)}$ — ширина пиков на половине высоты.

$$\Delta t_R = 7 \text{ мин} - 5,50 \text{ мин} = 1,50 \text{ мин} = 90 \text{ с}; R = \frac{90}{30 + 95} = 0,72.$$

Поскольку $R < 1$, разделение недостаточно полное.

Пример 11.3. Ширина основания хроматографического пика метанола составляет 10 мм. Вычислить число теоретических тарелок данной колонки для метанола, если время удерживания этого соединения 9 мин. Скорость движения диаграммной ленты 600 мм/ч. Вычислить ВЭТТ, если длина колонки равна 1 м.

Р е ш е н и е. 1. Определяем расстояние удерживания в единицах расстояния на хроматографической ленте. За 9 мин лента пройдет:

$$l_R = \frac{600 \cdot 9}{60} = 90 \text{ мм}.$$

2. Число теоретических тарелок вычисляем по формуле:

$$n = 16(l_R/\mu_u)^2,$$

где l_R — расстояние удерживания вещества в единицах длины диаграммной ленты; μ_u — ширина основания хроматографического пика.

Тогда

$$n = 16(90/10)^2 = 1296.$$

3. Определяем высоту, эквивалентную теоретической тарелке:

$$\text{ВЭТТ} = 1000 \text{ мм}/1296 = 0,8 \text{ мм}.$$

Пример 11.4. Ширина основания хроматографического пика этанола составляет 20 мм. Число теоретических тарелок для этанола на данной колонке определено и равно 2000. Скорость движения диаграммной ленты самописца 1200 мм/ч. Вычислите время удерживания этанола (мин).

Р е ш е н и е. Число теоретических тарелок определяют по уравнению

$$n = 16(l_R/\mu_u)^2,$$

где l_R — расстояние удерживания; μ_u — ширина основания пика.

Отсюда

$$l_R = 20 \sqrt{2000/16} = 224 \text{ мм}.$$

Находим время удерживания:

$$t_R = \frac{224 \cdot 60}{1260} = 11 \text{ мин}.$$

Пример 11.5. По хроматограмме пробы, содержащей вторичные амины, необходимо идентифицировать соединение, пик которого имеет время удерживания 358 с. В данных условиях *n*-гептан имеет время удерживания 348 с, *n*-октан — 372 с. Температура термостата колонок 100°C. Неподвижная фаза жидкая — сквалан. Значения индексов Ковача для ряда вторичных аминов: ди-*изо*-пропиламин 644; ди-*n*-пропиламин 746; ди-*втор*-бутиламин 837; ди-*изо*-бутиламин 850. Оцените, какой из этих аминов должен находиться в пробе.

Р е ш е н и е. Находим индекс Ковача неизвестного соединения:

$$I_{\text{сквалан}}^{100} = 100 \frac{358 - 348}{372 - 348} + 100 \cdot 7 = 746,5.$$

Таким образом, наиболее вероятно, что неизвестным соединением является ди-*n*-пропиламин.

Пример 11.6. Чувствительность детектора хроматографа к *орто*-, *мета*- и *пара*-дихлорбензолу практически одинакова. Оцените массовую долю (в процентах) каждого из них в смеси, если высота пика равна соответственно 70, 95 и 30 мм, а ширина пика на половине высоты равна 12, 15 и 17 мм. Форма пиков близка к кривой нормального распределения.

Р е ш е н и е. При близости формы пиков к кривой нормального распределения их площадь Q может быть оценена по формуле:

$$Q = 1,065 \mu_{0,5} h.$$

Отсюда

$$Q_o = 894 \text{ мм}^2; Q_m = 1520 \text{ мм}^2; Q_n = 543 \text{ мм}^2.$$

Учитывая, что чувствительность детектора ко всем трем соединениям практически одинакова, а также и то, что анализируемая смесь состоит только из указанных соединений, можно воспользоваться уравнением расчета концентраций для метода внутренней нормализации без учета поправочных коэффициентов:

$$C_i = \frac{Q_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^n Q_i}.$$

Отсюда

$$C_o = 30,3\%; C_m = 51,3\%; C_n = 18,4\%.$$

Пример 11.7. Определить содержание оксида углерода в пробе, если площадь пика этого соединения при объеме пробы 2 см³, измеренная как среднее из десяти определений, составляет 1224

мм². Для определения калибровочных коэффициентов использовали поверочную газовую смесь, содержащую 10,3% СО. При анализе 1,0; 2,0 и 3,0 см³ этой смеси получены площади пиков оксида углерода 716, 1438 и 2148 мм² соответственно. Объемы проб измерены при комнатной температуре.

Решение. Находим усредненное значение калибровочного коэффициента k_Q оксида углерода:

$$k_{Q1} = \frac{10,3 \cdot 1000}{716 \cdot 100} = 0,144 \text{ мм}^3/\text{мм}^2;$$

$$k_{Q2} = \frac{10,3 \cdot 2000}{1438 \cdot 100} = 0,143 \text{ мм}^3/\text{мм}^2;$$

$$k_{Q3} = \frac{10,3 \cdot 3000}{2148 \cdot 100} = 0,145 \text{ мм}^3/\text{мм}^2.$$

Среднее значение $k_Q = 0,144 \text{ мм}^3/\text{мм}^2$. Находим содержание оксида углерода в пробе:

$$C = \frac{100 \cdot k_Q \cdot Q}{V_{\text{пр}}} = \frac{100 \cdot 0,144 \cdot 1224}{2000} = 8,8\%.$$

Пример 11.8. Чувствительность детектора по теплопроводности составляет $2 \cdot 10^3 \text{ мВ} \cdot \text{см}^3/\text{мг}$. Оценить, какой сигнал зафиксирует потенциометр хроматографа, если на детектор поступит газ-носитель, содержащий $10^{-3}\%$ (об.) пропана.

Решение. Молярная масса пропана $M(\text{C}_3\text{H}_8) = 44,06 \text{ г/моль}$. При содержании $10^{-3}\%$ каждые 100 см^3 смеси содержат 10^{-3} см^3 пропана. Масса 10^{-3} см^3 пропана может быть приближенно оценена из соотношения:

$$\begin{aligned} 100 \text{ см}^3 - 44,06 \text{ г} & \quad X = \frac{10^{-3} \cdot 44,06}{22400} = 1,97 \cdot 10^{-6} \text{ г} = \\ 10^{-3} \text{ см}^3 - X \text{ г} & \quad = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ мг}. \end{aligned}$$

Таким образом, 100 см^3 смеси содержат $1,97 \cdot 10^{-3} \text{ мг}$ пропана. Тогда 1 см^3 смеси содержит $1,97 \cdot 10^{-5} \text{ мг}$ пропана. Исходя из заданной чувствительности детектора, концентрации пропана 1 мг/см^3 будет соответствовать сигнал, равный $2 \cdot 10^3 \text{ мВ}$. Составляем пропорцию:

$$\begin{aligned} 1 \text{ мг/см}^3 - 2 \cdot 10^3 \text{ мВ} & \quad X = \frac{1,97 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^3}{1} = \\ 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ мг/см}^3 - X \text{ мВ} & \quad = 4 \cdot 10^{-2} \text{ мВ}. \end{aligned}$$

Пример 11.9. Оценить содержание бензола в анализируемой пробе массой 10 мг ; высота пика бензола на хроматограмме $8,2 \text{ см}$, ширина пика на середине его высоты $1,5 \text{ см}$. Хроматограф снабжен детектором по теплопроводности. Чувствительность детектора к бензолу $5 \cdot 10^3 \text{ мВ} \cdot \text{см}^3/\text{мг}$; чувствительность регистратора $0,2 \text{ см/мВ}$. Расход газа-носителя $50 \text{ см}^3/\text{мин}$. Скорость движения диаграммы 2400 мм/ч .

Решение. Находим площадь пика бензола:

$$Q = 1,065 \cdot \mu_{0,5} \cdot h = 1,065 \cdot 1,5 \cdot 8,2 = 13,1 \text{ см}^2.$$

Из уравнения чувствительности детектора по теплопроводности находим массу бензола в пробе (см. разд. 11.5):

$$g = \frac{Q \cdot V_a}{B_1 B_2 S_c} = \frac{13,1 \cdot 50 \cdot 60 \cdot 10}{2400 \cdot 5 \cdot 10^3 \cdot 0,2} = 0,165 \text{ мг}.$$

Тогда содержание бензола в пробе составляет:

$$W = \frac{0,165 \cdot 100}{10} = 1,65\%.$$

Пример 11.10. Предел обнаружения детектора ионизации в пламени составляет $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ мг/с}$ по пропану. Содержание бутана в пробе $10^{-3}\%$, объем пробы 1 см^3 . Эффективность колонки для бутана $n = 1000$ теоретических тарелок. Время удерживания бутана 4 мин , плотность паров $2,7 \text{ мг/см}^3$. Оценить, достаточна ли чувствительность прибора для идентификации бутана в пробе. Предполагается, что проба вводится практически мгновенно.

Решение. Бутан и пропан — гомологи. Следовательно, чувствительность детектора к бутану близка к таковой для пропана. Определяем массу бутана в пробе:

$$g = \frac{2,7 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{100} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ мг}.$$

Находим ширину пика бутана в единицах времени:

$$n = 16(t_R/\mu_u).$$

Отсюда

$$\mu_u \approx 4 \sqrt{t_R^2/n} = 4 \sqrt{240^2/1000} \approx 30 \text{ с}.$$

Поскольку на отрезок хроматограммы пика с шириной, равной μ_u , приходится около 95% всей площади пика, то за 30 с через детектор проходит 95% всего количества бутана. Следовательно, поток бутана в этот момент равен

$$j = \frac{2,7 \cdot 10^{-5} \cdot 95}{100 \cdot 30} = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ мг/с}.$$

Эта величина превосходит предел обнаружения детектора.

11.7. Контрольные вопросы

1. По каким признакам классифицируют хроматографические методы анализа?
2. В чем принцип качественного анализа в газовой хроматографии?
3. На чем основан количественный хроматографический анализ?
4. Каково назначение неподвижных фаз в методах газоабсорбционной и газожидкостной хроматографии?
5. Какие соединения могут быть использованы в качестве жидкой фазы в газожидкостной хроматографии?
6. Какие характеристики хроматографического пика используют для качественного анализа и для количественного анализа?
7. Какие газы могут быть использованы в качестве носителя в газовой хроматографии?
8. Что такое "число теоретических тарелок"? Как можно рассчитать число теоретических тарелок хроматографической колонки?
9. Что характеризует высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ)? Как можно определить ВЭТТ?
10. Почему необходимо термостатировать хроматографические колонки?
11. Как можно оценить эффективность хроматографического разделения компонентов в смеси?
12. Влияет ли скорость движения газа-носителя на эффективность хроматографического разделения?
13. Каковы причины размывания хроматографических пиков?
14. Каков принцип выбора длины хроматографических колонок?
15. Какие вещества используют в качестве неподвижной фазы в газожидкостной хроматографии?
16. Какие методы существуют для определения площади пиков?
17. Из каких основных узлов состоит газовый хроматограф?
18. Как устроены хроматографические колонки? Каким образом в колонку помещают фазу?
19. Как происходит дозирование пробы, когда анализируемая проба соответственно жидкость или газ?
20. Как измеряют и регулируют скорость подачи газа-носителя в хроматограф? Имеет ли значение постоянство скорости потока газа-носителя? Как достигается стабильность потока газа-носителя?
21. Каков принцип действия детектора по теплопроводности? От чего зависит его чувствительность?
22. Как изменится чувствительность детектора по теплопроводности, если температура нити станет равной температуре корпуса детектора?
23. Что произойдет, если в ходе хроматографического разделения в газовом хроматографе изменять температуру корпуса детектора по теплопроводности?
24. Как устроен детектор ионизации в пламени? Отличается ли его чувствительность от чувствительности детектора по теплопроводности?

166

25. Какие коммуникации необходимо подвести к хроматографу с детектором ионизации в пламени для работы?

26. Можно ли при помощи детектора ионизации в пламени анализировать пробу газа на содержание диоксида углерода, паров воды?

27. Сигнал от детектора в преобразованном виде поступает на самопишущий потенциометр. Как изменится вид хроматограммы, если увеличить скорость движения диаграммной ленты или соответственно уменьшить ее?

28. Как изменится сигнал потенциометра хроматографа, если произойдет обрыв нити детектора по теплопроводности? Нить детектора является одним из плечей мостовой схемы.

29. В каких случаях используют программатор температуры колонок хроматографа?

30. Как определить шумы и флуктуацию сигнала детектора?

31. Каким образом определить чувствительность газового хроматографа? В каких единицах ее можно выразить?

11.8. Задачи для самостоятельного решения

1. Скорость потока несорбирующегося газа-носителя аргона составляет $40 \text{ см}^3/\text{мин}$. Вычислить удерживаемый объем и исправленный удерживаемый объем соединения X на данной хроматографической колонке, если время удерживания составляет 4 мин. Время удерживания аргона 30 с.
2. Определить время удерживания несорбирующегося вещества на хроматографической колонке, если удерживаемый объем некоторого соединения Y составляет 150 см^3 , исправленный удерживаемый объем 120 см^3 . Скорость потока газа-носителя $30 \text{ см}^3/\text{мин}$.
3. Ширина основания хроматографического пика азота составляет 12 мм. Вычислить число теоретических тарелок данной колонки, если расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика азота составляет 14 см.
4. При хроматографическом определении метана число теоретических тарелок колонки было равно 2000. Ширина основания хроматографического пика на диаграммной ленте составляла 20 мм. Вычислить время удерживания метана, если скорость диаграммной ленты хроматографа составляла 600 мм/ч .
5. Определить длину хроматографической колонки, если для хлороформа высота, эквивалентная теоретической тарелке, составляет 0,1 мм, время удерживания 212 с, ширина основания пика 12 с.
6. γ -Гексахлорциклопексан — инсектицид, используемый для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Для контроля содержания следов этого препарата в пищевых продуктах используют хроматографические методы. ВЭТТ хроматографической колонки составляет 0,5 мм, длина колонки 1 м, время удерживания данного соединения 210 с. Оценить ширину хроматографического пика этого соединения на хроматограмме, если скорость движения диаграммной ленты составляет 1200 мм/ч .

7. В газовых смесях содержатся пары этанола и метанола. Определить степень разделения этих соединений (R) на различных хроматограммах. Форма пиков близка к кривой нормального распределения. Характеристики пиков представлены в таблице:

Таблица к задаче 7

Номер смеси	Пик метанола		Пик этанола	
	Время удерж. t_R , с	Ширина пика $\tau_{0,5}$, с	Время удерж. t_R , с	Ширина пика $\tau_{0,5}$, с
1	225	19	250	21
2	210	18	270	25
3	214	19	280	30
4	190	16	210	21
5	185	16	240	26
6	195	15	260	30
7	215	18	245	30
8	204	19	230	24
9	230	25	320	40
10	230	30	300	50

8. На хроматограмме пробы, содержащей смесь углеводородов, пик одного из компонентов имеет время удерживания 163 с. Неподвижная жидкая фаза — сквалан. Температура термостата колонок 80°C. Рассчитать логарифмический индекс удерживания (индекс Ковача) данного соединения. Время удерживания n -пентана и n -гексана в данных условиях равно соответственно 121 и 258 с. По данным таблицы, в которой приведены индексы Ковача для изопарафинов C_6 — C_7 (сквалан, 80°C), оцените, какому из изопарафинов соответствует пик на хроматограмме пробы.

Таблица к задаче 8

Сорбат	Индекс Ковача	Сорбат	Индекс Ковача
2-Метилпентан	570,5	3-Метилгексан	677,0
3-Метилпентан	585,6	3-Этилпентан	688,2
2,2-Диметилбутан	540,1	2,2-Диметилпентан	627,9
2,3-Диметилбутан	569,6	2,3-Диметилпентан	674,4
2-Метилгексан	667,7	2,4-Диметилпентан	631,8
3,3-Диметилпентан	662,8	2,2,3-Триметилбутан	644,6

9. Индекс удерживания 2-метилгексана на сквалане при 80°C составляет 677,0 (см. табл. к задаче 8). Определить, какое время удерживания следует ожидать у этого соединения в данных услови-

ях, если время удерживания n -гексана и n -гептана равно 143 и 285 с соответственно.

10. На хроматограмме образцов петroleйного эфира идентифицированы пики n -пентана и n -гексана, n -гептана, которые имеют время удерживания соответственно 115, 233 и 365 секунд. Неподвижная жидкая фаза в колонке — сквалан. Температура термостата колонок 80°C. Пользуясь данными таблицы к задаче 8, идентифицируйте соединения, пики которых имеют время удерживания (в секундах): 1) 152; 2) 188; 3) 211; 4) 269; 5) 264; 6) 289; 7) 326; 8) 330; 9) 309; 10) 347.

11. Чувствительность детектора хроматографа к o -ксилолу, m -ксилолу и p -ксилолу практически одинакова. Определить массовую долю (в процентах) каждого из них в их смесях. Параметры пиков на хроматограммах приведены в таблице. Форма пиков близка к кривой нормального распределения.

Таблица к задаче 11

Номер смеси	o -Ксилол		m -Ксилол		p -Ксилол	
	h , мм	$\mu_{0,5}$, мм	h , мм	$\mu_{0,5}$, мм	h , мм	$\mu_{0,5}$, мм
1	70	12	95	15	30	17
2	72	11	80	13	35	19
3	74	12	75	16	40	120
4	70	12	80	13	35	19
5	70	12	75	16	40	20
6	72	11	95	15	30	17
7	72	11	75	16	40	20
8	74	12	95	15	30	17
9	74	12	84	13	35	19
10	70	12	95	15	35	19
11	70	12	95	15	40	20
12	72	11	80	13	30	17
13	72	11	80	13	40	20
14	74	12	75	16	30	17
15	74	12	75	16	35	19

12. Перед проведением анализа газовых смесей в технологических потоках были получены хроматограммы проб калибровочных смесей, состоящих из 1,5% (об.) азота, 0,3% кислорода и 1,2% метана (остальное — гелий). Усредненные результаты анализа приведены в табл. 1. Пользуясь данными табл. 1, найдите содержание азота, кислорода и метана в пробах технологического потока. Площади пиков компонентов пробы приведены в табл. 2.

