

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Могилевский государственный университет продовольствия»
Кафедра химии

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания и контрольные задания
для студентов технологических специальностей
заочной формы обучения

Могилев 2011

УДК 543
ББК 24.4

Рассмотрено и рекомендовано к изданию
на заседании кафедры химии
Протокол № 15 от 17 мая 2011 г.

Авторы:
Дудкина Е.Н.,
Поляченко О.Г.

Рецензент
к. т. н., доцент Е.А. Трилинская

В пособии представлены контрольные задания по курсу аналитической химии для студентов технологических специальностей заочной формы обучения. Методическое пособие включает в себя задания по двум разделам – химические методы анализа и физико-химические методы анализа.

УДК 543
ББК 24.4

© Дудкина Е.Н., Поляченко О.Г., 2011

© Учреждение образования
«Могилевский государственный
университет продовольствия», 2011

Введение

В данном пособии представлены задания для студентов заочной формы обучения, изучающих курс аналитической химии и выполняющих контрольную работу. Методическое пособие включает в себя задания по разделам:

1 химические методы анализа

- приготовление и стандартизация растворов (задания 1 – 4);
- равновесие в растворах электролитов (задания 5 – 9).

2 физико-химические методы анализа

- электрохимические методы анализа (задания 10 – 13);
- оптические методы анализа (задания 14 – 16).

В каждом задании 60 вариантов, для первых 12 вариантов приведены ответы. Даны методические указания по решению этих заданий и рассмотрен подробный ход решения одного из вариантов задания. Выполнение этих заданий позволит студенту самостоятельно подготовиться к выполнению лабораторных работ, выполняемых в период экзаменационной сессии по темам: *классические методы анализа* – кислотно-основное и окислительно-восстановительное титрование; *физико-химические методы анализа* – потенциометрическое титрование, прямая потенциометрия, фотометрия.

Выполнение домашней контрольной работы является важным этапом в подготовке к экзамену и зачету по дисциплине «Аналитическая химия». На экзамене или зачете по этой дисциплине проводится, прежде всего, собеседование по теоретическим разделам контрольной работы.

Каждый студент выполняет самостоятельно один из первых 12 вариантов (с имеющимися ответами) заданий 1–9 при подготовке к экзамену по аналитической химии, а при подготовке к зачету – задания 10–16. Во время лабораторно-экзаменационной сессии проводится проверка степени усвоения студентами этого материала. Они выполняют в течение 45 минут итоговую контрольную работу, которая включает несколько заданий (варианты 13–60) из предложенных для подготовки к экзамену (№ 1–9) и для подготовки к зачету (№ 10–16). При выполнении этих контрольных работ студенты могут пользоваться своими домашними контрольными работами.

Химические методы анализа

Приготовление и стандартизация растворов

Химические методы анализа (классические методы) основаны на использовании химических реакций. Эти методы включают гравиметрический и титриметрический методы анализа. Большинство гравиметрических определений основано на измерении массы малорастворимого или газообразного продукта реакции. К титриметрическим методам анализа относят методы, основанные на измерении объема раствора реагента, необходимого для полного протекания реакции с определяемым веществом.

В титриметрии применяют различные химические реакции: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования, а также реакции осаждения.

Титрование – это процесс определения количества вещества, при котором к его раствору постепенно добавляют небольшие порции раствора с известной концентрацией другого вещества (титранта) до тех пор, пока все определяемое вещество не вступит в реакцию. Этот момент в титровании называют точкой эквивалентности. Реакция титрования должна протекать стехиометрически, быстро и количественно. Правильные результаты можно получить лишь в том случае, если при прибавлении стехиометрического количества титранта полнота протекания реакции составит не менее 99,9%. Кроме того, в каждом конкретном случае должен быть подобран подходящий способ фиксирования точки эквивалентности.

Для определения количества анализируемого вещества используются растворы с точно известной концентрацией. Такие растворы называют стандартными растворами. Стандартные растворы могут быть первичными и вторичными. Первичный стандартный раствор готовят путем внесения точного количества вещества в определенный объем раствора. Вещества, из которых можно приготовить первичный стандартный раствор, должны соответствовать ряду требований, таких как:

- 1) состав вещества должен строго соответствовать формуле, например: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2) вещество должно быть химически чистым (массовая доля примесей не выше 0,05%), т.е. оно не должно содержать посторонних примесей в таких количествах, которые могут повлиять на точность анализов или должен быть известен способ простой очистки вещества от примесей;
- 3) вещество должно быть химически устойчивым при хранении (не изменяться при высушивании, не быть гигроскопичным, не взаимодействовать с компонентами воздуха);
- 4) желательно, чтобы вещество не было очень мелкокристаллическим;
- 5) вещество должно иметь по возможности большую молекулярную массу, что позволяет уменьшить погрешность при взвешивании.