Таблица 1 к задаче 12

Объем пробы, см ³	Площади хроматографических пиков, мм ²		
	азот	кислород	метан
1	1142	234	920
2	2372	472	1833
3	3546	706	2791

Таблица 2 к задаче 12

Номер пробы	Объем пробы, см ³	Площади пиков, мм ²		
		азот	кислород	метан
1	1	1080	—	1272
2	1	—	561	1490
3	2	2150	—	3005
4	2	2092	640	—
5	3	—	—	2982
6	3	—	824	746
7	1	506	319	—
8	1	1043	278	—
9	2	2089	—	1516
10	2	—	565	2987
11	3	3140	819	—
12	3	2084	—	3002
13	1	1069	563	1514
14	1	—	320	1514
15	2	2086	—	2315

13. Чувствительность детектора по теплопроводности в пересчете на пропан составляет $1 \cdot 10^3$ мВ · см³/мг. Оценить, какой сигнал зафиксирует потенциометр хроматографа, если на детектор поступит газ, содержащий: а) 10⁻²% метана; б) 10 мг пропана в 1 м³ газовой смеси; в) 20 мкг бутана в 1 л газовой смеси; г) 10⁻³ моль пропана в 1 м³ газовой смеси; д) 10 мкг этана в 2 л газовой смеси.

Предел обнаружения детектора ионизации в пламени составляет $2 \cdot 10^{-8}$ мг/с по пропану. Оценить, можно ли зафиксировать данным прибором следующие концентрации углеводородов в воздухе производственного помещения, если объем пробы воздуха 2 см³.

а) 10⁻⁶% (об.) этана, число теоретических тарелок колонки $n = 1200$, время удерживания $t_R = 1$ мин;

б) 10 мкг бензола в 2 дм³ воздуха; $n = 1380$; $t_R = 3$ мин; в) 0,1 см³ пропана в 10 м³ воздуха, $n = 1320$, $t_R = 1,5$ мин; г) 10⁻⁴

моль бутана в 1 м³ воздуха; $n = 1270$; $t_R = 2$ мин; д) 1 г гексана в 1 м³ воздуха; $n = 1300$; $t_R = 2,5$ мин.

15. Оценить чувствительность детектора по теплопроводности, если при поступлении на детектор газа с содержанием пропана $2 \cdot 10^{-2}$ % (об.) потенциометр хроматографа показывает сигнал 0,5 мВ.

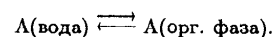
16. Предел обнаружения детектора ионизации в пламени составляет 10⁻⁸ мг/с по пропану. Оценить, можно ли при помощи хроматографа, на котором установлен этот детектор, обнаружить бензол в воздухе на уровне ПДК (5 мг/м³). Предварительно определено, что время удерживания бензола 150 с. Число теоретических тарелок колонки для бензола $n = 3600$.

Глава 12

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Жидкостная экстракция — один из эффективных методов разделения веществ — заключается в извлечении и разделении компонентов раствора путем их перевода из одной фазы в другую. Распределение вещества между двумя несмешивающимися фазами, из которых одна чаще всего водная, а другая — органическая, является равновесным процессом.

Для неионных веществ, находящихся в обеих фазах в одной молекулярной форме, равновесное распределение вещества А можно описать равновесием:



Тогда константа распределения K_D вещества А является функцией его концентрации в обеих фазах:

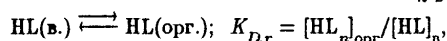
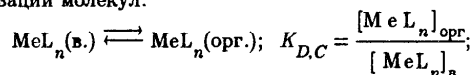
$$K_D = [A]_{\text{орг.}} / [A]_{\text{в.}}$$

где $[A]_{\text{орг.}}$ и $[A]_{\text{в.}}$ — равновесные концентрации вещества А в органической и водной фазах.

В вышеприведенном выражении вместо концентрации было бы более оправданным использовать активности, однако для большинства случаев ошибка, возникающая вследствие такой подмены, невелика.

Часто величина K_D приблизительно равна отношению растворимостей вещества А в органической и водной фазах. С практической точки зрения более важной представляется экстракция незаряженных молекул комплексного соединения MeL_n , при отсутствии

полимеризации молекул:



где HL — молекула протонизированного лиганда.

Коэффициент распределения (D) вещества A определяется как

$$D = C_A(\text{орг.})/C_A(\text{водн.}),$$

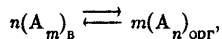
где $C_A(\text{орг.})$ и $C_A(\text{водн.})$ — аналитические концентрации вещества A в органической и водной фазах.

Напомним, что аналитической концентрацией компонента A является сумма концентраций всех форм вещества A, находящихся в растворе, с учетом их стехиометрии. Например, если в водной фазе находятся соединения A, HA, MeA, MeA₂, то

$$C_A = [A] + [HA] + [MeA] + 2[MeA_2].$$

Коэффициент распределения не является константой, независимой от концентрации компонентов раствора. Например, D может зависеть от pH водной фазы, концентрации лиганда и т.д. в отличие от значения константы распределения.

Если вещество в обеих фазах склонно к агрегации или ассоциации, равновесие распределения может быть выражено следующим образом:



тогда

$$D = C_A^m(\text{орг.})/C_A^n(\text{в.}).$$

Для практических целей очень важна такая характеристика экстракции, как степень извлечения R , или процент экстракции вещества. Степень извлечения представляет собой долю вещества в объеме $V_\text{в}$ водной фазы, экстрагируемую объемом $V_\text{орг}$ органической фазы при заданных условиях:

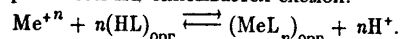
$$R = \frac{[\text{MeL}_n]_{\text{орг.}}}{C_{\text{MeL}_n}} \cdot 100 \approx \frac{D \cdot 100\%}{D + V_\text{в}/V_\text{орг.}},$$

где C_{MeL_n} — исходная концентрация комплекса MeL_n в водной фазе; $V_\text{в}$ и $V_\text{орг.}$ — объемы водной и органической фаз.

При $V_\text{в} = V_\text{орг.}$

$$R = \frac{D}{D + 1} \cdot 100\%.$$

Экстракция иона металла Me^{+n} в форме комплекса MeL_n с органическим реагентом HL описывается схемой:



Тогда константа равновесия при экстракции K_{ex} равна

$$K_{ex} = \frac{[\text{MeL}_n]_{\text{орг.}} [\text{H}^+]^n}{[\text{Me}^{+n}]_{\text{в.}} [\text{HL}]_{\text{орг.}}^n},$$

и коэффициент распределения D при экстракции комплекса MeL_n рассчитывают по формуле

$$D = \frac{[\text{MeL}_n]_{\text{орг.}}}{[\text{Me}^{+n}]_{\text{в.}} + [\text{MeL}_n]_{\text{в.}}} = \frac{K_{D,A}(\text{MeL}_n)}{\left[1 + \frac{[\text{Me}^{+n}]_{\text{в.}}}{[\text{MeL}_n]_{\text{в.}}}\right]},$$

если $[\text{MeL}_n]_{\text{орг.}}/[\text{Me}^{+n}]_{\text{в.}}$ принять равным коэффициенту распределения D , то

$$K_{ex} = D \frac{[\text{H}^+]_{\text{в.}}^n}{[\text{HL}]_{\text{орг.}}^n},$$

откуда

$$D = K_{ex} \frac{[\text{HL}]_{\text{орг.}}^n}{[\text{H}^+]_{\text{в.}}^n}.$$

$$\lg D = \lg K_{ex} + n\text{pH} + n\lg[\text{HL}]_{\text{орг.}},$$

т.е. при постоянной концентрации реагента HL коэффициент распределения иона металла между двумя несмешивающимися фазами тем больше, чем выше pH раствора. Зависимость $\lg D$ от pH выражается прямой линией с наклоном n . Увеличение pH на единицу в подобных случаях повышает эффективность распределения в 10 раз для однозарядных ионов металла, в 100 раз — для двухзарядных, в 1000 раз — для трехзарядных, и т.д.

12.1. Решение типовых задач

Пример 12.1. При экстракционно-фотометрическом определении палладия его экстрагировали в дихлорэтан в форме нитрон-йодидного комплекса при равенстве объемов водной и органической фаз. Рассчитать коэффициент распределения D и степень экстракции $R(\%)$, если исходная концентрация Pd^{2+} в водной фазе $I(\text{Pd}^{2+}) = 2,5 \text{ мкг/см}^3$; концентрация Pd^{2+} в водной фазе после экстракции $C(\text{Pd})_\text{в.} = 0,020 \text{ мкг/см}^3$.

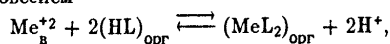
Решение

$$D = \frac{C(\text{Pd})_{\text{орг}}}{C(\text{Pd})_{\text{в}}} = \frac{2,5 - 0,02}{0,02} = 124;$$

$$R = \frac{C(\text{Pd})_{\text{орг}}}{C(\text{Pd})_{\text{в, исх}}} \cdot 100\% = \frac{2,5 - 0,02}{2,5} \cdot 100\% = 99,2(\%).$$

Пример 12.2. Ионы металла экстрагируют из водной фазы объемом 50 см³ с концентрацией $C(\text{Me}^{+n}) = 10^{-6}$ моль/дм³ при pH = 7 в форме хелата MeL_2 . Объем растворителя 10 см³. Концентрация органического реагента HL в растворителе $C(\text{HL})_{\text{орг}} = 10^{-4}$ моль/дм³. Рассчитать константу экстракции K_{ex} , если степень извлечения металла в органическую фазу составляет 40%.

Решение. Экстракция металла в органическую фазу описывается равновесием



тогда

$$K_{\text{ex}} = D \frac{[\text{H}^+]_B^2}{[\text{HL}]_{\text{орг}}^2}.$$

Степень экстракции R равна

$$R = \frac{D \cdot 100\%}{D + V_B/V_{\text{орг}}},$$

тогда

$$\begin{aligned} K_{\text{ex}} &= D \cdot \frac{[\text{H}^+]_B^2}{[\text{HL}]_{\text{орг}}^2} = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_B [\text{H}^+]^2}{V_{\text{орг}} [\text{HL}]_{\text{орг}}^2} = \\ &= \frac{40}{100 - 40} \cdot \frac{50 \cdot (10^{-7})^2}{10 \cdot (10^{-4})^2} = 3,3 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

12.2. Контрольные вопросы

1. В чем сущность метода экстракции? Какие задачи и цели решаются с помощью этого метода?
2. Что такое константа распределения (K_D) вещества А? От каких параметров зависит ее значение?
3. Что такое коэффициент распределения вещества А (D_A)? По какой формуле его определяют? От каких параметров зависит его значение?
4. Охарактеризуйте величину степени извлечения вещества $\Lambda(R_A)$. В каких единицах она выражается?

5. Какова связь между степенью извлечения (R_A) компонента А и его коэффициентом распределения (D_A)?

6. Напишите уравнение экстракции металла Me^{+n} в форме хелата MeL_n с органическим реагентом HL.

7. Приведите выражение константы равновесия (K_{ex}) при экстракции хелата MeL_n .

8. Зависит ли величина K_{ex} от pH среды и какая между ними связь?

9. Приведите графическую зависимость $\lg D$ от pH.

10. Назовите органические растворители, наиболее часто используемые в методе экстракции.

11. Назовите типы соединений, в виде которых экстрагируются ионы металлов. Приведите примеры.

12. В чем сущность количественных экстракционно-фотометрических определений?

13. Назовите достоинства и недостатки метода экстракции.

12.3. Задачи для самостоятельного решения

1. По приведенным экспериментальным данным рассчитать коэффициенты распределения D для нитрониодидного комплекса палладия $(\text{NytH})_2[\text{PdI}_4]$ при одноактной экстракции, если объемы водной и органической фаз одинаковы. $C(\text{Pd}^{2+})_{\text{исх}}$ — исходная концентрация Pd^{2+} в водной фазе; $C(\text{Pd}^{2+})_{\text{кон}}$ — концентрация Pd^{2+} в водной фазе после экстракции (конечная):

$C(\text{Pd}^{2+})_{\text{исх}}$, мкг/см ³	50	100	500	700
$C(\text{Pd}^{2+})_{\text{кон}}$, мкг/см ³	0,50	1,2	13,50	23,0

2. Для условий предыдущей задачи рассчитать степень экстракции Pd^{2+} в дихлорэтан.

3. Рассчитать коэффициент распределения (D) для Pt^{2+} в форме нитрониодидного комплекса $(\text{NytH})_2[\text{PtI}_4]$ в дихлорэтан при $V_B = V_{\text{орг}}$, если экспериментально установлено (обозначения см. в задаче 1):

$C(\text{Pt}^{2+})_{\text{исх}}$, мкг/см ³	49	98	490
$C(\text{Pt}^{2+})_{\text{кон}}$, мкг/см ³	0,25	0,48	4,0

4. Для условий предыдущей задачи рассчитать степень экстракции R .

5. Рассчитать коэффициенты распределения D и степень экстракции R (%) родия в дихлорэтан в форме нитрониодидного комплекса при равенстве объемов водной и органических фаз. В услови-

ях эксперимента получены следующие данные:

$C(\text{Rh})_{\text{водн}}$ (исходн.), мкг/см ³	51,5	206,0	515,0
$C(\text{Rh})_{\text{водн}}$ (после экстракции), мкг/см ³	1,3	6,5	29,0
$C(\text{Rh})_{\text{орг}}$ (после экстракции), мкг/см ³	50,2	199,5	486,0

6. Рассчитать процент экстракции металла из водной фазы объемом 50 см³ с концентрацией $C(\text{Me}^{+n}) = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ при рН = 8. В качестве экстрагента используют 20 см³ дихлорэтана с концентрацией реагента $C(\text{HL}) = 10^{-5}$ моль/дм³. Константа экстракции хелата MeL_2 равна $3,3 \cdot 10^{-6}$.

7. Ионы металла экстрагируют из водного раствора объемом 100 см³ с концентрацией $C(\text{Me}^{+n}) = 10^{-5}$ моль/дм³ при рН = 6 в форме хелата MeL_2 с помощью 10 см³ органического реагента с концентрацией $C(\text{HL})_{\text{орг}} = 10^{-2}$ моль/дм³ в хлороформе. Рассчитать константу экстракции K_{ex} , если степень извлечения металла составляет 70%.

8. Рассчитать константу экстракции металла в органическую фазу, если объем водной фазы 100 см³, $C(\text{Me}^{+n}) = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Объем дихлорэтана для одноактной экстракции 20 см³, концентрация органического реагента в дихлорэтано $C(\text{HL}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Степень экстракции металла составляет 45%.

Глава 13

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Важнейшими характеристиками результатов анализа являются их воспроизводимость и правильность.

Правильность — это соответствие результата анализа истинному значению содержания определенного компонента пробы. Правильность результата анализа пробы чаще всего оценивают, сопоставляя его с результатом анализа стандартного образца, близкого по свойствам и химическому составу к пробе. Методы математической статистики не позволяют оценить правильность результата анализа.

Воспроизводимость — это повторяемость результатов анализа, которая может быть оценена статистическими методами. В аналитической химии для оценки воспроизводимости результатов анализа при небольшом числе измерений ($n = 2 \div 5$) пользуются специально разработанными для этого случая методами. Такие модифицированные методы базируются на основных понятиях классической статистики, с помощью которых выполняется оценка прямых равноточных измерений.

Ниже приведены наиболее простые и чаще всего используемые

методы оценки результатов анализа. Подробно статистические аспекты аналитической химии освещены в специальных монографиях. После выполнения анализа обычно производят вычисления следующих статистических величин.

Среднее арифметическое значение измеряемых величин $\bar{x}$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

где n — число параллельных определений, x_i — пригодные для обработки результаты измерений.

Среднее арифметическое значение является наиболее близким к истинному значению измеряемой величины при отсутствии систематической погрешности.

Стандартное отклонение S_x , дисперсия $(S_x)^2$, коэффициент вариации V характеризуют случайную погрешность анализа. Граница, или мера, разброса отдельных измерений относительно $\bar{x}$ называется квадратичной погрешностью или выборочным стандартным отклонением отдельного измерения и определяется по формуле:

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

Относительная квадратичная погрешность, выражаемая в процентах от среднего значения $\bar{x}$, называется коэффициентом вариации:

$$V = \frac{S_{x_i}}{\bar{x}} \cdot 100(\%).$$

Квадрат стандартного отклонения $(S_{x_i})^2$ — выборочная дисперсия.

Стандартное отклонение среднего результата (W), доверительный интервал среднего значения $(\bar{x} \pm \Delta x)$, вероятная абсолютная погрешность определения $(\Delta \bar{x})$ — важные статистические характеристики, используемые в различных расчетах. Вычисляют их по формулам:

$$W = S_{x_i} / \sqrt{n}; \quad \Delta \bar{x} = \pm \frac{t_{\alpha, f} \cdot S_{x_i}}{\sqrt{n}},$$

где $t_{\alpha, f}$ — коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента), зависит от числа степеней свободы ($f = n - 1$) и доверительной вероятности (надежности) α . Значения коэффициента

$t_{\alpha, f}$ приведены в *Приложении II*, табл. 6. Для серийных определений доверительную вероятность принимают равной 0,95.

Со значением доверительной вероятности связана величина уровня значимости (β) следующим соотношением:

$$\beta = 1 - \alpha.$$

Точность измерения, выраженную в процентах от среднего значения $\bar{x}$, называют относительной погрешностью прямого измерения

$$\Delta_0 = \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100(\%).$$

Методы математической статистики позволяют определить число параллельных измерений n , необходимое для получения среднего результата с заданной точностью $\Delta \bar{x}$. Для этого предварительно вычисляют стандартное отклонение S из небольшого числа измерений. Задаются величиной n , вычисляют значение по формуле

$$t = \Delta \bar{x} \sqrt{n} / S$$

и сравнивают его с табличным значением $t_{\alpha, f}$. Если $t \geq t_{\alpha, f}$, то

заданное число измерений n обеспечивает точность $\Delta \bar{x}$ с доверительной вероятностью α .

Q-Критерий. Проверка пригодности экспериментальных данных для обработки их методами математической статистики с целью выявления и исключения грубых погрешностей производится с помощью Q-критерия. Для этого результаты n параллельных измерений располагают в порядке возрастания их численных значений. Сомнительны первый и последний (n -ный) результаты. Для них вычисляют значение Q-критерия по следующим формулам:

$$Q' = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}; \quad Q'' = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}.$$

Вычисленные величины Q' и Q'' сопоставляют с табличными значениями $Q_{\alpha, n}$ (см. *Приложение II*, табл. 7). Если вычисленные значения Q' и Q'' превышают табличное значение $Q_{\alpha, n}$: $Q' > Q_{\alpha, n}$; $Q'' > Q_{\alpha, n}$, то это свидетельствует о наличии грубой погрешности и соответствующие измерения следует исключить, в противном случае, когда $Q' < Q_{\alpha, n}$ или $Q'' < Q_{\alpha, n}$, все измерения следует принять в расчет.

Условие значимости цифр. Правила вычисления. Результаты анализа должны быть вычислены с той же точностью, что и выполненные измерения. С этой целью при расчете результатов всегда сохраняют одну лишнюю цифру по сравнению с числом цифр в

конечном результате. В конечном результате число округляют и последнюю лишнюю цифру отбрасывают.

Результат измерения и погрешность следует выражать числом с одинаковым количеством цифр после запятой. Поэтому их округляют в одинаковой степени. Например, при сложении вычисляют следующим образом:

$$x = 5,25 + 0,08 + 3,7 + 2,143 = 11,173 \approx 11,2 \text{ г.}$$

При умножении и делении наименее точным числом полагают то, которое содержит наименьшее количество значащих цифр. То же число их следует оставлять и у результата измерений. Например,

$$x = \frac{0,1290 \cdot 35,45 \cdot 100}{143,3 \cdot 0,0536} = 59,54 \text{ г.}$$

Наименее точным числом является здесь 0,0536, содержащее три значащие цифры. Следовательно, три значащие цифры должны быть и у результата анализа, т.е. 59,5 г.

Результаты измерений или анализа с погрешностью следует выражать числами с одинаковым количеством цифр после запятой, например: $10,9 \pm 2,2\%$; $34,28 \pm 0,07\%$; $786 \pm 14 \text{ мг/дм}^3$; $0,34 \pm 0,02\%$; $0,006 \pm 0,001\%$.

13.1. Контрольные вопросы

1. Приведите классификацию погрешностей измерений по способу их выражения.
2. Приведите классификацию погрешностей измерений по характеру вызывающих их причин.
3. Как зависит относительная погрешность измерения объема по бюретке от величины измеряемого объема?
4. Как зависит относительная погрешность взвешивания на аналитических весах от величины навески?
5. Что такое среднее арифметическое значение измеряемой величины?
6. Какими причинами вызваны систематические, случайные и грубые погрешности?
7. Что такое правильность и воспроизводимость экспериментальных данных?
8. Какими способами можно уменьшить систематическую погрешность: титрования, взвешивания, осаждения и промывания осадков, калибрования мерной посуды?
9. Какими статистическими характеристиками определяется случайная погрешность?
10. Что такое стандартное отклонение отдельного измерения?
11. Что такое коэффициент вариации?
12. В каких случаях коэффициент вариации используется для характеристики случайной погрешности?
13. Какие статистические характеристики используются для оценки точности результата анализа?

14. Что характеризует коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента); от каких факторов он зависит?
15. Чему равна доверительная вероятность (надежность) для ригиных определений?
16. Что такое уровень значимости и как он связан с величиной доверительной вероятности?
17. Как записать выражение доверительного интервала и что он характеризует?
18. Как с помощью критерия Стьюдента можно установить число параллельных измерений, необходимых для получения среднего результата с заданной точностью?
19. Какие методы выявления грубых погрешностей используются в математической статистике?
20. Что такое Q -критерий, от каких факторов он зависит?
21. Как, пользуясь Q -критерием, можно обнаружить грубые погрешности?
22. Что такое размах варьирования?
23. Какие правила вычислений следует соблюдать, чтобы точность вычислений соответствовала точности измерений?
24. Как используются методы математической статистики для проверки значимости различий между параллельными анализами?

13.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Три аликвотные части раствора Na_2CO_3 по $15,00 \text{ см}^3$ каждая оттитрованы раствором HCl . На титрование было израсходовано соответственно $20,05$; $20,12$; $20,10 \text{ см}^3 \text{ HCl}$. Вычислить границы доверительного интервала среднего значения объема HCl при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.
2. Четыре аликвотные части раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ по $10,00 \text{ см}^3$ каждая оттитрованы раствором KMnO_4 . На титрование израсходовано соответственно $15,25$; $15,05$; $15,00$; $15,15 \text{ см}^3 \text{ KMnO}_4$. Оценить по Q -критерию пригодность результатов титрования для статистической обработки. Для пригодных данных вычислить границы доверительного интервала среднего объема KMnO_4 при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.
3. В четырех параллельных пробах раствора NH_4Cl определены следующие значения массы NH_3 (в граммах): $0,1065$; $0,1082$; $0,1074$; $0,1090$. Вычислить границы доверительного интервала массы NH_3 и относительную погрешность измерения массы при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.
4. В трех параллельных пробах соли Мора перманганатометрическим методом определена массовая доля FeO (в %): $17,75$; $17,95$; $18,05$. Определить границы доверительного интервала массовой доли FeO при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ и относительную погрешность измерения массовой доли FeO .
5. При стандартизации раствора KMnO_4 по навеске $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ аликвотные части навески были оттитрованы раствором KMnO_4 . На титрование израсходовано: $14,50$; $15,00$; $15,10$; $15,05$; $14,95 \text{ см}^3 \text{ KMnO}_4$. Оцените по Q -критерию пригодность полученных результатов для статистической обработки. Для пригодных данных опре-

делите границы доверительного интервала среднего значения объема KMnO_4 и относительную погрешность измерения объема при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.

6. На титрование трех параллельных проб раствора H_3PO_4 затрачено $10,05$; $10,10$; $10,03 \text{ см}^3$ раствора NaOH . Определить границы доверительного интервала среднего значения объема раствора NaOH и относительную погрешность измерения объема при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ и $\alpha_1 = 0,75$.

7. В трех параллельных пробах раствора, содержащего смесь NaOH и Na_2CO_3 , по результатам титрования их раствором HCl вычислена общая щелочность, которая составляет: $0,3100$; $0,3075$; $0,3095 \text{ г Na}_2\text{O}$. Определить границы доверительного интервала среднего значения массы Na_2O и величину относительной погрешности измерения массы Na_2O при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.

8. При стандартизации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по навеске $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на титрование I_2 , выделившегося при взаимодействии аликвотной части навески $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с KI в кислой среде, израсходовано $12,45$; $12,75$; $12,80$; $12,90$; $12,70 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Оценить результаты титрования по Q -критерию. Вычислить границы доверительного интервала среднего значения объема $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

9. В трех параллельных пробах соли меди иодометрическим методом обнаружена масса меди: $12,39$; $12,85$; $12,68 \text{ мг}$. Вычислите границы доверительного интервала среднего значения массы меди и относительную погрешность измерения массы при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.

10. В четырех аликвотах раствора иодометрическим методом определена масса As_2O_3 : $0,1270$; $0,1289$; $0,1282 \text{ г}$. Вычислить границы доверительного интервала среднего значения массы As_2O_3 при $\alpha = 0,95$ и относительную погрешность анализа.

11. В трех параллельных пробах образца стали фотометрическим методом определена массовая доля хрома: $1,15$; $1,18$; $1,07\%$. Вычислить границы доверительного интервала среднего значения массовой доли хрома в стали при $\alpha = 0,95$ и относительную погрешность анализа.

12. При определении массовой доли TiO_2 в минерале фотометрическим методом для четырех параллельных проб минерала получены следующие результаты анализа: $8,40$; $8,25$; $8,32$; $8,46\%$. Вычислить доверительные границы среднего значения массовой доли TiO_2 при $\alpha = 0,95$ и относительную погрешность анализа.

13. По результатам потенциометрического титрования в четырех параллельных пробах стали определена массовая доля хрома: $7,70$; $7,55$; $7,48$; $7,64\%$. Найти границы доверительного интервала среднего значения массовой доли хрома в стали ($\alpha = 0,95$) и вычислить относительную погрешность анализа.

14. В трех параллельных образцах стали фотометрическим методом определена массовая доля марганца: $1,13$; $1,15$; $1,08\%$. Вычислить доверительные границы среднего значения массовой доли Mn в стали ($\alpha = 0,95$) и относительную погрешность анализа.

15. Оценить по Q -критерию пригодность для статистической

обработки результатов двух выборок: а) 41,37; 41,61; 41,84; 41,70; б) 7,3000; 7,284; 7,38; 7,292.

16. Вычислить число параллельных определений n , чтобы при определении 4% Ni в стали погрешность результата не превышала $\pm 0,1\%$ при $\alpha = 0,95$, коэффициент вариации метода составляет 2%.

17. Сколько параллельных измерений необходимо выполнить, чтобы при определении 18,5 мкг/см³ Fe в дизельном топливе атомно-абсорбционным методом погрешность результата составляла $\pm 2,0$ мкг/см³ при коэффициентах вариации метода $V = 10\%$; $\alpha = 0,95$.

18. Атомно-абсорбционный анализ дизельного топлива показал, что содержание меди в нем 8,53 мкг/см³. Сколько параллельных опытов необходимо выполнить, чтобы получить погрешность анализа $\pm 0,5$ мкг/см³ при $V = 5\%$, $\alpha = 0,90$.

19. При определении содержания теллура в четырех параллельных пробах сточной воды спектрофотометрическим методом в виде иодидного комплекса получены следующие результаты: 6,0; 10,0; 7,0 и 9,0 мкг/дм³. Вычислить границы доверительного интервала среднего значения содержания теллура и относительную погрешность определения.

20. Анализ трех проб медно-никелевого сплава спектрофотометрическим методом дал следующие значения массовой доли железа: 0,090; 0,095; 0,103%. Вычислить относительную погрешность определения.

21. В трех навесках легированной стали спектрофотометрическим методом определяли ванадий с дихлорхромотроповой кислотой (ДХХК). Получены следующие результаты: 0,54; 0,48; 0,45%. Вычислить стандартное отклонение S_x и границы доверительного интервала среднего значения массовой доли ванадия.

22. При определении массовой доли хрома спектрофотометрическим методом с дифенилкарбазидом (ДФК) в трех навесках легированной стали получены следующие результаты: 1,66; 1,72; 1,75%. Вычислить относительную погрешность определения.

23. При стандартизации одного и того же раствора HCl по навеске Na₂CO₃ тремя студентами получены следующие результаты (моль/дм³): 1) 0,1005; 0,1008; 0,1010; 0,1006; 2) 0,0995; 0,0996; 0,0990; 0,0992; 3) 0,1000; 0,0998; 0,0997; 0,1002.

Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения для $\alpha = 0,95$.

24. При определении сульфат-иона в сухом образце гравиметрическим методом получены следующие значения массовой доли SO₃ (%): 45,51; 45,45; 45,57; 46,15. Содержат ли результаты анализа грубую погрешность?

25. При измерении pH раствора получены следующие значения: 8,48; 8,55; 8,20; 8,40. Определить, содержат ли результаты измерений грубую погрешность.

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

К главе 2

1. 12,7. 2. 12,47. 3. 1,0. 4. 1,3. 5. 1,1. 6. 12,95. 7. 13,0. 8. 1,0. 9. 1,7. 10. 0,7. 11. 2,1. 12. 5,0. 13. 2,9. 14. 3,24. 15. 11,03. 16. 5,67. 17. 5,5. 18. 9,47. 19. 4,27. 20. 2,3. 21. 8,88. 22. 5,12. 23. 11,15. 24. 9,27. 25. 10,1. 26. 7,42. 27. 11,66. 28. 9,67. 29. 9,19. 30. 7. 31. 12,5. 32. 10,26. 33. 9,99. 34. 12,80. 35. 8,37. 36. 9,36 мг. 37. 209 см³. 38. 9,06. 39. 10,80. 40. 2,1 г. 41. 9,92 см³. 42. 8,59 г. 43. 5,69. 44. 3,55. 45. 5,76. 46. 9,41. 47. 8,53. 48. 10,57. 49. 11,30. 50. 8,24. 51. 3,12. 52. 4,13. 53. 8,53.

К главе 3

1. $1,74 \cdot 10^{-10}$. 2. $6,2 \cdot 10^{-5}$. 3. $3,8 \cdot 10^{-9}$. 4. $3,3 \cdot 10^{-38}$. 5. $2,5 \cdot 10^{-13}$. 6. $5,7 \cdot 10^{-4}$. 7. $1,6 \cdot 10^{-8}$. 8. $3,84 \cdot 10^{-7}$. 9. $1,25 \cdot 10^{-10}$. 10. $2,3 \cdot 10^{-9}$. 11. $1,3 \cdot 10^{-20}$. 12. $1,4 \cdot 10^{-3}$ г. 13. а) $1,4 \cdot 10^{-3}$; б) $19,8 \cdot 10^{-4}$; в) $8,9 \cdot 10^{-2}$. 14. $3,14 \cdot 10^{-2}$ г/дм³. 15. $6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. 16. 0,038 г/дм³. 17. 0,3 г/дм³. 18. В 747 раз без учета коэффициента активности и в 280 раз с учетом коэффициента активности. 19. $2,23 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. 20. Повысится в 208 раз. 21. Повысится в 1,1 раза. 22. Повысится в 2,2 раза. 23. а) 0,08; б) 0,75; в) 0,15; г) 6,3; д) 0,1. 24. 0,28. 25. $1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; в 1,4 раза. 26. $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; в 1,54 раза. 27. В 1,5 раза. 28. В 1,26 раза. 29. $6,7 \cdot 10^{-2}$ г/см³; $4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. 30. В 1,4 раза. 31. $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. 32. $1,4 \cdot 10^{-4}$ г. 33. $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль. 34. $1,87 \cdot 10^{-11}$ г. 35. $6 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. 36. $3,6 \cdot 10^{-4}$ г. 37. $8,3 \cdot 10^{-13}$ моль/дм³. 38. $2,2 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³. 39. $2,28 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ (серебро); $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (хром). 40. $3,6 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³ (Mn²⁺); $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (CO₃²⁻). 41. $5 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³.

К главе 4

36. $4,9 \cdot 10^{15}$. 37. $3,0 \cdot 10^{25}$. 38. 3,29. 39. $3,4 \cdot 10^{11}$. 40. $2,0 \cdot 10^5$. 41. $1,6 \cdot 10^{81}$. 42. $2,6 \cdot 10^{21}$. 43. $2,0 \cdot 10^9$. 44. $7,2 \cdot 10^{25}$. 45. $3,5 \cdot 10^{26}$. 46. 8,5. 47. $1,1 \cdot 10^{61}$. 48. $4,4 \cdot 10^{18}$. 49. $3,5 \cdot 10^{12}$. 50. $3,0 \cdot 10^{34}$. 51. $2,0 \cdot 10^{125}$. 52. $2,8 \cdot 10^{13}$. 53. $3,8 \cdot 10^{77}$. 54. $2,5 \cdot 10^{15}$. 55. $3,6 \cdot 10^{15}$. 56. 5,0. 57. $1,0 \cdot 10^{186}$. 58. $1,0 \cdot 10^{231}$. 59. $1,0 \cdot 10^{227}$. 60. $1 \cdot 10^{118}$. 61. 4,5. 62. $5,0 \cdot 10^{22}$. 63. $2,5 \cdot 10^{23}$.

К главе 5

1. Концентрации, моль/дм³: [Zn²⁺] = $3,04 \cdot 10^{-5}$; [Zn(NH₃)₂²⁺] = $1,42 \cdot 10^{-4}$; [Zn(NH₃)₂²⁺] = $7,86 \cdot 10^{-4}$; [Zn(NH₃)₃²⁺] = $4,98 \cdot 10^{-3}$; [Zn(NH₃)₄²⁺] = $1,4 \cdot 10^{-2}$.
2. Концентрации, моль/дм³: [Cd²⁺] = $1,17 \cdot 10^{-9}$; [Cd(CN)₃] = $6,44 \cdot 10^{-4}$;

$[Cd(CN)_4^{2-}] \approx 0,1$ моль/дм³. 3. $1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. 4. Концентрации, моль/дм³:

$[Hg^{2+}] = 1,48 \cdot 10^{-28}$; $[HgI_3^-] = 5,9 \cdot 10^{-4}$; $[HgI_4^{2-}] \approx 0,01$. 5. $4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

6. $5,5 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³. 7. $1,48 \cdot 10^{-24}$ моль/дм³. 8. $7,4 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. 9. $5,4 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. 10. $6 \cdot 10^{-23}$ моль/дм³. 11. $2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. 12. $9 \cdot 10^{-12}$ моль/дм³. 13. 0,076 моль/дм³. 14. 1,31 М. 15. 0,13 М. 16. $2,45 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. 17. Осадок выпадает. 18. 1,1 моль/дм³.