Стандартные растворы можно готовить также из фиксанала. Фиксаналом (стандарт-титром) называются приготовленные и расфасованные в стеклянные ампулы порции вещества, содержащие точно известное его количество (0,1 моль экв). Содержимое фиксанала растворяют в определенном объеме растворителя и получают

раствор известной концентрации (точность фиксаналя составляет 1 %, что достаточно для технического анализа).

Вторичный стандартный раствор готовят вначале с приблизительной концентрацией растворенного вещества, близкой к требуемой, а затем определяют его точную концентрацию («стандартизируют») с помощью первичного стандартного раствора.

Одной из главных характеристик любого раствора является его количественный состав, под которым понимают содержание растворенного вещества в определенной массе или в определенном объеме раствора или растворителя. Для выражения состава растворов в аналитической химии чаще всего используются: **массовая доля растворенного вещества, молярная концентрация, нормальная концентрация и титр.**

Массовая доля (ω) – это отношение массы растворенного вещества m к массе всего раствора $m(p-pa)$. Эта безразмерная величина выражается в долях от единицы или в процентах:

$$\omega = \frac{m}{m(p-pa)} \cdot 100. \quad (1)$$

Молярная концентрация – это количество (число моль) растворенного вещества в одном литре раствора и измеряется в моль/л или ммоль/л. Она рассчитывается по уравнению

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \quad (2)$$

где n – число моль, V – объем раствора (л), M – молярная масса (г/моль).

Нормальная концентрация раствора (C_N) показывает, сколько моль эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 литре раствора (ее размерность экв/л, или моль экв/л, или мэкв/мл).

$$C_N = \frac{n_{\text{экв}}}{V}. \quad (3)$$

Моль эквивалент – это часть моля, реагирующая с 1 молем ионов H^+ в кислотно-основной реакции или с 1 молем электронов в окислительно-восстановительной реакции; в 1 моле содержится один или большее число эквивалентов (часто вместо термина «эквивалент» используется термин «моль эквивалента»; эти слова можно использовать как синонимы). Количество моль эквивалентов ($n_{\text{экв}}$) равно отношению массы вещества (m) к молярной массе эквивалента:

$$n_{\text{экв}} = \frac{m}{M_{\text{экв}}}. \quad (4)$$

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{экв}}$) – это масса 1 эквивалента вещества (она имеет размерность г/экв или г/моль экв). Ее можно рассчитать по формуле

$$M_{\text{экв}} = M \cdot f_{\text{экв}}, \quad (5)$$

где $f_{\text{экв}}$ – фактор эквивалентности.

Он показывает число молей в одном эквиваленте вещества ($f \leq 1$).

Количество моль эквивалентов можно представить следующим образом:

$$n_{\text{экв}} = \frac{m}{M_{\text{rd}}} = \frac{m}{M \cdot f_{\text{экв}}} = \frac{n}{f_{\text{экв}}}. \quad (6)$$

С учетом уравнения (6) формулу для расчета нормальной концентрации можно представить следующим образом:

$$C_{\text{н}} = \frac{n_{\text{экв}}}{V(\text{л})} = \frac{m}{M_{\text{экв}} \cdot V} = \frac{m}{M \cdot f_{\text{экв}} \cdot V} = \frac{C}{f_{\text{экв}}}. \quad (7)$$

Для различных классов неорганических соединений фактор эквивалентности может быть рассчитан по следующим формулам:

для оксидов:
$$f_{\text{экв}} = \frac{1}{(\text{число атомов элемента}) \cdot (\text{его степень окисления})} \quad (8)$$

для кислот:
$$f_{\text{экв}} = \frac{1}{(\text{число замещенных ионов водорода})} \quad (9)$$

для оснований:
$$f_{\text{экв}} = \frac{1}{\text{число замещенных гидроксогрупп}} \quad (10)$$

для солей:
$$f_{\text{экв}} = \frac{1}{(\text{число ионов металла}) \cdot (\text{степень окисления металла})} \quad (11)$$

В окислительно-восстановительных реакциях:

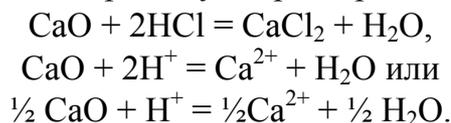
$$f_{\text{экв}} = \frac{1}{\text{число } e}. \quad (12)$$

Рассчитаем фактор эквивалентности для различных химических соединений, например: CaO, H₂SO₄, Ba(OH)₂, CaCl₂, Al₂(SO₄)₃.