К л а с с е

1. 0,3313 г. 2. 0,3 г. 3. 0,735 г. 4. 0,5680 г. 5. $m = 2,19 \div 2,74$ г. 6. 0,15 г. 7. 0,6158 г. 8. 4,3126 г. 9. 0,2380 г. 10. 10,40 см³. 11. 0,6 см³. 12. 0,664 г. 13. 7,54 см³. 14. 0,5 см³. 15. 10 см³. 16. 1,2 см³. 17. 1,6 см³. 18. 60 см³. 19. 8,5 см³. 20. 0,0005 г. 21. 0,00003 г. 22. 0,01%. 23. 0,004%. 24. $7,4 \cdot 10^{-4}$. 25. $2,6 \cdot 10^{-5}$. 26. $m(CaO) = 2,6 \cdot 10^{-5}$ г; $m(CaSO_4) = 6,3 \cdot 10^{-5}$ г. 27. $CrPO_4^{3-} = 7,1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. 28. 3,3. 29. В 17,8 раза. 30. 0,00182 г. 31. 0,27%. 32. В 208 раз. 33. 3,4%. 34. 0,06 г. 35. 0,0004 г. 36. 0,003%. 37. $8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. 38. Промывать нельзя. 39. 0,035%. 40. 0,0364 г. 41. 2,17%. 42. 10,64% Na₂O; 7,11% K₂O. 43. 0,2010 г (Fe); 0,7199 г Fe₂(SO₄)₃. 44. 1,67% Ti; 2,49% Fe; 18,30% Al. 45. 0,421% S. 46. 0,04684 г. 47. 1,94%. 48. 10,33%. 49. 7,68%. 50. 0,1306 г. 51. 36,85% Cu; 4,88% Sn; 58,28% Zn. 52. 29,10%. 53. 95,96%. 54. 1,29% Zn; 0,78% Ti; 55. 15,03% Cr. 56. 1,01% Cu. 57. 3,96%. 58. 84,16% CaCO₃; 2,48% MgCO₃. 59. 7,54%. 60. ≈ 22 см³. 61. ≈ 130 см³.

К л а с с е

1. 1) $f = 1$; $M(HNO_3) = 63,01$ г/моль; 2) $f = 1$; $M(NaOH) = 40$ г/моль; 3) $f = 1$; $M(NH_3) = 17,01$ г/моль; 4) $f = 1/2$; $M(1/2 H_2SO_4) = 49,07$ г/моль; 5) $f = 1/2$; $M(1/2 Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O) = 190,68$ г/моль; 6) $f = 1$; $M(KHSO_4) = 136,2$ г/моль; 7) $f = 1/2$; $M(1/2 Na_2CO_3) = 52,99$ г/моль; 8) $f = 1$; $M(NaHCO_3) = 84,01$ г/моль; 9) $f = 1/2$; $M(1/2 K_2O) = 47,1$ г/моль; 10) $f = 1/2$; $M(1/2 N_2O_5) = 54,01$ г/моль; 11) $f = 1/2$; $M(1/2 H_2C_2O_4) = 45,02$ г/моль; 12) $f = 1/2$; $M(1/2 SO_2) = 40,03$ г/моль; 13) $f = 1/2$; $M(1/2 Ba(OH)_2) = 85,67$ г/моль; 14) $f = 1/3$; $M(1/3 H_3PO_4) = 32,66$ г/моль; 15) $f = 1/2$; $M(1/2 H_2CO_3) = 31,01$ г/моль. 2. $n(HCl) = 0,06463$ моль. 3. $n(HNO_3) = 0,1000$ моль. 4. $n(1/2 Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O) = 0,1001$ моль. 5. $n(HCl) = 0,007133$ моль. 6. $n(NaOH) = 0,1049$ моль. 7. $n(HNO_3) = 0,1000$ моль. 8. $n(HCl) = 0,09998$ моль. 9. $n(HNO_3) = 0,142$ моль. 10. $n(KOH) = 0,01000$ моль. 11. $n(NaOH) = 0,1000$ моль. 12. $C(Na_2CO_3) = 0,1000$ моль/дм³; $C(1/2 Na_2CO_3) = 0,2000$ моль/дм³; $T = 0,005300$ г/л. 13. $C(H_2CO_4) = 0,0500$ моль/дм³; $C(1/2 H_2SO_4) = 0,1000$ моль/дм³. 14. $T(HNO_3/CaO) = 0,002803$ г/см³. 15. $C(HCl) = 0,2002$ моль/дм³; $T(HCl/Na_2O) = 0,006248$ г/см³. 16. $m(NaOH) = 4,00$ г. 17. $m(Na_2CO_3) = 5,3000$ г. 18. $m(Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O) = 19,0685$ г. 19. $V(HCl) = 32,5$ см³. 20. $V(HNO_3) = 163$ см³. 21. $V(H_2SO_4) = 121$ см³. 22. $V(HCl) = 10,5$ см³. 23. $V(HNO_3) = 21,5$ см³. 24. $V(H_2SO_4) = 20$ см³. 25. До 2,000 дм³. 26. До 4,99 дм³. 27. 4,50 дм³. 28. 2,00 дм³. 29. До 5,00 дм³. 30. $V(HCl) = 27,78$ см³. 31. $V(CH_3COOH) = 62,5$ см³. 32. $V(HNO_3) = 8,11$ см³. 33. $V(H_2SO_4) = 0,45$ дм³. 34. $V(NaOH) = 125$ см³. 35. $C(HNO_3) = 0,2301$ М. 36. $C(HCl) = 0,2000$ М. 37. $T(NaOH) = 0,004800$ г/см³. 38. $T(HCl) = 0,04375$ г/см³. 39. $T(HNO_3) = 0,004201$ г/см³; $C(HNO_3) = 0,06687$ М. 40. $C(1/2 Na_2CO_3) = 0,04001$ моль/дм³; $C(HCl) = 0,04082$

М. 41. $C(1/2 \text{ бурь}) = 0,01633$ моль/дм³; $C(HCl) = 0,1675$ М. 42. $C(1/2 Ba(OH)_2) = 0,15$ моль/дм³; $T(Ba(OH)_2) = 0,01285$ г/см³. 43. $C(CH_3COOH) = 0,12$ М; $T(CH_3COOH) = 0,007205$ г/см³. 44. $m(HNO_3) = 0,7955$ г. 45. $m(Na_2CO_3) = 0,08430$ г. 46. $W(Na_2CO_3) = 53,39\%$. 47. $W(Na_2O) = 30,89\%$. 48. 68,56%. 49. $W(CH_3COOH) = 95,12\%$. 50. 6,71%. 51. 284,4 г/моль. 52. $V(KOH) = 0,58$ см³. 53. 0,27%. 54. 3,28%. 55. $V(C_2H_5OH) = 120,1$ см³. 56. $V(NaOH) = 0,87$ см³. 57. 9,205 г. 58. 37,6%.

59. $m(NH_3) = 29,45$ мг. 60. $W(HNO_3) = 71,69\%$. 61. $W(Na_2CO_3) = 76,42\%$. 62. 0,5555 М. 63. $W(NH_3) = 44,79\%$. 64. $m(CaCO_3) = 404,3$ мг. 65. $W(N_2O_5) = 43,57\%$. 66. 204,4 мг. 67. $W(NH_3) = 19,70\%$. 68. $W(N) = 8,86\%$. 69. а) 1,8; б) 7; в) 12,8. 70. а) 1,7; б) 2; в) 4. 74. а) 6; б) 9; в) 11. 75. а) 9,3; б) 9,9; в) 5,1.

76. ОН-ошибка; 0,2%. 77. Н-ошибка; 2,0%. 78. Н-ошибка; 0,02%. 79. Н-ошибка; 3,16%; 80. ОН-ошибка; 2,0%. 81. Н-ошибка; 0,01%. 82. Нет. 83. Да. 84. Нет. 85. Нет. 86. Нет. 87. Нет. 88. ОН-ошибка; 0,2%. 89. НА-ошибка; 0,57%. 90. Н-ошибка; 0,075%.

91. 1) $n(FeSO_4) = 0,659$ ммоль; 2) $n(1/3 HNO_3) = 4,76$ ммоль; 3) $n(HNO_3) = 1,585$ ммоль; 4) $n(1/2 H_2O_2) = 5,90$ ммоль; 5) $n(1/5 KMnO_4) = 3,17$ ммоль; 6) $n(1/3 KMnO_4) = 1,91$ ммоль; 7) $n(1/6 K_2Cr_2O_7) = 2,11$ ммоль; 8) $n(Na_2S_2O_3) = 0,632$ ммоль; 9) $n(CuCl_2) = 0,745$ ммоль; 10) $n(1/4 As_2O_3) = 2,07$ ммоль; 11) $n(1/2 Na_2AsO_4) = 0,966$ ммоль; 12) $n(1/2 I_2) = 0,790$ ммоль; 13) $n(1/2 I_2) = 0,790$ ммоль; 14) $n(1/2 H_2C_2O_4) = 2,23$ ммоль; 15) $n(1/2 SO_2) = 3,13$ ммоль; 16) $n(1/2 V_2O_5) = 1,10$ ммоль.

92. $m(KMnO_4) = 39,405$ г. 93. $m(KMnO_4) = 5,759$ г. 94. $m(KMnO_4) = 261,5$ г. 95. $m(KMnO_4) = 52,80$ г. 96. $m(KMnO_4) = 41,31$ г. 97. $V(KMnO_4) = 28,74$ см³. 98. $V(KMnO_4) = 555,8$ см³. 99. $V(H_2O) = 303,8$ см³. 100. $V(KMnO_4) = 6,64$ см³. 101. $V(Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O) = 1,26$ дм³. 102. $m(Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O) = 40,00$ г. 103. $m(Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O) = 50,00$ г. 104. $m(Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O) = 620,45$ г. 105. $m(I_2) = 203,04$ г. 106. $m(I_2) = 15,83$ г.

107. $V = 250$ см³. 108. $W(Fe) = 48,28\%$. 109. $V(KMnO_4) = 20,62$ см³. 110. $W(Fe) = 70,01\%$. 111. $W(Fe) = 48,30\%$. 112. $W(H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O) = 98,58\%$. 113. $W(NaNO_3) = 92,20\%$. 114. $W(H_2O_2) = 45,93\%$. 115. $V(KMnO_4) = 29,50$ см³. 116. $W(Fe_2O_4) = 95,61\%$. 117. $W(Sb) = 26,03\%$. 118. $W(Fe_2O_3) = 18,06\%$. 119. $V = 250$ см³. 120. $W = 50,23\%$. 121. $W(C_2H_5OH) = 0,169\%$. 122. $W(HCOOH) = 0,59\%$; образец не соответствует ТУ. 123. $W(CrO_3) = 73,59\%$. 124. $W(Cr) = 1,37\%$. 125. $W(C_6H_5OH) = 94,75\%$. 126. $W(C_6H_5OH) = 87,86\%$. 127. 128. 34,47%.

129. 1) 1,415 В; 2) 0,355 В; 3) 1,427 В; 4) 0,811 В; 5) 0,516 В; 6) 0,54 В; 7) 0,096 В; 130. 0,32 В. 131. 0,015 В. 132. 1,37 В. 133. 0,550 В. 134. Потенциал электрода уменьшится на 0,547 В. 135. 0,358 В. 136. 1,99 В. 137. 0,385 В. 138. 1,65 В. 139. $E = 1,57$ В; потенциал понизится на 0,08 В.

140. $m(KCN) = 344,4$ мг. 141. $W(Ag) = 85,58\%$. 142. $m(KCl) = 2,6618$ г. 143. $C(AgNO_3) = 0,04908$ моль/дм³; $T = 0,008342$ г/см³. 144. $C(KCNS) = 0,1483$ моль/дм³. 145. 0,02738 моль/дм³. 146. 3,5078 г. 147. 1,8640 г. 148. 3,2806 г. 149. $m(HCl) = 16,05$ г. 150. $m(NaCl) = 14,61$ г. 151. $W(Cl) = 84,09\%$. 152. $m(KBr) = 0,1607$ г. 153. $m(Na_3AsO_3) = 3,06 \cdot 10^{-11}$ мг. 154. $m = 310,7$ мг. 155. $C(AgNO_3) = 0,08253$ моль/дм³; $T = 0,01402$ г/см³. 156. $m(NaCl) = 1,1924$ г. 157. $T(AgNO_3) = 0,2369$ г/см³. 158. $C(1/2 Hg(NO_3)_2) = 0,04264$; $F = 0,8528$; $T = 0,01197$ г/см³. 159. $C(NaCl) = 0,06402$ моль/дм³. 160. $C(1/2 Hg(NO_3)_2) = 0,1001$ моль/дм³; $F = 1,001$; $T = 0,01625$ г/см³. 161. $m(AgNO_3) = 145,3$ г. 162. $m(AgNO_3) = 143,72$ г. 163. 0,008640 г/см³. 164. $W(Ag) = 79,58\%$. 165. $T(AgNO_3/Ag) = 0,01081$ г/см³; $T(AgNO_3/Cl) = 0,003553$ г/см³; $T(AgNO_3/NaCl) = 0,005857$ г/см³. 166. В первую очередь будет осаждаться AgI. 167. $\mu Cl = 5$.

171. 0,0100 моль/дм³. 172. 0,6794 г. 173. 0,001216 г. 174. 0,001179 г. 175. 0,0004144 г/см³. 176. а) 0,06849 моль/дм³; б) 0,2745 мг/см³; в) 5,775 мг/см³. 177. 0,01190 моль/дм³. 178. $C = 0,04147$ моль/дм³; T (по Fe₂O₃) = 0,003311 г/см³; T (по CaO) = 0,002322 г/см³. 179. 191,4 мг/дм³. 180. $C(Mg) = 1,901$ ммоль/дм³. 181. $m(Cu) = 0,02897$ г. 182. $m(Cd) = 141,6$ мг. 183. $m(Th) = 88,18$ мг. 184. $m(Ca) = 36,97$ мг. 185. $C(Ca^{2+}) = 1,56$ ммоль/дм³; жесткость = 3,12 ммоль экв/дм³; $C(CaO) = 87,48$ мг/дм³. 186. $m(Al) = 22,26$ мг. 187. $m(Ni) = 82,78$ мг. 188. $W(MgCl_2) = 79,47\%$. 189. $W = 88,42\%$. 190. $m(MoO_4) = 89,97$ мг. 191. а) 7,3; б) 10,5; в) 13,35. 192. а) 2,1; б) 6,3; в) 8,59. 193. а) $pFe = 4$; б) $pFe = 5$. 194. а) $pCa = 3,55$; б) $pCa = 4,29$. 195. 16,15; 17,15. 196. $pZn = 4$. 197. $pZn = 13,05$. 198. $pSr = 5,56$.

К главе 8

1. 35,83%. 2. $6,54 \cdot 10^{-2}$ н. 3. 0,3284 г Cu; 0,1938 г Fe. 4. 65,7 г/моль; трехвалентный. 5. 0,2666 г. 6. 9,25 ч. 7. 1,15 ч. 8. 0,16 А. 9. 100%. 10. 0,512 А. 11. Хром. 12. 52,4 г/моль. 13. $9,2 \cdot 10^{-5}$ г/моль. 14. 0,308 В. 15. $2,4 \cdot 10^{-12}$ моль/дм³. 16. 2,74%. 17. 0,1176 г. 18. 0,148 мг. 19. 0,09326 моль/дм³. 20. $3,67 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. 21. 7,31 мг. 22. 4,145 мг. 23. 0,015%. 24. 0,316 В. 25. -1,66 В. 26. 0,601 В. 27. -0,058 В. 28. -0,187 В. 29. 0,48 В. 30. 0,623 В. 31. 0,761 В. 32. 1,401 В. 33. На 0,289 В. 34. а) 0,630 В; б) 0,544 В; в) 0,312 В; г) 0,138 В. 35. а) 0,770 В; б) 0,826 В; в) 0,877 В; г) 1,250 В; д) 1,282 В. 37. а) -0,591 В; б) -0,535 В; в) -0,420 В; г) -0,314 В; д) -0,299 В. 38. а) -0,237 В; б) -0,139 В; в) 0,081 В; г) 0,096 В; д) 0,272 В. 39. а) 0,130 В; б) 0,229 В; в) 0,257 В; г) 0,279 В; д) 0,272 В. 40. а) 1,029 В; б) 0,9996 В; в) 0,913 В; г) 0,923 В; д) 0,945 В. 41. а) -0,105 В; б) -0,116 В; в) -0,271 В. 42. 1) 0,163 В; 2) 0,23 В; 3) 0,175 В; 4) 0,26 В; 5) 0,13 В; 6) 0,276 В; 7) 0,695 В; 8) 0,45 В; 9) 0,465 В; 10) 0,565 В; 11) 0,525 В; 12) 0,362 В; 13) 0,16 В. 43. Cr^{IV} . 44. -0,103 В; Sn^{II} . 45. 2,5 см³; 0,733 мг. 46. 11,74%. 47. 0,0488 моль/дм³. 48. 0,084%. 49. $8,44 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. 50. 0,0964%. 51. 0,0448 моль/дм³. 52. $5,1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. 53. $4,92 \cdot 10^{-3}\%$. 54. $3 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. 55. $1,07 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. 56. $2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. 57. $3,59 \cdot 10^{-2}\%$. 58. $5,88 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. 59. 6,34 $\cdot 10^{-2}\%$. 60. $3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. 61. $3,39 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. 62. $8,86 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. 63. $9,72 \cdot 10^{-4}$ г/см³. 64. 0,105%. 65. 621 мг/дм³. 66. $3,15 \cdot 10^{-3}$ мг. 67. $1,304 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. 68. $1,67 \cdot 10^{-4}$ г/см³. 69. $1,346 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. 70. 0,88. 71. 0,125. 72. $3,75 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. 73. 0,774 н. 74. $4 \cdot 10^{-6}$. 75. 0,387 Ом. 76. 0,049 см. 77. 0,77. 78. 0,187. 79. 0,06. 80. $6,07 \cdot 10^{-9}$. 81. 12,09. 82. $7,5 \cdot 10^{-3}$. 83. 0,63. 84. $4,27 \cdot 10^{-3}$. 85. $8,6 \cdot 10^{-2}$. 86. $2,3 \cdot 10^3$. 87. 0,27. 88. 5,5. 89. $1,45 \cdot 10^{-2}$. 90. 50,4. 91. 2,56. 92. 67,07% HCl; 32,93% CH₃COOH. 93. $3,78 \cdot 10^{-3}\%$. 94. $4,3 \cdot 10^{-4}$. 95. $3,7 \cdot 10^{-6}$. 96. 15,93. 97. 9,97.

К главе 9

1. 0,017 - 0,921. 2. а) 88,3%; б) 15,81%; в) 30,13%. 3. а) 0,636; б) 0,280; в) 0,098. 4. $0,6 \cdot 10^4$. 5. $1,96 \cdot 10^2$. 6. 0,300. 7. 0,440. 8. В см⁻¹ · л · мг⁻¹. 9. $5,86 \cdot 10^{-6}\%$. 10. $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. 11. 2,06%. 12. 3,32%. 13. 6000. 14. 182 мг. 15. $1,8 \cdot 10^{-4}$ мг/мл. 16. 5000. 17. 2,00%. 18. 0,25%. 19. 14,1%. 20. 2 см. 21. $2,5 \cdot 10^3$. 22. 0,171. 23. 0,75% MoO₃. 24. $2 \cdot 10^{-4}$ ммоль/дм³; ниже ПДК. 25.

1,6 мг/дм³; превышает ПДК в 3,2 раза. 26. 2,2 мг/дм³; ниже ПДК в 4,5 раза. 27. 1,58 мг/дм³; превышает ПДК. 28. 1 мг/дм³. 29. 9,1 мкг/дм³; превышает ПДК в 9,1 раза.

30. $3,1 \cdot 10^{-3}\%$. 31. 5,73%. 32. 1,0%. 33. 0,06 мг/дм³. 34. 7,5 г/дм³. 35. 28,8%. 36. $7,0 \cdot 10^{-3}\%$. 37. 3,20%. 38. 1,0%. 39. 6,6%. 40. 1,275 г/дм³. 41. 0,56 мг/дм³. 42. 1,1 мг/дм³. 43. 7,5 мг/дм³. 44. 1,875 мг/дм³. 45. 7,5 мг/дм³. 46. 0,547 мг/дм³. 47. 20 мг/дм³. 48. $W_1 = 1,02\%$; $W_2 = 1,5\%$; $W_3 = 0,55\%$; $W_4 = 0,82\%$. 49. $W_1 = 0,7\%$; $W_2 = 0,90\%$; $W_3 = 1,85\%$; $W_4 = 2,55\%$. 50. $W_1 = 6,33\%$; $W_2 = 4,47\%$; $W_3 = 3,54\%$; $W_4 = 3,06\%$; $W_5 = 1,89\%$. 51. 1,3%. 52. 1,28%. 53. 1,85%.

54. 0,91%. 55. 2,42%. 56. 3,19%. 57. 0,51%. 58. 2,43%. 59. 0,98%. 60. 1,52%. 61. $\lambda_K = 772,5$ нм; $\lambda_{Li} = 649$ нм; $\lambda_{Cu} = 324,2$ нм; $\lambda_{Be} = 232,4$ нм. 62. 0,324. 63. 308,2 нм. 64. 418,5 нм.

К главе 10

1. $5,2 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. 2. $7,3 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³; 7,0 нг/см³. 3. $5 \cdot 10^{-3}$ мкг/см³. 4. $3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. 5. $4,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. 6. 0,83 мкг/см³. 7. 0,27 мкг/см³. 8. 13 мкг/см³. 9. 25 нг/100 см³. 10. 0,45 мкг/100 см³. 11. $3,2 \cdot 10^{-3}$ мкг/25 см³. 12. 6,2 мкг/дм³.

К главе 11

1. 160 см³; 140 см³. 2. 1 мин. 3. 2180. 4. 22,5 мин. 5. 0,5 м. 6. 6,2 м. 7. 1) 0,625; 2) 1,39; 3) 1,35; 4) 0,541; 5) 1,31; 6) 1,45; 7) 0,625; 8) 0,588; 9) 1,3; 10) 0,877. 8. 540; 2,2-диметилбутан. 9. 243 с. 10. 1) 2,2-диметилбутан; 2) 2,3-диметилбутан; 3) 3-метилпентан; 4) 2,4-диметилпентан; 5) 2,2-диметилпентан; 6) 2,2,3-триметилбутан; 7) 2,3-диметилпентан; 8) 3-метилгексан; 9) 2,3-диметилпентан; 10) 3-тилпентан. 11. Содержание изомеров ксилола в смесях, %:

N смеси	o-Ксилол	m-Ксилол	p-Ксилол
1	30,2	51,4	18,2
2	31,7	41,6	26,7
3	34,7	46,6	18,7
4	44,2	20,6	35,2
5	29,6	42,3	28,1
6	29,0	52,3	18,7
7	28,3	43,0	28,7
8	31,4	50,4	18,2
9	34,3	40,1	25,6
10	28,7	48,6	22,7
11	27,4	46,6	26,0
12	33,9	44,3	21,8
13	30,0	39,7	30,3
14	34,2	46,1	19,7
15	32,2	43,6	24,2

12. Содержание газов в пробах, % (об.):

N пробы	Азот	Кислород	Метан
1	1,37	—	1,66
2	—	0,72	1,95
3	1,36	—	1,96
4	1,32	0,41	—
5	—	—	1,31
6	—	0,35	0,32
7	0,64	0,41	—
8	1,33	0,36	—
9	1,32	—	0,99
10	—	0,76	1,96
11	1,33	0,35	—
12	0,88	—	1,31
13	1,36	0,72	—
14	—	0,41	1,98
15	1,31	—	1,51

13. а) 0,07 мВ; б) 0,01 мВ; в) 0,02 мВ; г) 0,04 мВ; д) 0,005 мВ. 14. а) Нельзя; б) можно; в) нельзя; г) можно; д) можно. 15. $1,2 \cdot 10^3$ мВ · см³/мг. 16. Можно.

Глава 12

1. а) 99; б) 82,0; в) 36,0; г) 29,4. 2. а) 99,0%; б) 98,8%; в) 98,75%; г) 96,01%. 3. а) 195; б) 203; в) 121,5. 4. а) 99,5%; б) 99,5%; в) 99,0%. 5. а) $D = 38,6$; $R = 97,5\%$; б) $D = 30,7$; $R = 96,9\%$; в) $D = 16,7$; $R = 94,5\%$. 6. 99,2%. 7. $2,3 \cdot 10^{-7}$. 8. $4,1 \cdot 10^{-2}$.

Приложение I

ПРИМЕРЫ ПРОГРАММ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОМ КОМПЛЕКСЕ "ИСКРА-1256"

В аналитической практике приходится выполнять большое число довольно громоздких расчетов, целью которых является выбор оптимальных условий проведения и получения результатов анализа. Во всех этих случаях использование ЭВМ может значительно сократить затраты времени при одновременном повышении точности и надежности результатов вычислений.

В *Приложении* приведены тексты программ, составленных на символьном языке ЭВМ "Искра-1256", которые в последнее время все шире применяются в вузах. Учитывая, что студенты-технологи изучают курс "Алгоритмические языки" до изучения курса аналитической химии, авторы не приводят описания блок-схем.

1.1. Кривые кислотно-основного титрования

Программы предназначены для вычисления рН титруемого раствора кислоты и основания в процессе титрования, т.е. нахождения зависимости рН от степени оттитрованности τ , выбора индикатора по его характеристике рТ — показателю титрования.

Результаты вычислений, оформленные в виде таблицы, могут быть выведены на экран ЭВМ или распечатаны на АЦПУ; в этом случае можно получить и графическое изображение кривой титрования.

Алгоритм построен на вычислении рН протолитов в заданных точках, соответствующих различным значениям τ в интервале от 0,3 до 1,5. В расчетах учитывается разбавление раствора. Для вычисления рН и $C(H^+)$ использованы формулы, приведенные в гл. 7 (примеры 7.6; 7.7).

1.1.1. Текст программы для расчета кривой титрования кислоты (сильной или слабой) основанием. Пример расчета кривой титрования сильной кислоты

```
1 M12
2 СЕЛЕКТ <0,1,5>
3 ПЕЧАТЬ (HEX <03010A0A0A>, HEX<0E>, " КРИВАЯ
  ТИТРОВАНИЯ", HEX<0A>,"
4 СЕЛЕКТ <1, 67, 9>
5 СЕЛЕКТ <2, 8, 100>
6 СЕЛЕКТ <0, 0, 0>
7 СЕЛЕКТ <3, 5, 64>
```

```

8 ПЕЧАТЬ <HEX <0F 0301>, "ВВЕДИТЕ КОНЦЕНТРАЦИЮ
КИСЛОТЫ",>
9 H= > A01
10 ПЕЧАТЬ <"КАКОВ ОБЪЕМ КИСЛОТЫ?">,
11 H= > A02
12 ПЕЧАТЬ <"КАКОВА КОНЦЕНТРАЦИЯ ОСНОВА-
НИЯ?">,
13 H= > A03
14 I= > A08
15 I.5= > A10
16 ПЕЧАТЬ <"ЕСЛИ ТИТРУЕМАЯ КИСЛОТА — СИЛЬ-
НЫЙ ЭЛ-Т, НАЖМИТЕ 1, ЕСЛИ ТИТРУЕМ. КИСЛОТА —
СЛАБАЯ, НАЖМИТЕ 2">,
17 H= > A09
18 A09 < A10 ПЕРЕХ M01
19 ПЕЧАТЬ <"ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЕ К ДИС.">,
20 H= > A11
21 M01
22 I= > I01
23 ЦИКЛ <I01, 1, 63>
24 "=" > STR <CA00, I01, 1>
25 ЦИКЛ*
26 M06
27 ПЕЧАТЬ <"КУДА ВЫВЕСТИ РЕЗУЛЬТАТ <1 — НА
ЭКРАН ЭВМ, 2 — НА АЦПУ>">,
28 H= > I00
29 I00=1 ПЕРЕХ M02
30 ПЕЧАТЬ <"ВКЛЮЧИТЕ АЦПУ И НАЖМИТЕ КЛАВИ-
ШУ "1"">,
31 H= > I01
32 M07
33 43= > I07
34 44= > I08
35 СЕЛЕКТ<3, 12, 64>
36 F 01<I07, M10>
37 M02
38 I00=2 ПЕРЕХ M03
39 ПЕЧАТЬ <HEX <0301>, F 09 <15>, "КРИВАЯ ТИТРОВА-
НИЯ КИСЛОТЫ ОСНОВАНИЕМ <ПРИ С <К-ТЫ>=", A01
<1.4>, " V<К-ТЫ>=", A02<3.2>, " C<ОСН.>=", A03 <1.4>," ">,
40 ПЕЧАТЬ <CA00,,>
41 ПЕЧАТЬ <": N/N: СТЕП. ОТТИТР.: PH !! N/N: СТЕП.
ОТТИТР.: PH:">,
42 ПЕЧАТЬ <CA00,,>
43 ПЕРЕХ M04
44 M03
45 F 01 <I08, M11>
46 ПЕЧАТЬ <HEX <0E>, "КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ КИСЛО-
ТЬ ОСНОВАНИЕМ">,
47 ПЕЧАТЬ <"*****",
HEX<0F>,>

```

```

48 ПЕЧАТЬ <HEX<0A0A>,,>
49 ПЕЧАТЬ <"C <ОСН.>=", A01 <1.4>," V <ОСН.>=",
A02<3.2>," C<К>=", A03 <1, 4>,>
50 ПЕЧАТЬ <STR <CA00, 1,32>,>
51 ПЕЧАТЬ <": N/N: СТЕП. ОТТИТР.: PH:">,
52 ПЕЧАТЬ <STR <CA00, 1,32>,>
53 M04
54 0= > A04
55 39= > I10
56 0.3= > A05
57 0.2= > A06
58 0.9= > A07
59 ПЕРЕХ I10
60 0.991= > A05
61 0.002= > A06
62 0.999= > A07
63 ПЕРЕХ I10
64 ПЕРЕХ I20
65 1.001= > A05
66 0.002= > A06
67 1.009= > A07
68 I00=2 ПЕРЕХ M05
69 ПЕРЕХ I25
70 M05
71 ПЕРЕХ I30
72 1.10= > A05
73 0.20= > A06
74 1.50= > A07
75 ПЕРЕХ I30
76 I00=2 ПЕРЕХ M15
77 ПЕЧАТЬ <HEX <0A0A>, "ПОСЛЕ ПРОСМОТРА И
ЗАПИСИ ТАБЛИЦЫ НАЖМИТЕ "1" ">,
78 H= > I00
79 ПЕЧАТЬ <HEX <0301>,,>
80 M15
81 ПЕРЕХ I40
82 ПЕРЕХ I50
83 СЕЛЕКТ <3, 5, 64>
84 ПЕЧАТЬ <HEX <0A0A0A>, "ДЛЯ ПРОДОЛЖЕНИЯ
РАСЧЕТОВ НАЖМИТЕ "1"">,
85 H= > I00
86 ПЕЧАТЬ <HEX <0301>,>
87 ПЕРЕХ M12
88 M10
89 СЕЛЕКТ <3, 5, 64>
90 ПЕЧАТЬ <HEX <07>, "НЕ ПОДКЛЮЧЕНО АЦПУ.
ПОДКЛЮЧИТЕ И НАЖМИТЕ "1"">,
91 H= > I00
92 ПЕРЕХ M07
93 M11
94 СЕЛЕКТ <3, 5, 64>

```



```

190 АИ05 < А17ПЕРЕХ М00
191 1= > И03
192 М00
193 ЦИКЛ*
194 И03=0ПЕРЕХ М04
195 ПЕЧАТЬ<НЕХ<0А0А>,)>
196 ПЕЧАТЬ<F 09<15>,"РЕКОМЕНДУЕМЫЕ
ИНДИКАТОРЫ:">
197 ПЕЧАТЬ<F 09<15>,"*****">
198 ПЕЧАТЬ<НЕХ<0А>,)>
199 21= > И05
200 0= > И03
201 ЦИКЛ<И05, 1, 28>
202 АИ05 > А18ПЕРЕХ М02
203 АИ05 < А17ПЕРЕХ М02
204 И05-20= > И04
205 ПЕЧАТЬ<F 09<13>, STR <САИ04, 1, 20>, "РТ= ", АИ05
<1.1>,)>
206 1= > И03
207 М02
208 ЦИКЛ*
209 И03=1ПЕРЕХ М05
210 М04
211 ПЕЧАТЬ<"ТИТРОВАНИЕ ПРОВОДИТЬ НЕЛЬЗЯ.">
212 М05
213 П50
214 И00=1ПЕРЕХ М15
215 СЕЛЕКТ <3, 5, 64>
216 ПЕЧАТЬ <"РАСПЕЧАТАТЬ ГРАФИК НА АЦПУ?
НАЖМИТЕ "1" — ДА, "0" — НЕТ",>
217 Н= > И00
218 И00=0ПЕРЕХ М15
219 СЕЛЕКТ <3, 12, 90>
220 ПЕЧАТЬ<НЕХ<0А>,)>
221 ПЕЧАТЬ<F09<12>,"КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ КИСЛОТЫ
ОСНОВАНИЕМ">
222 ПЕЧАТЬ<F09<12>,"*****
***">
223 ПЕЧАТЬ<НЕХ<0А0А>,)>
224 15= > А11
225 0.5= > А20
226 А20-1.0= > А20
227 ЦИКЛ<А11, А20, 0.5>
228 А11+0.25= > А12
229 А11-0.25= > А13
230 1= > И00
231 " " = > СА00
232 ЦИКЛ<И00, 1, А04>
233 39+И00+2= > И01

```

```

234 АИ01 > А12ПЕРЕХ М01
235 АИ01 < А13ПЕРЕХ М01
236 АИ01=А13ПЕРЕХ М01
237 И01-1= > И01
238 <АИ01-0.29>/0.02= > А02
239 А02= > И02
240 А02=И02ПЕРЕХ М00
241 И02+1= > И02
242 М00
243 " " = > STR <СА00, И02, 1>
244 М01
245 ЦИКЛ*
246 А11= > И02
247 А11=И02ПЕРЕХ М02
248 ПЕЧАТЬ<F 09<5>," ! ", СА00,>
249 ПЕРЕХ М03
250 М02
251 ПЕЧАТЬ<F 09<5>, А11 <2.3>," ! ", СА00,>
252 М03
253 ЦИКЛ*
254 1= > И01
255 ЦИКЛ<И01, 1, 62>
256 " " = > STR <СА00, И01, 1>
257 ЦИКЛ*
258 10= > И01
259 ЦИКЛ<И01, 10, 62>
260 "!" = > STR <СА00, И01, 1>
261 ЦИКЛ*
262 " " = > STR <СА00, 35, 1>
263 ПЕЧАТЬ<F 09<7>, "0.000!=">, СА00,>
264 " " = > СА00
265 "0.3" = > STR <СА00, 3, 3>
266 "0.5" = > STR <СА00, 13, 3>
267 "1.0" = > STR <СА00, 38, 3>
268 "1.5" = > STR <СА00, 63, 3>
269 ПЕЧАТЬ<F 09<11>, СА00,>
270 М15
:

```

Пример. Рассчитать кривую титрования 0,01 М раствора HCl 0,01 М раствором NaOH. Для титрования взято 25 см³ раствора HCl.

Порядок работы (после введения в оперативную память процессора программы):

- нажмите клавиши СЧЕТ ПУСК;
- индикация: "Введите концентрацию кислоты";
- введите в память машины число 0,01, нажав клавиши 0.0. 1 ПУСК;
- индикация: "Каков объем кислоты?"

д) введите число 25 ПУСК;
 е) индикация: "Какова концентрация основания?";
 ж) введите число 0.0 1 ПУСК;
 з) индикация: "Если титруемая кислота — сильный электролит, нажмите 1, если титруемая кислота — слабая, нажмите 2";
 и) введите число 1 ПУСК;
 к) индикация: "Куда вывести результат?" (1 — на экран ЭВМ, 2 — на АЦПУ);
 л) введите число 1 ПУСК.

Результат вычислений в виде таблицы появится на экране. После просмотра и записи таблицы нажимают 1 ПУСК и на экране печатается перечень индикаторов, которые могут быть использованы в данном титровании.

Если в пункте "к" нажимается клавиша 2, результаты вычислений выводятся на печатающее устройство ЭВМ-АЦПУ.