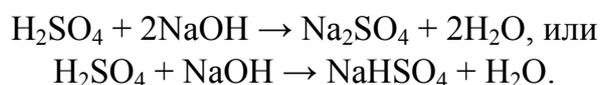
Первое вещество – оксид кальция. Для расчета фактора эквивалентности воспользуемся формулой (8):

$$f_{\text{экв}}(\text{CaO}) = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{2}.$$

В этом соединении 1 атом кальция, степень окисления кальция в оксиде +2. Полученный фактор эквивалентности показывает, что в кислотно-основном взаимодействии с 1 молем ионов водорода будет реагировать ½ моля оксида кальция:

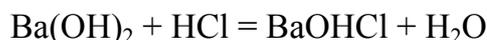


Следующее вещество – серная кислота. Для расчета $f_{\text{экв}}$ для кислот используют формулу (9). Следует пояснить, что значит «замещенные ионы». Серная кислота может вступать в следующие реакции:



В первом случае оба атома водорода замещаются на ионы натрия, фактор эквивалентности будет равен $1/2$. Во второй реакции замещается только один атом водорода и $f_{\text{эКВ}} = 1$.

Рассчитаем фактор эквивалентности для гидроксида бария: 1 моль гидроксида бария способен заместить 2 моль ионов водорода, а для замещения 1 моль ионов водорода потребуется $1/2$ моль гидроксида бария. Значит, и фактор эквивалентности этого вещества $1/2$. Но следует помнить, что в случае протекания реакции



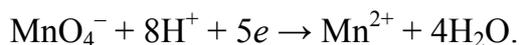
1 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ замещает 1 моль H^+ и $f_{\text{эКВ}} = 1$.

Рассмотрим способ определения фактора эквивалентности у солей: хлорида кальция и сульфата алюминия. Для этого используем формулу (11). В хлориде кальция (CaCl_2) – один ион металла со степенью окисления +2. Тогда:

$$f_{\text{эКВ}}(\text{CaCl}_2) = \frac{1}{(\text{число ионов металла}) \cdot (\text{степень окисления металла})} = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{2}.$$

Соответственно, в сульфате алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ два иона металла со степенью окисления +3. Отсюда: $f_{\text{эКВ}} = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$.

Уравнение (12) применяется для расчета фактора эквивалентности веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях. В этом случае, фактор эквивалентности показывает, какая часть моля вещества принимает или отдает $1e$, например:



Один моль перманганат-ионов принимает 5 электронов, а $1e$ реагирует с $1/5$ моля перманганата, поэтому $f_{\text{эКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$.

Еще один способ выражения концентрации раствора – *титр*.

Титр – это масса растворенного вещества, выраженная в граммах, которая содержится в 1 мл раствора. Титр раствора (Т) рассчитывают по уравнению

$$T = \frac{m(z)}{V(\text{мл})}. \quad (13)$$

Единицы измерения этой концентрации г/мл, иногда используют мг/мл.

Задача 1

Рассчитайте массовую долю, молярную, нормальную концентрации и титр раствора, полученного растворением m (г) вещества S в мерной колбе объемом V (мл) (таблица 1, $\rho = 1$ г/мл). Нормальную концентрацию рассчитайте в соответствии с реакцией электролитической диссоциации этого вещества.

Таблица 1 – Условие задачи 1

№	m, г	S	V, мл	№	m, г	S	V, мл
1	0,45	NaOH	50	31	2,55	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	50
2	0,52	KCl	100	32	2,62	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	100
3	0,59	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	200	33	2,69	CaCl_2	200
4	0,66	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	50	34	2,76	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	250

Продолжение таблицы 1

№	m, г	S	V, мл	№	m, г	S	V, мл
5	0,73	CaCl ₂	500	35	2,83	CuSO ₄	500
6	0,80	Ba(OH) ₂	250	36	2,90	(NH ₄) ₂ SO ₄	1000
7	0,87	CuSO ₄	50	37	2,97	Na ₂ CO ₃	50
8	0,94	(NH ₄) ₂ SO ₄	100	38	3,04	KOH	100
9	1,01	Na ₂ CO ₃	200	39	3,11	Ca(NO ₃) ₂	200
10	1,08	KOH	250	40	3,18	NH ₄ Cl	250
11	1,15	Ca(NO ₃) ₂	500	41	3,25	NiCl ₂	500
12	1,22	NH ₄ Cl	1000	42	3,32	KI	1000
13	1,29	NiCl ₂	50	43	3,39	NaOH	50
14	1,36	KI	100	44	3,46	KCl	100
15	1,43	NaOH	200	45	3,53	K ₂ Cr ₂ O ₇	200
16	1,50	KCl	250	46	3,60	Fe ₂ (SO ₄) ₃	250
17	1,57	K ₂ Cr ₂ O ₇	500	47	3,67	CaCl ₂	500
18	1,64	Fe ₂ (SO ₄) ₃	100	48	3,74	Ba(OH) ₂	1000
19	1,71	CaCl ₂	50	49	3,81	CuSO ₄	50
20	1,78	Ba(OH) ₂	100	50	3,88	(NH ₄) ₂ SO ₄	100
21	1,85	CuSO ₄	200	51	3,95	Na ₂ CO ₃	200
22	1,92	(NH ₄) ₂ SO ₄	250	52	4,02	KOH	250
23	1,99	Na ₂ CO ₃	500	53	4,09	Ca(NO ₃) ₂	500
24	2,06	KOH	1000	54	4,16	NH ₄ Cl	1000
25	2,13	Ca(NO ₃) ₂	50	55	4,23	NiCl ₂	50
26	2,20	NH ₄ Cl	100	56	4,30	KI	100
27	2,27	NiCl ₂	200	57	4,37	NaOH	200
28	2,34	KI	250	58	4,44	KCl	250
29	2,41	NaOH	500	59	4,51	K ₂ Cr ₂ O ₇	500
30	2,48	KCl	1000	60	4,58	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1000

Ход решения этой задачи рассмотрим на примере варианта 1.
Начнем с расчета массовой доли по формуле (1):

$$\omega = \frac{m}{m(p - pa)} \cdot 100\% = \frac{m}{V(p - pa) \cdot \rho} \cdot 100\% = \frac{0,45}{50 \cdot 1} = 0,9 \%$$

Для расчета молярной концентрации этого же раствора воспользуемся формулой (2):

$$C = \frac{n(\text{моль})}{V(\text{л})} = \frac{m(z)}{M(z/\text{моль}) \cdot V(\text{л})} = \frac{0,45}{39,997 \cdot 0,25} = 0,2250 \text{ (моль/л)}$$

Теперь рассчитаем титр раствора гидроксида натрия по формуле (13):

$$T = \frac{m(z)}{V(\text{мл})} = \frac{0,45}{50} = 0,009 \text{ (г/мл) или } 0,009 \cdot 1000 = 9 \text{ (мг/мл)}$$

Запишем реакцию электролитической диссоциации:



Рассчитаем нормальную концентрацию гидроксида натрия в полученном растворе. Для этого необходимо знать его фактор эквивалентности. Фактор

эквивалентности – это часть моля вещества, которая реагирует с одним молем ионов водорода. Тогда для гидроксида натрия $f = 1$ (1 моль NaOH вступает в реакцию с 1 молем ионов водорода). По формуле (7) находим нормальность раствора:

$$C_N(\text{NaOH}) = \frac{n_{\text{экв}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{экв}} \cdot V} = \frac{m}{M \cdot f_{\text{экв}} \cdot V} = \frac{0,45}{39,997 \cdot 1 \cdot 0,25} = 0,2250 \text{ (моль экв/л)}$$