1.1.2. Текст программы для расчета кривой титрования основания (сильного или слабого) кислотой

```
1 M12
2 СЕЛЕКТ(0, 1, 5)
3 ПЕЧАТЬ(НЕХ(03010A0A0A), НЕХ(0E), "КРИВАЯ ТИТРО-
  ВАНИЯ", НЕХ(0A), "ОСНОВАНИЯ КИСЛОТОЙ",)
4 СЕЛЕКТ(1, 67, 9)
5 СЕЛЕКТ(2, 8, 100)
6 СЕЛЕКТ(0, 0, 0)
7 СЕЛЕКТ(3, 5, 64)
8 ПЕЧАТЬ(НЕХ(0 F 0301), "ВВЕДИТЕ КОНЦЕНТРАЦИЮ
  ОСНОВАНИЯ",)
9 H= > A01
10 ПЕЧАТЬ("КАКОВ ОБЪЕМ ОСНОВАНИЯ?",)
11 H= > A02
12 ПЕЧАТЬ("КАКОВА КОНЦЕНТРАЦИЯ КИСЛОТЫ?",)
13 H= > A03
14 I= > A08
15 I.5= > A10
16 ПЕЧАТЬ("ЕСЛИ ТИТРУЕМОЕ ОСНОВАНИЕ —
  СИЛЬНЫЙ ЭЛ-Т, НАЖМИТЕ 1, ЕСЛИ ТИТРУЕМ.
  ОСНОВАНИЕ — СЛАБОЕ, НАЖМИТЕ 2",)
17 H= > A09
18 A09 < A10 ПЕРЕХ M01
19 ПЕЧАТЬ("ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЕ К ДИС.",)
20 H= > A11
21 M01
22 I= > I01
23 ЦИКЛ(I01, 1, 63)
24 "=" > STR (CA00, I01, 1)
25 ЦИКЛ*
26 M06
27 ПЕЧАТЬ("КУДА ВЫВЕСТИ РЕЗУЛЬТАТ (1 — НА ЭК-
  РАН ЭВМ, 2 — НА АЦПУ)",)
```

```
28 H= > I00
29 I00=1 ПЕРЕХ M02
30 ПЕЧАТЬ("ВКЛЮЧИТЕ АЦПУ И НАЖМИТЕ КЛАВИШУ
  "1",)
31 H= > I01
32 M07
33 I3= > I07
34 I4= > I08
35 СЕЛЕКТ(3, 12, 64)
36 F 01(I07, M10)
37 M02
38 I00=2 ПЕРЕХ M03
39 ПЕЧАТЬ(НЕХ(0301), F 09(15), "КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ
  ОСНОВАНИЯ КИСЛОТОЙ (ПРИ С (ОСН.)=", A01(1.4), " Y
  (ОСН.)=", A02(3.2), " C(K)=" ,A03(1.4),")",)
40 ПЕЧАТЬ(CA00,,)
41 ПЕЧАТЬ(" N/N: СТЕП. ОТТИТР.: PH !! N/N: СТЕП.
  ОТТИТР.: PH :",)
42 ПЕЧАТЬ(CA00,,)
43 ПЕРЕХ M04
44 M03
45 F 01(I08, M11)
46 ПЕЧАТЬ(НЕХ(0E), "КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ ОСНО-
  ВАНИЯ КИСЛОТОЙ",)
47 ПЕЧАТЬ("*****",
  НЕХ(0F),)
48 ПЕЧАТЬ(НЕХ(0A0A),)
49 ПЕЧАТЬ("C(ОСН.)=", A01(1.4), " Y (ОСН.)=", A02(3.2),
  "C(K)=" ,A03(1.4),)
50 ПЕЧАТЬ(STR (CA00, 1, 32),)
51 ПЕЧАТЬ(" N/N: СТЕП. ОТТИТР.: PH:",)
52 ПЕЧАТЬ(STR (CA00, 1, 32),)
53 M04
54 0= > A04
55 39= > I10
56 0.3= > A05
57 0.2= > A06
58 0.9= > A07
59 ПЕРЕХ P10
60 0.991= > A05
61 0.002= > A06
62 0.999= > A07
63 ПЕРЕХ P10
64 ПЕРЕХ P20
65 1.001= > A05
66 0.002= > A06
67 1.009= > A07
68 I00=2 ПЕРЕХ M05
69 ПЕРЕХ P25
70 M05
71 ПЕРЕХ P30
```



```

166 M10
167 ЦИКЛ*
168 П40
169 3.5= > A21
170 4= > A22
171 5= > A23
172 5.5= > A24
173 7= > A25
174 7.6= > A26
175 8= > A27
176 9.5= > A28
177 "МЕТИЛЖЕЛТЫЙ"= > CA01
178 "МЕТИЛОРАНЖЕВЫЙ"= > CA02
179 "МЕТИЛКРАСНЫЙ"= > CA03
180 "ТЕМАТОКСИЛИН"= > CA04
181 "ЛАКМУС"= > CA05
182 "ФЕНОЛКРАСНЫЙ"= > CA06
183 "ФЕНОЛФТАЛЕИН"= > CA07
184 "ТИМОЛФТАЛЕИН"= > CA08
185 21= > И05
186 0= > И03
187 ЦИКЛ(И05, 1, 28)
188 АИ05 < А18ПЕРЕХ М00
189 АИ05 > А17ПЕРЕХ М00
190 1= > И03
191 М00
192 ЦИКЛ*
193 И03=0ПЕРЕХ М04
194 ПЕЧАТЬ(НЕХ(0A0A),,)
195 ПЕЧАТЬ(F 09(15),"РЕКОМЕНДУЕМЫЕ
ИНДИКАТОРЫ:")
196 ПЕЧАТЬ(F 09(15),"*****"),)
197 ПЕЧАТЬ(НЕХ(0A),,)
198 21= > И05
199 0=И03
200 ЦИКЛ(И05, 1, 28)
201 АИ05 < А18ПЕРЕХ М02
202 АИ05 > А17ПЕРЕХ М02
203 И05-20= > И04
204 ПЕЧАТЬ(F 09(13), STG (CAИ04, 1, 20),
"РТ=",АИ05(1.1),)
205 1= > И03
206 М02
207 ЦИКЛ*
208 И03=1ПЕРЕХ М05
209 М04
210 ПЕЧАТЬ("ТИТРОВАНИЕ ПРОВОДИТЬ НЕЛЬЗЯ.",)
211 М05
212 П50
213 И00=1ПЕРЕХ М15

```

```

214 СЕЛЕКТ(3, 5, 64)
215 ПЕЧАТЬ("РАСПЕЧАТАТЬ ГРАФИК НА АЦПУ? НАЖ-
МИТЕ "1" — ДА, "0" — НЕТ",)
216 Н= > И00
217 И00=0ПЕРЕХ М15
218 СЕЛЕКТ(3, 12, 90)
219 ПЕЧАТЬ(НЕХ(0A),,)
220 ПЕЧАТЬ(F 09(12),"КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ ОСНОВА-
НИЯ КИСЛОТОЙ",)
221 ПЕЧАТЬ(F 09(12),"*****")
222 ПЕЧАТЬ(НЕХ(0A0A),,)
223 15= > А11
224 0.5= > А20
225 А20-1.0= > А20
226 ЦИКЛ(А11, А20, 0.5)
227 А11+0.25= > А12
228 А11-0.25= > А13
229 1= > И00
230 " = CA00
231 ЦИКЛ(И00,1, А04)
232 39+И00.2= > И01
233 АИ01 > А12ПЕРЕХ М01
234 АИ01 < А13ПЕРЕХ М01
235 АИ01=А13ПЕРЕХ М01
236 И01-1= > И01
237 (АИ01-0.29)/0.02= > А02
238 А02= > И02
239 А02=И02ПЕРЕХ М00
240 И02+1= > И02
241 М00
242 "*"= > STR (CA00, И02, 1)
243 М01
244 ЦИКЛ*
245 А11= > И02
246 А11=И02ПЕРЕХ М02
247 ПЕЧАТЬ(F 09(5)," ! ",CA00,)
248 ПЕРЕХ М03
249 М02
250 ПЕЧАТЬ(F 09(5),А11(2.3)"!", CA00,)
251 М03
252 ЦИКЛ*
253 1= > И01
254 ЦИКЛ(И01, 1, 62)
255 "=" > STR (CA00, И01, 1)
256 ЦИКЛ*
257 10= > И01
258 ЦИКЛ(И01, 10, 62)
259 "!"= > STR (CA00, И01, 1)

```

260 ЦИКЛ.

```
261 " " = > STR {CA00, 35, 1}
262 ПЕЧАТЬ(F 09{7}, "0.000!=!", CA00,)
263 " " = > CA00
264 "0.3" = > STR {CA00, 3, 3}
265 "0.5" = > STR {CA00, 13, 3}
266 "1.0" = > STR {CA00, 38, 3}
267 "1.5" = > STR {CA00, 63, 3}
268 ПЕЧАТЬ(F 09{11}, CA00,)
269 M15
```

1.2. Кривая окислительно-восстановительного титрования

Программа составлена для вычисления потенциала титруемого раствора в процессе прибавления к нему титранта — окислителя или восстановителя.

Алгоритм построен на вычислении потенциала по уравнению Нернста в точках, соответствующих степени оттитрованности 0,3 — 1,5. Примеры соответствующих расчетов приведены в гл. 7.

Предусмотрена возможность учета влияния концентрации ионов H^+ в том случае, когда потенциал титруемой пары или пары титранта зависит от pH. Целесообразно перед расчетом составить уравнение соответствующей реакции.

1.2.1. Текст программы для расчета кривой O-B-титрования

```
1 M00
2 СЕЛЕКТ{0, 1, 5}
3 ПЕЧАТЬ {HEX{03010A0A0A0E}, "КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ
  RED-OXS",}
4 СЕЛЕКТ{0, 0, 0}
5 СЕЛЕКТ{1, 64, 1}
6 СЕЛЕКТ{2, 8, 90}
7 0 = > И08
8 0 = > И09
9 ПЕЧАТЬ {HEX{0 F 0301}, "ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЕ СТАН-
  ДАРТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОПРЕДЕЛЯЕМОГО
  В-ВА{E0}",}
10 H = > A01
11 ПЕЧАТЬ {"ВВЕДИТЕ ЧИСЛО ЭЛЕКТРОНОВ,
  ПРИНИМАЕМЫХ ИЛИ ОТДАВАЕМЫХ ОПРЕДЕЛЯЕМЫМ
  ВЕЩЕСТВОМ",}
12 H = > A02
13 ПЕЧАТЬ {"НУЖНО ЛИ УЧИТЫВАТЬ КОНЦЕНТРАЦИЮ
  ИОНОВ ВОДОРОДА? {1 — ДА, 0 — НЕТ}",}
14 H = > И08
15 И08=0ПЕРЕХ M01
16 ПЕЧАТЬ {"ВВЕДИТЕ КОНЦЕНТРАЦИЮ ИОНА
  ВОДОРОДА",}
17 H = > A23
18 ПЕЧАТЬ {"ВВЕДИТЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ
```

КОЭФФ. ПРИ ИОНЕ ВОДОРОДА В УРАВНЕНИИ РЕАК-
ЦИИ",}

```
19 H = > A24
20 A01+0.058/A02*(A23^A24) LN/2.3 = > A01
```

```
21 M01
22 ПЕЧАТЬ {"ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЕ СТАНДАРТНОГО
  ПОТЕНЦИАЛА ТИТРАНТА {E0}",}
23 H = > A03
24 ПЕЧАТЬ {"ВВЕДИТЕ ЧИСЛО ЭЛЕКТРОНОВ,
  ОТДАВАЕМЫХ ИЛИ ПРИНИМАЕМЫХ ТИТРАНТОМ",}
25 H = > A04
26 ПЕЧАТЬ {"НУЖНО ЛИ УЧИТЫВАТЬ КОНЦЕНТРА-
  ЦИЮ ИОНОВ ВОДОРОДА? {1 — ДА, 0 — НЕТ}",}
27 H = > И09
28 И09=0ПЕРЕХ M03
29 И08=1ПЕРЕХ M02
30 ПЕЧАТЬ {"ВВЕДИТЕ КОНЦЕНТРАЦИЮ ИОНОВ
  ВОДОРОДА",}
31 H = > A23
32 M02
33 ПЕЧАТЬ {"ВВЕДИТЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ КО-
  ЭФФ. ПРИ ИОНЕ ВОДОРОДА В УРАВНЕНИИ РЕАК-
  ЦИИ",}
34 H = > A25
35 A03+0.058/A04*(A23^A25) LN/2.3 = > A03
```

```
36 M03
37 30 = > И01
38 60 = > И02
39 0.3 = > A05
40 0.2 = > A06
41 0.9 = > A07
42 ПЕРЕХ П10
43 0.991 = > A05
44 0.002 = > A06
45 0.999 = > A07
46 ПЕРЕХ П10
47 (A02*A01+A04*A03)/(A02+A04) = > A10
48 И01+1 = > И01
49 И02+1 = > И02
50 A10 = > АИ01
51 1 = > A05
52 A05 = > АИ02
53 1.001 = > A05
54 0.002 = > A06
55 1.000 = > A07
56 ПЕРЕХ П11
57 1.10 = > A05
58 0.2 = > A06
59 1.5 = > A07
60 ПЕРЕХ П11
```

```

61 ПЕРЕХ П12
62 СЕЛЕКТ<3, 5, 64>
63 ПЕЧАТЬ<"РАСПЕЧАТАТЬ ГРАФИК НА АЦПУ? <1 —
  ДА, 0 — НЕТ>">
64 Н= > И00
65 И00=0ПЕРЕХ М15
66 ПЕРЕХ П13
67 М15
68 ПЕРЕХ М00
69 П10
70 ЦИКЛ<А05, А06, А07>
71 И01+1= > И01
72 И02+1= > И02
73 А01 > А03ПЕРЕХ М02
74 А01+0.058/А02*⟨⟨А05/⟨1-А05⟩⟩ LN⟩/2.3= > А10
75 ПЕРЕХ М05
76 М02
77 А01+0.058/А02*⟨⟨1-А05⟩/А05⟩ LN/3.3= > А10
78 М05
79 А10= > АИ01
80 А05= > АИ02
81 ЦИКЛ*
82 П11
83 ЦИКЛ<А05, А06, А07>
84 И01+1= > И01
85 И02+1= > И02
86 А01 > А03ПЕРЕХ М02
87 А03+0.058/А04*⟨⟨А05-1⟩/1⟩ LN⟩/2.3= > А10
88 ПЕРЕХ М05
89 М02
90 А03+0.058/А04*⟨⟨1/⟨А05-1⟩⟩ LN⟩/2.3= > А10
91 М05
92 А10= > АИ01
93 А05= > АИ02
94 ЦИКЛ*
95 П12
96 ПЕЧАТЬ<"КУДА ВЫВЕСТИ РЕЗУЛЬТАТ? <1 — НА
  ЭКРАН ЭВМ, 2 — НА АЦПУ>">
97 Н= > И00
98 И00=1ПЕРЕХ М03
99 ПЕЧАТЬ<"ВКЛЮЧИТЕ АЦПУ И НАЖМИТЕ КЛАВИ-
  ШУ "1"">
100 Н= > И01
101 СЕЛЕКТ<3, 12, 66>
102 ПЕРЕХ М04
103 М03
104 ПЕЧАТЬ<НEX<0301>,,>
105 М04

```

```

106 ПЕЧАТЬ<F 09<18>, "КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ RED-
  OKS">
107 И03+И09= > И08
108 И08=0ПЕРЕХ М06
109 А02= > И12
110 А04= > И14
111 ПЕЧАТЬ<"Е<ОПР.>=", А01<1.3>," В, Z<ОПР.>=", И12," ,
  Е<ТИТР.>=", А03<1.3>," В, Z<ТИТР.>=", И14, C<Н>=",
  А23<1.2>,>
112 ПЕРЕХ М07
113 М06
114 А02= > И12
115 А04= > И14
116 ПЕЧАТЬ<"Е<ОПР.>=", А01<1.3>," В, Z<ОПР.>=", И12," ,
  Е<ТИТР.>=", А03<1.3>," В, Z<ТИТР.>=", И14,>
117 М07
118 1= > И10
119 ЦИКЛ<И10, 1, 64>
120 "=" > STR<СА00, И10, 1>
121 ЦИКЛ*
122 И00=2ПЕРЕХ М08
123 ПЕЧАТЬ<СА00,,>
124 ПЕРЕХ М09
125 М08
126 ПЕЧАТЬ<СА00,>
127 М09
128 ПЕЧАТЬ<": N/N: СТЕП.ОТТИТР.:Е,В !! N/N: СТЕП.
  ОТТИТР.:Е,В:">
129 И00=2ПЕРЕХ М10
130 ПЕЧАТЬ<СА00,,>
131 ПЕРЕХ М11
132 М10
133 ПЕЧАТЬ<СА00,>
134 М11
135 1= > И10
136 30= > И05
137 ЦИКЛ<И10, 1, 9>
138 И05+И10= > И08
139 И08+30= > И09
140 И08+9= > И11
141 И09+9= > И12
142 И10+9= > И13
143 ПЕЧАТЬ<" ", И10," : ", АИ09<1.3>," : ", АИ08<1.3>, "!!!",
  И13," : ", АИ12<1.3>," : ", АИ11<1.3>," : ",>
144 ЦИКЛ*
145 П13
146 И01=1ПЕРЕХ М11
147 ПЕЧАТЬ<"ВКЛЮЧИТЕ АЦПУ И НАЖМИТЕ "1"">
148 Н= > И01
149 М11
150 СЕЛЕКТ<3, 12, 90>

```

```

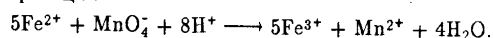
151 ПЕЧАТЬ<HEX<0A0A0A0E>,,>
152 ПЕЧАТЬ<F 09<15>,"КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ
RED-OXS">
153 ПЕЧАТЬ<F 09<15>,"*****">
154 ПЕЧАТЬ<HEX<0 F 0A0A>,,>
155 1.9= > A11
156 0.07= > A20
157 A20-0.14= > A20
158 0= > A21
159 A21-0.2= > A21
160 ЦИКЛ<A11, A20, A21>
161 A11+0.035= > A12
162 A11-0.035= > A13
163 1= > И00
164 " "= > CA00
165 ЦИКЛ<И00, 1, 18>
166 И00+30= > И01
167 И00+60= > И02
168 АИ01 > А12ПЕРЕХ М01
169 АИ01 < А13ПЕРЕХ М01
170 АИ01=А13ПЕРЕХ М01
171 <АИ02-0.29>/0.02= > А02
172 А02= > И03
173 А02=И03ПЕРЕХ М00
174 И03+1= > И03
175 М00
176 "*"= > STR <CA00, И03, 1>
177 М01
178 ЦИКЛ*
179 ПЕЧАТЬ <F 09<3>,A11<2.3>"!","CA00,>
180 М03
181 ЦИКЛ*
182 1= > И01
183 ЦИКЛ<И01, 1, 62>
184 " "= > STR <CA00, И01, 1>
185 ЦИКЛ*
186 10= > И01
187 ЦИКЛ<И01, 10, 62>
188 "!"= > STR <CA00, И01, 1>
189 ЦИКЛ*
190 " "= > STR <CA00, 35, 1>
191 ПЕЧАТЬ <F 09<5>," !=!",CA00,>
192 " "= > CA00
193 "0.3"= > STR <CA00, 1, 3>
194 "0.5"= > STR <CA00, 11, 3>
195 "1.0"= > STR <CA00, 36, 3>
196 "1.5"= > STR <CA00, 61, 3>
197 ПЕЧАТЬ <F 09<11>,CA00,>
198 М15

```

199 СЕЛЕКТ<3, 5, 64>

Пример. Рассчитать кривую титрования 0,1 М раствора FeSO₄ 0,1 н. раствором KMnO₄ при концентрации ионов водорода 2 моль/дм³.