Таблица 2 – Ответы к задаче 1

№	$\omega, \%$	M, г/моль	C, моль/л	C _N , моль экв/л	T, мг/мл	№	$\omega, \%$	M, г/моль	C, моль/л	C _N , моль экв/л	T, мг/мл
1	0,90	39,997	0,2250	0,2250	9,00	7	1,74	134,452	0,1294	0,2588	17,4
2	0,52	74,551	0,0927	0,0927	5,20	8	0,94	132,135	0,0711	0,1423	9,40
3	0,30	246,186	0,0120	0,0240	2,95	9	0,50	105,989	0,0476	0,0953	5,05
4	1,32	399,867	0,0330	0,1981	13,20	10	0,43	56,100	0,0770	0,0770	4,32
5	0,15	80,986	0,0180	0,0361	1,46	11	0,23	164,090	0,0140	0,0280	2,30
6	0,32	171,345	0,0187	0,0374	3,20	12	0,12	53,491	0,0228	0,0228	1,22

Задача 2

Какие растворы называют стандартными? Перечислите требования, предъявляемые к стандартным веществам. Какое из перечисленных веществ S_1 (таблица 3) используется для стандартизации рабочего раствора вещества S_2 ? Напишите уравнение протекающей реакции. Какая масса выбранного вещества необходима для приготовления V_1 (мл) стандартного раствора с концентрацией C_1 ? Рассчитайте нормальную концентрацию и титр приготовленного раствора. Какой объем раствора с концентрацией C_1 необходим для приготовления V_2 (мл) раствора с концентрацией C_2 ?

Таблица 3 – Условие задачи 2

№	S_1	S_2	V_1 , мл	C_1 , моль/л	V_2 , мл	C_2 , моль/л
1	Na ₂ CO ₃ , C ₂ H ₄ (COOH) ₂ , HCl	KOH	50	0,050	200	0,0125
2	Na ₂ CO ₃ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , NaOH	HCl	100	0,052	250	0,00520
3	Na ₂ C ₂ O ₄ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ Cr ₂ O ₇ ,	KMnO ₄	200	0,054	200	0,00540
4	K ₂ Cr ₂ O ₇ , Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, KOH	Na ₂ S ₂ O ₃	250	0,056	100	0,02800
5	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O, H ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃	NaOH	500	0,058	50	0,01160
6	K ₂ Cr ₂ O ₇ , Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, KOH	H ₂ SO ₄	1000	0,060	50	0,00600
7	C ₂ H ₄ (COOH) ₂ , Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, Na ₂ C ₂ O ₄	KOH	50	0,062	200	0,01550
8	NaOH, Na ₂ CO ₃ , H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	HCl	100	0,064	250	0,00640
9	Na ₂ C ₂ O ₄ , HCl, KOH	KMnO ₄	200	0,066	500	0,00264
10	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, K ₂ Cr ₂ O ₇ , I ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	250	0,068	100	0,01020
11	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O, Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, HCl	NaOH	500	0,070	50	0,01400
12	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, C ₂ H ₄ (COOH) ₂ , KOH	H ₂ SO ₄	1000	0,072	100	0,00360
13	Na ₂ CO ₃ , C ₂ H ₄ (COOH) ₂ , HCl	KOH	50	0,074	200	0,01850
14	Na ₂ CO ₃ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , NaOH	HCl	100	0,076	250	0,00760
15	Na ₂ C ₂ O ₄ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ Cr ₂ O ₇ ,	KMnO ₄	200	0,078	500	0,00312
16	K ₂ Cr ₂ O ₇ , Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, KOH	Na ₂ S ₂ O ₃	250	0,080	1000	0,00120