Для расчета необходимо найти в соответствующем справочнике стандартные потенциалы пар Fe³⁺/Fe²⁺ и MnO₄⁻/Mn²⁺; написать уравнение реакции:



Порядок работы описан в разд. I.1.1 (см. пример).

I.3. Кривая комплексометрического титрования

Программа дает возможность рассчитать значения рМ, равные $-\lg[\text{M}^{n+}]$, в процессе титрования раствора, содержащего ион M^{n+} , раствором ЭДТА; при этом учитывается рН раствора. Алгоритм построен на вычислении рМ в точках, соответствующих степени оттитрованности в пределах от 0,3 до 1,5.

Подробнее о методике вычисления концентрации ионов M^{n+} и рМ можно ознакомиться в гл. 7.

I.3.1. Текст программы для расчета кривой комплексометрического титрования

```

1 M12
2 СЕЛЕКТ<0, 1, 5>
3 ПЕЧАТЬ<HEX<03010A0A0A>,HEX<0E>,"КРИВАЯ
ТИТРОВАНИЯ КОМПЛЕКСОНОМ">
4 СЕЛЕКТ<1, 64, 1>
5 СЕЛЕКТ<2, 8, 100>
6 СЕЛЕКТ<0, 0, 0>
7 СЕЛЕКТ<3, 5, 64>
8 ПЕЧАТЬ<HEX<0 F 0301>,"ВВЕДИТЕ КОНЦЕНТРАЦИЮ
ТИТРУЕМОГО ИОНА МЕТАЛЛА">
9 Н= > А01
10 ПЕЧАТЬ<"КАКОВ ОБЪЕМ ТИТРУЕМОГО РАСТВО-
РА?">
11 Н= > А02
12 ПЕЧАТЬ<"КАКОВА КОНЦЕНТРАЦИЯ КОМПЛЕКСОНА
Ш?">
13 Н= > А03
14 ПЕЧАТЬ<"ПРИ КАКОМ РН НУЖНО ПРОВЕСТИ ТИТ-
РОВАНИЕ?">
15 Н= > А04
16 ПЕЧАТЬ<"ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЕ LOG КОНСТАНТЫ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТИТРУЕМОГО ИОНА С
КОМПЛЕКСОНОМ Ш, РК, ">
17 Н= > А05

```

```

18 ПЕЧАТЬ("ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЕ LOG КОЭФФИЦИЕН
ТА LN ПРИ FН ТИТРОВАНИЯ",)
19 H= > A06
20 I= > I01
21 ЦИКЛ(I01, 1, 63)
22 "=" > STR (CA00, I01, 1)
23 ЦИКЛ*
24 30= > I11
25 0= > A07
26 39= > I04
27 0.3= > A08
28 0.2= > A09
29 0.9= > A10
30 ПЕРЕХ П41
31 0.991= > A08
32 0.002= > A09
33 0.999= > A10
34 ПЕРЕХ П41
35 ПЕРЕХ П42
36 1.001= > A08
37 0.002= > A09
38 1.009= > A10
39 ПЕРЕХ П43
40 1.10= > A08
41 0.2= > A09
42 1.5= > A10
43 ПЕРЕХ П43
44 ПЕРЕХ П44
45 СЕЛЕКТ(3, 5, 64)
46 ПЕЧАТЬ("РАСПЕЧАТАТЬ ГРАФИК НА АЦПУ? (1 —
ДА; 0 — НЕТ)",)
47 H= > I00
48 I00=0 ПЕРЕХ M15
49 ПЕРЕХ П45
50 N15
51 ПЕРЕХ N12
52 П41
53 ЦИКЛ(A08, A09, A10)
54 A07+1= > A07
55 I11+1= > I11
56 ((A01+A03+(1-A08))/(A03+A08+A01))LN/2.3)3H= >
A11
57 A08= > AI11
58 I11+1= > I11
59 A11= > AI11
60 ЦИКЛ*
61 П42
62 0.5+((A01+A03/(A03+A01))/2.33H+A05-A06)= A11
63 A07+1= > A07
64 I= > A08

```

```

65 I11+1= > I11
66 A08= > AI11
67 I11+1= > I11
68 A11= > AI11
69 M03
70 П43
71 ЦИКЛ(A08, A09, A10)
72 ((A01+A03/(A01+A03)) LN)/2.33H+A05 - A06+
((A08-1)+A01+A02/A03)LN/2.3= > A11
73 A07+1= > A07
74 I11+1= > I11
75 A08= > AI11
76 I11+1= > I11
77 A11= > AI11
78 ЦИКЛ*
79 П44
80 ПЕЧАТЬ("КУДА ВЫВЕСТИ РЕЗУЛЬТАТ? (1 — НА
ЭКРАН ЭВМ; 2 — НА АЦПУ)",)
81 H= > I00
82 I00=1 ПЕРЕХ M03
83 ПЕЧАТЬ("ВКЛЮЧИТЕ АЦПУ И НАЖМИТЕ КЛАВИШУ
"1",",)
84 H= > I01
85 СЕЛЕКТ(3, 12, 64)
86 ПЕРЕХ M04
87 M03
88 ПЕЧАТЬ(HEX(0301),,)
89 M04
90 ПЕЧАТЬ(F 09(8), "КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ
КОМПЛЕКСОНОМ (ПРИ C(M)="A01(1.4),"~(M)=",
A02(3.1)" PH="A01(2.1)" C(КШ)="A03(1.3)," LOG
КОНСТ.="A05(2.2),"",)
91 ПЕЧАТЬ(CA00,,)
92 ПЕЧАТЬ("N/N: СТЕП.ОТТИТР. : PM !! N/N :
СТЕП.ОТТИТР.:PT :",)
93 ПЕЧАТЬ(CA00,,)
94 29= > I08
95 I= > I10
96 ЦИКЛ(I10, 1, 9)
97 I08+2= > I08
98 I08+1= > I09
99 I08+18= > I11
100 I09+18= > I12
101 I10+9= > I13
102 ПЕЧАТЬ(" "I10," : ", AI08(1.3)," : ",AI09(1.3),"!!!",
I13," : ", AI11(1.3)," : ", AI12(1.3)," : ",)
103 ЦИКЛ*
104 I00=2 ПЕРЕХ M13
105 ПЕЧАТЬ(CA00,,)
106 ПЕРЕХ M14
107 M13

```

```

108 ПЕЧАТЬ(СА00,)
109 M14
110 П45
111 И01=1ПЕРЕХ M11
112 ПЕЧАТЬ("ВКЛЮЧИТЕ АЦПУ И НАЖМИТЕ "1",")
113 Н= > И01
114 M11
115 СЕЛЕКТ(3, 12, 90)
116 ПЕЧАТЬ(НЕХ(0A0A0A0E),)
117 ПЕЧАТЬ(F 09(15), "КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ
КОМПЛЕКСОНОМ",)
118 ПЕЧАТЬ(F 09(15), "*****",)
119 ПЕЧАТЬ(НЕХ(0 F 0A0A),)
120 15= > A11
121 0.5= > A20
122 A20-1= > A20
123 0.5= > A21
124 ЦИКЛ(A11, A20, A21)
125 A11+0.25= > A12
126 A11-0.25= > A13
127 1= > И00
128 " " = > СА00
129 ЦИКЛ(И00, 1, 18)
130 И00+2+30= > И01
131 И01-1= > И02
132 АИ01 > A12ПЕРЕХ M01
133 АИ01 < A13ПЕРЕХ M01
134 АИ01=A13ПЕРЕХ M01
135 (АИ02-0.29)/0.02= > A02
136 A02 > 64ПЕРЕХ M01
137 A02= > И03
138 A02=И03ПЕРЕХ M00
139 И03+1= > И03
140 M00
141 И03 > 65ПЕРЕХ M01
142 "*" = > STR (СА00, И03, 1)
143 M01
144 ЦИКЛ*
145 ПЕЧАТЬ(F 09(3), A11(2.3), "!", СА00,)
146 M03
147 ЦИКЛ*
148 1= > И01
149 ЦИКЛ(И01, 1, 62)
150 " " = > STR (СА00, И01, 1)
151 ЦИКЛ*
152 10= > И01
153 ЦИКЛ(И01, 10, 62)
154 "!" = > STR (СА00, И01, 1)

```

```

155 ЦИКЛ*
156 " " = > STR (СА00, 35, 1)
157 ПЕЧАТЬ(F 09(5), "0,000!=!", СА00,)
158 " " = СА00
159 "0.3" = > STR (СА00, 1, 3)
160 "0.5" = > STR (СА00, 11, 3)
161 "1.0" = > STR (СА00, 36, 3)
162 "1.5" = > STR (СА00, 61, 3)
163 ПЕЧАТЬ(F 09(11), СА00,)
164 M15
165 СЕЛЕКТ(3, 5, 64)

```

Пример. Рассчитать кривую титрования 100 см³ 0,002 М раствора FeCl₃ 0,05 М раствором ЭДТА при pH = 3.

Для вычисления необходимо в справочнике найти значение логарифма константы комплексообразования Fe³⁺ с ЭДТА (pK), значение α_n для pH, при котором предполагается провести титрование. Порядок работы на ЭВМ описан в разд. I.1.1. (см. пример).

I.4. Расчет случайной погрешности равнооточных измерений

Программа предназначена для обработки результатов измерений и определения их метрологических характеристик.

Алгоритм построен на вычислении среднего арифметического значения равнооточных измерений — $\bar{x}$, стандартного квадратичного отклонения измерений S , доверительного интервала ϵ и относительной случайной погрешности Δ_o .

Формулы для расчета приведены в гл. 13.

В программе предусмотрена проверка первичных данных по Q-критерию для выявления и исключения промахов. Значения Q-критерия и коэффициентов Стьюдента для надежности $P = 0,95$ заложены в программу.

I.4.1. Текст программы "Расчет погрешности измерений"

```

1 СЕЛЕКТ(0, 1, 5)
2 ПЕЧАТЬ(НЕХ(03010A0A0A0E), "РАСЧЕТ
ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ",)
3 СЕЛЕКТ(0, 0, 0)
4 СЕЛЕКТ(2, 8, 200)
5 ПЕЧАТЬ(НЕХ(030 F), "СКОЛЬКО ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ИЗ-
МЕРЕНИЙ ПРОВЕЛИ?",)
6 Н= > И01
7 41= > И02
8 0= > A10
9 0= > A12
10 999= > A01
11 999= > A02
12 0= > A03
13 0= > A04

```

```

14 0= > И05
15 И01+И02-1= > И03
16 ЦИКЛ(И02, 1, И03)
17 И05+1= > И05
18 ПЕЧАТЬ("ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЯ ИЗМЕРЕННЫХ ВЕ-
ЛИЧИН, X(" И05, "):",)
19 Н= > АИ02
20 АИ02+А10= > А10
21 АИ02~2+А12= > А12
22 АИ02 < А01ПЕРЕХ М04
23 АИ02 > А02ПЕРЕХ М13
24 АИ02= > А02
25 ПЕРЕХ М13
26 М04
27 А01= > А02
28 АИ02= > А01
29 М13
30 АИ02 > А03ПЕРЕХ М05
31 АИ02 < А04ПЕРЕХ М06
32 АИ02= > А04
33 ПЕРЕХ М06
34 М05
35 А03= > А04
36 АИ02= > А03
37 М06
38 ЦИКЛ*
39 ПЕЧАТЬ(" *** X1=", А01<2.2>," X2=", А02<2.2>," XN="
А03<2.2>," X(N-1)=", А04<2.2>," ***",)
40 (А02-А01)/(А03-А01)= > А05
41 (А03-А04)/(А03-А01)= > А06
42 0.94= > А23
43 0.77= > А24
44 0.64= > А25
45 0.56= > А26
46 0.51= > А27
47 0.48= > А28
48 И01-2= > И10
49 22= > И11
50 И10+ И11= > И12
51 АИ12= > А07
52 ПЕЧАТЬ(" *** ЗНАЧЕНИЕ Q-КРИТЕРИЯ ДЛЯ", И01,"
ИЗМЕРЕНИЙ РАВНО", А07<1.2>," ***",)
53 А05 > А07ПЕРЕХ М08
54 А06 > А07ПЕРЕХ М09
55 ПЕРЕХ М12
56 М08
57 ПЕЧАТЬ(" *** ЗНАЧЕНИЕ", А01<2.3>," — ПРОМАХ. ОНО
ОТБРАСЫВАЕТСЯ.***",)
58 А10-А01= > А10

```

```

59 А12-А01 ^ 2= > А12
60 ПЕРЕХ М10
61 М09
62 ПЕЧАТЬ(" *** ЗНАЧЕНИЕ", А03<2.3>," — ПРОМАХ. ОНО
ОТБРАСЫВАЕТСЯ.***",)
63 А10-А03= > А10
64 А12-А03 ^ 2= > А12
65 М10
66 И01-1= > И01
67 ПЕЧАТЬ(" *** РАСЧЕТ ПОГРЕШНОСТИ ПРОВОДИТСЯ
ДЛЯ ", И01," ИЗМЕРЕНИЙ ***",)
68 М12
69 А10/И01= > А14
70 ПЕЧАТЬ(" *** СРЕДНЕЕ АРИФМ. ЗНАЧЕНИЕ ИЗМЕ-
РЕН. ВЕЛИЧИНЫ X=", А14<2.3>," ***",)
71 ((А12-И01+А14^2)/(И01-1))
72 ПЕЧАТЬ(" *** КВАДРАТИЧНОЕ ОТКЛОНЕНИЕ S=",
А16<2.4>," ***",)
73 12.71= > А23
74 4.30= > А24
75 3.18= > А25
76 2.78= > А26
77 2.57= > А27
78 2.45= > А28
79 И01-1= > И10
80 22= > И11
81 И10+И11= > И12
82 АИ12= > А18
83 ПЕЧАТЬ(" *** ЗНАЧЕНИЕ КОЭФ. СТЬЮДЕНТА ДЛЯ
", И01," ИЗМЕРЕНИЙ РАВНО", А18<2.2>," ***",)
84 А16+А18/И01 SOR = > А20
85 100+А20/А14= > А22
86 ПЕЧАТЬ(" *** ЗНАЧЕНИЕ ДОВЕРИТЕЛЬНОГО ИНТЕР-
ВАЛА РАВНО", А22<2.2>," ***",)
87 ПЕЧАТЬ(" *** ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ПОГРЕШНОСТЬ
ИЗМЕРЕНИЙ РАВНА", А22<2.2>,"х ***",)

```

Пример. Рассчитать относительную погрешность измерения объема титранта для пяти параллельных определений. Получены следующие результаты: 12,52; 12,60; 12,57; 12,59; 13,10 см³.

Проверка минимального (12,52) и максимального (13,10) значений показала, что последний результат является промахом, он отбрасывается. Дальнейший расчет проводится для четырех резуль-

татов. Получены следующие данные:

$$x = 12,57; S = 0,036; |\Sigma| = 0,056; \Delta_0 = 0,45\%.$$

1.5. Расчет параметров линейного градуировочного графика

Программа предназначена для расчета параметров линейного градуировочного графика $y = a + bx$, где y — аналитический сигнал (оптическая плотность, потенциал индикаторного электрода и т.д.); a и b — параметры градуировочного графика, x — концентрация или количество частиц, вызывающих этот сигнал.

Алгоритм построен на вычислении параметров a и b по формулам:

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2};$$

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}.$$

где n — число пар значений (x_i, y_i) , т.е. число измерений; x_i — известная концентрация определяемого компонента в i -м стандартном растворе; y_i — аналитический сигнал i -го стандартного раствора.