Продолжение таблицы 3

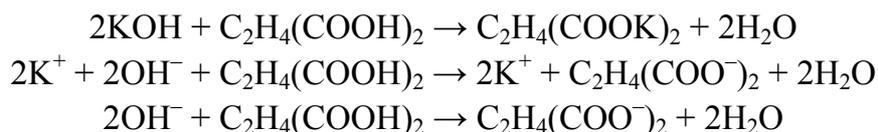
№	S_1	S_2	V_1 , мл	C_1 , моль/л	V_2 , мл	C_2 , моль/л
17	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, H_2SO_4 , Na_2CO_3	NaOH	500	0,082	50	0,01640
18	$K_2Cr_2O_7$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, KOH	H_2SO_4	1000	0,084	100	0,00420
19	$C_2H_4(COOH)_2$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_2C_2O_4$	KOH	50	0,086	200	0,02150
20	NaOH, Na_2CO_3 , $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	HCl	100	0,088	250	0,00880
21	$Na_2C_2O_4$, HCl, KOH	$KMnO_4$	200	0,090	500	0,00360
22	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, I_2	$Na_2S_2O_3$	250	0,092	1000	0,00460
23	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, HCl	NaOH	500	0,094	50	0,01880
24	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $C_2H_4(COOH)_2$, NaOH	H_2SO_4	1000	0,096	100	0,00480
25	Na_2CO_3 , $C_2H_4(COOH)_2$, HCl	KOH	50	0,098	200	0,02450
26	Na_2CO_3 , $K_2Cr_2O_7$, NaOH	HCl	100	0,100	250	0,01000
27	$Na_2C_2O_4$, Na_2CO_3 , $K_2Cr_2O_7$,	$KMnO_4$	200	0,102	500	0,00408
28	$K_2Cr_2O_7$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, KOH	$Na_2S_2O_3$	250	0,104	1000	0,00520
29	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, H_2SO_4 , Na_2CO_3	NaOH	500	0,106	50	0,02120
30	$K_2Cr_2O_7$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, KOH	H_2SO_4	1000	0,108	100	0,00540
31	$C_2H_4(COOH)_2$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_2C_2O_4$	KOH	50	0,110	200	0,02750
32	NaOH, Na_2CO_3 , $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	HCl	100	0,112	250	0,00896
33	$Na_2C_2O_4$, HCl, KOH	$KMnO_4$	200	0,114	500	0,00570
34	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, I_2	$Na_2S_2O_3$	250	0,116	1000	0,00580
35	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, HCl	NaOH	500	0,118	50	0,02360
36	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $C_2H_4(COOH)_2$, NaOH	H_2SO_4	1000	0,120	100	0,00600
37	Na_2CO_3 , $C_2H_4(COOH)_2$, HCl	KOH	50	0,122	200	0,03050
38	Na_2CO_3 , $K_2Cr_2O_7$, NaOH	HCl	100	0,124	250	0,01240
39	$Na_2C_2O_4$, Na_2CO_3 , $K_2Cr_2O_7$,	$KMnO_4$	200	0,126	500	0,00504
40	$K_2Cr_2O_7$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, KOH	$Na_2S_2O_3$	250	0,128	1000	0,00640
41	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, H_2SO_4 , Na_2CO_3	NaOH	500	0,130	50	0,02600
42	$K_2Cr_2O_7$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, KOH	H_2SO_4	1000	0,132	100	0,01980
43	$C_2H_4(COOH)_2$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_2C_2O_4$	KOH	50	0,134	200	0,03350
44	NaOH, Na_2CO_3 , $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	HCl	100	0,136	250	0,01360
45	$Na_2C_2O_4$, HCl, KOH	$KMnO_4$	200	0,138	500	0,01380
46	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, I_2	$Na_2S_2O_3$	250	0,140	1000	0,00210
47	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, HCl	NaOH	500	0,142	50	0,02840
48	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $C_2H_4(COOH)_2$, NaOH	H_2SO_4	1000	0,144	100	0,00720
49	Na_2CO_3 , $C_2H_4(COOH)_2$, HCl	KOH	50	0,146	200	0,03650
50	Na_2CO_3 , $K_2Cr_2O_7$, NaOH	HCl	100	0,148	250	0,01184
51	$Na_2C_2O_4$, Na_2CO_3 , $K_2Cr_2O_7$,	$KMnO_4$	200	0,150	500	0,00750
52	$K_2Cr_2O_7$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, KOH	$Na_2S_2O_3$	250	0,152	1000	0,00760
53	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, H_2SO_4 , Na_2CO_3	NaOH	500	0,154	50	0,03080
54	$K_2Cr_2O_7$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, KOH	H_2SO_4	1000	0,156	100	0,00780
55	$C_2H_4(COOH)_2$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_2C_2O_4$	KOH	50	0,158	200	0,03950
56	NaOH, Na_2CO_3 , $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	HCl	100	0,160	250	0,01600
57	$Na_2C_2O_4$, HCl, KOH	$KMnO_4$	200	0,162	500	0,01620
58	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, I_2	$Na_2S_2O_3$	250	0,164	1000	0,00246
59	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, HCl	NaOH	500	0,166	50	0,03320
60	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $C_2H_4(COOH)_2$, NaOH	H_2SO_4	1000	0,168	100	0,00840