1.5.1. Текст программы "Расчет параметров градуировочного графика"

```
1 СЕЛЕКТ(1, 60, 1)
2 СЕЛЕКТ(2, 8, 250)
3 ПЕЧАТЬ("ВВЕДИТЕ ЧИСЛО, РАВНОЕ ЧИСЛУ
СТАНДАРТНЫХ Р-РОВ",)
4 N = > И01
5 0 = > A01
6 0 = > A01
7 0 = > A03
8 0 = > A04
9 ПЕРЕХ П10
10 ПЕРЕХ П20
11 ПЕРЕХ П30
12 ПЕРЕХ П10
13 (A02+A03-A01+A04)/(И01+A02-A01-2) = > A26
14 (И01+A04-A01+A03)/(И01+A02-A01-2) = > A27
15 ПЕЧАТЬ(" КОЭФ. А = ", A26(2.4), " КОЭФ. В = ",
A27(2.4),)
16 П10
17 0 = > И05
18 10 = > И03
19 И03+И01-1 = > И02
```

```
20 ЦИКЛ(И03, 1, И02)
21 И05+1 = > И05
22 ПЕЧАТЬ("ВВЕДИТЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СТАНДАРТН.
Р-РОВ N # ", И05,)
23 N = > АИ03
24 АИ03+А01 = A01
25 АИ03^2+А02 = A02
26 ЦИКЛ+
27 П20
28 И02+1 = > И01
29 И04+И01-1 = > И02
30 0 = > И05
31 ЦИКЛ(И04, 1, И02)
32 И05+1 = > И05
33 ПЕЧАТЬ("ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ПЛОТ-
НОСТЕЙ N # ", И05,)
34 N = > АИ04
35 АИ04+А03 = > A03
36 ЦИКЛ+
37 П30
38 10 = > И02
39 И02+И01-1 = > И03
40 И03 = > И04
41 ЦИКЛ(И02, 1, И03)
42 И04+1 = > И04
43 АИ02+АИ04+А04 = > A04
44 ЦИКЛ+
45 П40
46 1 = > И02
47 ЦИКЛ(И02, 1, 53)
48 "=" = > STR (СА00, И02, 1)
49 ЦИКЛ+
50 ПЕЧАТЬ(HEX(0103),)
51 ПЕЧАТЬ(СА00,)
52 ПЕЧАТЬ(" N ! XI ! YI ! XI ^ 2 ! XI+YI!",)
53 ПЕЧАТЬ(СА00,)
54 10 = > И02
55 И02+И01-1 = > И03
56 И03 = > И04
57 0 = > И05
58 ЦИКЛ(И02, 1, И03)
59 И04+1 = > И04
60 АИ02^2 = > A05
61 АИ02+АИ04 = > A06
62 И05+1 = > И05
63 ПЕЧАТЬ(" ", И05, " ! ", АИ02(2.3), "!", АИ04(1.3),
"!", А05(3.6), "!", А06(3.6), "!",)
64 ЦИКЛ+
65 ПЕЧАТЬ("СУММА !", А01(2.3), "!",
А03(2.3), "!", А02(3.6), "!", А04(3.6), "!",)
```

Пример. Значения оптических плотностей и соответствующие им концентрации стандартных растворов представлены ниже:

$C(x)$, мг/дм ³	0,1	0,2	0,4	0,8	1,0	1,2
$A(y)$	0,05	0,106	0,198	0,402	0,512	0,620

Вычислить параметры градуировочного графика.

В память ЭВМ последовательно вводят значения концентраций, затем соответствующие им оптические плотности, как описано в разделе 1.2 данного *Приложения*.

На экране появляется таблица, в которой приведены значения xI , yI , xI^2 , $xI \cdot yI$ и суммы ΣxI , ΣyI , ΣxI^2 и $\Sigma xI \cdot yI$, а также значения коэффициентов a и b . В данном примере $a = -0,0008$; $b = 0,508$. Следовательно, уравнение градуировочного графика имеет вид

$$y = 0,0008 + 0,508 x.$$

Приложение II

НЕКОТОРЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

Таблица 1. Приближенные значения коэффициентов активности ионов

Ионная сила раствора	Коэффициенты активности для ионов с зарядом					
	1	2	3	4	для H^+	для OH^-
0	1	1	1	1	1	1
0,001	0,97	0,87	0,73	0,56	0,98	0,98
0,002	0,95	0,82	0,64	0,45	0,97	0,97
0,005	0,93	0,74	0,51	0,30	0,95	0,95
0,01	0,90	0,66	0,39	0,19	0,92	0,92
0,02	0,87	0,57	0,28	0,10	0,90	0,89
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04	0,88	0,85
0,1	0,76	0,33	0,084	0,01	0,84	0,81
0,2	0,70	0,24	0,041	0,03	0,83	0,80
0,5	0,62	0,15	0,014	0,0005		

Таблица 2. Стандартные окислительные потенциалы E° относительно нормального водородного электрода (при 25 °C)

Элементы расположены в алфавитном порядке; n — число участвующих в реакции электронов

Элементы	Высшая степень окисления	n	Нижшая степень окисления	E° , В
Ag	Ag^+	$+e^-$	$Ag \downarrow$	0,80
AgBr $\downarrow$		$+e^-$	$Ag \downarrow + Br^-$	0,07
	$AgCl \downarrow$	$+e^-$	$Ag \downarrow + Cl^-$	0,22
	$AgI \downarrow$	$+e^-$	$Ag \downarrow + I^-$	-0,15
	$Ag_2O + H_2O$	$+2e^-$	$2Ag + 2OH^-$	0,34
As	$H_3AsO_4 + 2H^+$	$+2e^-$	$HAsO_2 + 2H_2O$	0,56
	$AsO_3^{3-} + 2H_2O$	$+2e^-$	$AsO_2^- + 4OH^-$	-0,72
Bi	$BiCl_3$	$+3e^-$	$Bi + 4Cl^-$	0,16
Br	Br_2	$+2e^-$	$2Br^-$	1,09
	$2BrO_3^- + 12H^+$	$+10e^-$	$Br_2 + 6H_2O$	1,52
	$2BrO_3^- + 6H_2O$	$+10e^-$	$Br_2 + 12OH^-$	0,50
	$2BrO_3^- + 6H^+$	$+6e^-$	$Br^- + 3H_2O$	1,45
	$BrO_3^- + 3H_2O$	$+6e^-$	$Br^- + 6OH^-$	0,61

Таблица 2 (продолжение)

Элементы	Высшая степень окисления	n	Низшая степень окисления	E°, В
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 ₂ ⁻	+e ⁻	Ce ³⁺ + 6Cl ⁻	1,28
	CeClO ₄ ²⁻	+e ⁻	Ce ³⁺ + 6ClO ₄ ⁻	1,70
	Ce(SO ₄) ₃ ²⁻	+e ⁻	Ce ³⁺ + 3SO ₄ ²⁻	1,44
Cl	Cl ₂	+2e ⁻	2Cl ⁻	1,36
	ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+16e ⁻	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
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 ₂ + H ⁺	+e ⁻	NO↑ + H ₂ O	0,98
	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺	+3e ⁻	NO↑ + 2H ₂ O	0,96

Таблица 2 (продолжение)

Элементы	Высшая степень окисления	n	Низшая степень окисления	E°, В
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) ₆ ²⁻	+2e ⁻	HSnO ₂ ⁻ + 3OH ⁻ + H ₂ O	-0,93
Ti	TiO ₂	+e ⁻	Ti ³⁺ + H ₂ O	+0,1
Tl	Tl ³⁺	+2e ⁻	Tl ⁺	1,28
V	VO ²⁺	+e ⁻	VO ⁺	-0,044
	VO ₄ ³⁻ + 6H ⁺	+2e ⁻	VO ⁺ + 3H ₂ O	+1,26
	H ₂ VO ₄ ⁻ + 4H ⁺	+e ⁻	VO ²⁺ + 3H ₂ O	+1,31
Zn	Zn ²⁺	+2e ⁻	Zn↓	-0,7628
	ZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O	+2e ⁻	Zn↓ + 4OH ⁻	-1,216
	ZnO ₂ ²⁻ + 2H ⁺	+4e ⁻	Zn↓ + H ₂ O	-1,57

Таблица 3. Константы устойчивости некоторых комплексных соединений

Все данные приведены для температур 20 – 30 °C

Центральный ион	lg K ₁	lg K _{1,2}	lg K _{1,2,3}	lg K _{1,2,3,4}	lg K _{1,2,3,4,5}	lg K _{1,2,3,4,5,6}
Комплексы с аммиаком (NH ₃)						
Ag ⁺	3,32	7,23	—	—	—	—
Cd ²⁺	2,51	4,47	5,57	6,56	6,26	4,56
Zr ⁴⁺	9,80	17,37	23,45	—	—	—
Хлоридные комплексы (Cl ⁻)						
Ag ⁺	3,04	5,04	5,04	5,30	—	—
Au ⁺	?	9,42	—	—	—	—
Au ³⁺	?	?	16,96	21,30	—	—
Bi ³⁺	2,43	4,7	5,0	5,6	6,1	6,42
Cd ²⁺	2,05	2,60	2,40	1,70	—	—
Cu ⁺	?	5,35	5,60	—	—	—
Cu ²⁺	0,07	-0,57	-2,1	—	—	—

Таблица 3 (продолжение)

Центральный ион	$\lg K_1$	$\lg K_{1,2}$	$\lg K_{1,2,3}$	$\lg K_{1,2,3,4}$	$\lg K_{1,2,3,4,5}$	$\lg K_{1,2,3,4,5,6}$
Fe ²⁺	0,36	0,40	—	—	—	—
Fe ³⁺	1,45	2,10	1,10	-0,85	—	—
Hg ²⁺	6,74	13,22	14,17	15,22	—	—
In ³⁺	1,0	1,5	1,55	1,35	—	—
Pb ²⁺	1,62	2,44	2,04	1,0	—	—
Цианидные комплексы (CN ⁻)						
Ag ⁺	?	19,85	20,55	19,42	—	—
Au ⁺	?	38,3	—	—	—	—
Au ³⁺	?	?	?	56	—	—
Cd ²⁺	5,18	9,60	13,92	17,11	—	—
Co ²⁺	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39
Cu ⁺	5,93	10,86	—	—	—	—
Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03	—	—
Ni ²⁺	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01
Zn ²⁺	2,37	4,81	7,31	9,46	—	—
Иодидные комплексы (I ⁻)						
Ag ⁺	6,58	11,74	13,68	13,10	—	—
Bi ³⁺	2,89	?	?	14,95	16,80	19,1
Cd ²⁺	2,17	3,67	4,34	5,35	5,15	—
Cu ⁺	?	8,85	—	—	—	—
Hg ²⁺	12,87	23,82	27,60	29,83	—	—
In ³⁺	1,64	2,56	2,48	—	—	—
Pb ²⁺	1,26	2,80	3,42	3,92	—	—
Tl ³⁺	11,41	20,88	27,60	31,82	—	—
Zn ²⁺	-0,47	-1,53	1,26	-0,51	—	—
Роданидные комплексы (SCN ⁻)						
Cu ⁺	?	?	9,90	10,05	9,59	9,27
Cu ²⁺	2,30	3,65	5,19	6,52	—	—
Fe ²⁺	1,31	0,43	—	—	—	—
Fe ³⁺	3,03	4,33	4,63	4,53	4,23	3,23
Фторидные комплексы (F ⁻)						
Ag ⁺	0,36	—	—	—	—	—
Al ³⁺	7,10	11,98	15,83	18,53	20,20	20,67
Bi ³⁺	4,7	8,3	—	—	—	—
Fe ³⁺	6,04	10,74	13,74	15,74	16,10	16,10
Co ²⁺	?	?	?	?	?	19,09
Co ³⁺	?	?	?	?	?	64
Cu ⁺	?	24,0	28,6	30,3	—	—
Fe ²⁺	?	?	?	?	18,6	36,9
Fe ³⁺	?	?	?	?	—	43,9
Hg ²⁺	17,00	32,75	36,31	38,97	39,83	40,62
Ni ²⁺	?	?	22,2	31,0	30,3	—
Pd ²⁺	?	?	?	42,4	45,3	—
Zn ²⁺	?	11,07	16,05	19,64	—	—

Таблица 3 (продолжение)

Этилендиаминтетраацетатные комплексы (Y⁴⁻)

Центральный ион	$\lg K_1$	Центр. ион	$\lg K_1$	Центр. ион	$\lg K_1$
Al ³⁺	16,1	Cu ²⁺	18,8	Ni ²⁺	18,6
Ba ²⁺	7,8	Fe ²⁺	14,3	Pb ²⁺	18,0
Bi ³⁺	27,9	Fe ³⁺	25,1	Zn ²⁺	16,5
Ca ²⁺	10,7	Mg ²⁺	8,7	Zr ⁴⁺	29,5
Co ²⁺	16,3	Mn ²⁺	13,8		

Таблица 4. Потенциалы полярографических полуволи на ртутном капельном электроде

Определяемый элемент	Фон	Изменение валентности	Потенциал полу-волны ($E_{1/2}$), В
Al ^{III}	0,5 н. BaCl ₂	3 → 0	-1,7
As ^{III}	1 М Н ₂ SO ₄	3 → 0	-0,7
Cr ^{VI}	1 М KOH	6 → 3	-1,03
Cr ^{III}	0,1 н. KCl	3 → 2	-0,81
Fe ^{III}	0,5 М (NH ₄) ₂ C ₂ H ₅ O ₅ + 1 М NH ₃	3 → 2	-0,98
Mn ^{II}	0,5 М NH ₃ + 0,5 н. NH ₄ Cl	2 → 0	-1,54
Ni	1 н. KCl	2 → 0	-1,1
Sn ^{II}	1 М HCl	2 → 4	-0,1
Ti ^{III}	1 М HCl	3 → 4	-0,14
Zn ^{II}	1 М KCl	2 → 0	-1,02

Таблица 5. Подвижность некоторых ионов при 25 °С и бесконечном разбавлении

Катионы	λ_{B+}	Анионы	λ_{A-}	Катионы	λ_{B+}	Анионы	λ_{A-}
H	362	OH ⁻	205	1/2 Pd ²⁺	66	1/3 PO ₄ ³⁻	80
K ⁺	76	1/4 Fe(CN) ₄ ⁴⁻	114	1/2 Cd ²⁺	62	I ⁻	80
NH ₄ ⁺	76	1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	104	1/2 Sr ²⁺	62	Cl ⁻	79
1/2 Pb ²⁺	73	1/2 SO ₄ ²⁻	83	1/2 Zn ²⁺	56	NO ₃ ⁻	74
1/3 Fe ³⁺	68	1/2 CrO ₄ ²⁻	82	1/2 Mg ²⁺	55	ClO ₄ ⁻	71
Ag ⁺	64	Br ⁻	81	Na ⁺	52	1/2 CO ₃ ²⁻	70
						IO ₃ ⁻	41

Таблица 6. Значения критерия Стьюдента $t_{\alpha, f}$ при различной доверительной вероятности

Число степеней свободы f	$t_{\alpha, f}$ при значениях α , разных				Число степеней свободы f	$t_{\alpha, f}$ при значениях α , равных			
	90%	95%	99%	99,5%		90%	95%	99%	99,5%
1	6,31	12,7	63,7	63,7	9	1,83	2,26	3,25	4,78
2	2,92	4,30	9,92	31,6	10	1,81	2,23	3,17	4,59
3	2,35	3,18	5,84	12,9	11	1,80	2,20	3,11	4,44
4	2,13	2,78	4,60	8,60	12	1,78	2,18	3,06	4,32
5	2,02	2,57	4,03	6,86	13	1,77	2,16	3,01	4,22
6	1,94	2,45	3,71	5,96	14	1,76	2,14	2,98	4,14
7	1,90	2,36	3,50	5,40		1,64	1,96	2,58	3,29
8	1,86	2,31	3,36	5,04					

Таблица 7. Критические значения Q -критерия

Данные исключают, если при 90%-ной доверительной вероятности $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$

n	$Q_{\text{крит}}$	n	$Q_{\text{крит}}$	n	$Q_{\text{крит}}$	n	$Q_{\text{крит}}$
3	0,94	5	0,64	7	0,51	9	0,44
4	0,76	6	0,56	8	0,47	10	0,41

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. V.: Высшая школа, 1983. 240 с.
2. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа/Изд. 5-е. Под ред. П.К. Аганесяна. М.: Химия, 1973. 584 с.
3. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Изд. 4-е. Под ред. П.К. Аганесяна. М.: Химия, 1972. 504 с.
4. Бабко А.К., Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В., Рябушко О.П. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1968. 335 с.
5. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Высшая школа, 1968. 494 с.
6. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. 250 с.
7. Булатов М.И., Калижик И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 378 с.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия. Т. 1. М.: Высшая школа, 1989. 320 с.
9. Вилдериуз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 248 с.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
11. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. Изд. 5-е. М.: Химия, 1974. 536 с.
12. Методические указания по введению в действие стандарта СЭВ 1052-78, РД 50-160-79.
13. Набиваец Б.И., Мазуренко Е.А. Хроматографический анализ / Пособие для вузов. Киев: Вища школа, 1979. 264 с.
14. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия / В 2-х книгах. М.: Химия, 1990. 846 с.
15. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / Под ред. И.П. Алимарины и В.М. Иванова. М.: Изд-во МГУ, 1987. 208 с.
16. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. Теория главных типов химических реакций. Киев: Вища школа, 1978. 271 с.
17. Скут Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. В 2-х книгах. М.: Мир, 1979. 918 с.
18. Толстоусов В.Н., Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. Л.: Химия, 1985. 240 с.
19. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.
20. Шварценбаг Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / Пер. с нем. М.: Химия, 1970. 360 с.
21. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии / Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1987. 304 с.

Учебное пособие

К л е щ е в Николай Федосович,
А л ф е р о в Евгений Андреевич,
Б а з а л е й Ннна Васильевна и др.

ЗАДАЧНИК ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *Г.Н. Гостеева*
Художественный редактор *Л.А. Леонтьева*
Технический редактор *А.Л. Шелудченко*
Корректор *М.А. Черниховская*

Набор выполнен
на наборно-печатающей технике

ИБ 2964

Подписано в печать 10.06.93. Формат бумаги 60 x 88 1/16
Бумага офсетная № 2. Гарнитура Таймс. Печать офсетная
Усл. печ.л. 13,72. Усл. кр.-отт. 13,97. Уч.-изд.л. 14,45
Тираж 5200 экз. Заказ № 987 . С. 74

Ордена "Знак Почета" издательство "Химия"
107076, Москва, Стромьнка, 21, корп. 2

Московская тип. № 9 НПО "Книжная палата"
Министерство печати и информации Российской Федерации
109033, Москва, Вopочаевская ул., 40