Таблица 4 – Ответы к задаче 2

№	S_1	M , г/моль	m , г	C_H , моль экв/л	T , г/мл	V_2 , мл	C_2 , моль/л	V , мл
1	$C_2H_4(COOH)_2$	118,090	0,2952	0,1000	$5,904 \cdot 10^{-3}$	200	0,01250	50
2	Na_2CO_3	105,990	0,5511	0,1040	$5,511 \cdot 10^{-3}$	250	0,00520	25
3	$Na_2C_2O_4$	133,999	1,4472	0,1080	$7,236 \cdot 10^{-3}$	200	0,00540	20
4	$K_2Cr_2O_7$	294,18	4,1186	0,3360	$1,647 \cdot 10^{-2}$	100	0,02800	50
5	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126,070	3,6559	0,1160	$7,312 \cdot 10^{-3}$	50	0,01160	10
6	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381,370	22,8821	0,1200	$2,288 \cdot 10^{-2}$	50	0,00600	5
7	$C_2H_4(COOH)_2$	118,090	0,3661	0,1240	$7,322 \cdot 10^{-3}$	200	0,01550	50
8	Na_2CO_3	105,990	0,6783	0,1280	$6,783 \cdot 10^{-3}$	250	0,00640	25
9	$Na_2C_2O_4$	133,999	1,7688	0,1320	$8,844 \cdot 10^{-3}$	500	0,00264	20
10	$K_2Cr_2O_7$	294,180	5,0011	0,4080	$2,000 \cdot 10^{-2}$	100	0,01020	15
11	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126,070	4,4123	0,1400	$8,825 \cdot 10^{-3}$	50	0,01400	10
12	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381,370	27,4585	0,1440	$2,746 \cdot 10^{-2}$	100	0,00360	5

Пример решения (вариант 1):

Кристаллический КОН не является стандартным веществом, потому что при стоянии на воздухе быстро поглощает воду и углекислый газ. Для стандартизации раствора гидроксида калия из перечисленных веществ (Na_2CO_3 , $C_2H_4(COOH)_2$, HCl) используют янтарную кислоту $C_2H_4(COOH)_2$. В растворе протекает реакция:



Рассчитаем массу янтарной кислоты, необходимую для приготовления 50 мл раствора с концентрацией 0,05 моль/л:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}; \text{ отсюда } m = C \cdot V \cdot M = 0,05 \cdot 0,05 \cdot 118,09 = 0,2952 \text{ (г)}$$

При расчете объем был переведен в литры (50 мл = 0,05 л), итоговый результат должен содержать 4 значащие цифры.

Найдем нормальность приготовленного раствора кислоты. Для определения фактора эквивалентности янтарной кислоты, необходимо учесть, что из 6 атомов водорода только 2 могут вступать в ионообменные реакции ($HOOC-(CH_2)_2-COOH$). Рассчитаем фактор эквивалентности:

$$f_{эkv} = \frac{1}{(\text{число замещенных ионов водорода})} = \frac{1}{2}$$

$$C_H = \frac{n_{эkv}}{V(\text{л})} = \frac{m}{M_{эkv} \cdot V(\text{л})} = \frac{m}{M \cdot f_{эkv} \cdot V} = \frac{0,2952}{118,09 \cdot 1/2 \cdot 0,05} = 0,1000 \text{ (моль экв/л)}$$

Можно воспользоваться и следующей формулой:

$$C_H = \frac{C}{f_{эkv}} = \frac{0,05}{1/2} = 0,1000 \text{ (моль экв/л)}$$

Рассчитаем титр приготовленного раствора янтарной кислоты:

$$T = \frac{m}{V(\text{мл})} = \frac{0,2952}{50} = 5,904 \cdot 10^{-3} \text{ (г/мл) или } 5,904 \text{ (мг/л)}$$

При решении задач на разбавление раствора можно использовать закон разбавления. Произведение концентрации раствора на его объем (C_1V_1) равно количеству моль растворенного вещества и при разбавлении раствора число моль этого вещества (C_2V_2) не изменяется:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (14)$$

$$V_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2} = \frac{0,0125 \cdot 200}{0,05} = 50 \text{ (мл)}$$

Таким образом, для приготовления 200 мл 0,0125 М раствора потребуется 50 мл раствора с концентрацией 0,05 моль/л.

Задача 3

Навеска вещества S_1 (таблица 5) массой m_1 (г) растворена в мерной колбе объемом V_1 (мл). Аликвотные пробы по V_2 (мл) использованы для стандартизации раствора S_2 . Средний результат титрования V_3 (мл). Рассчитайте молярную и нормальную концентрации раствора S_2 .

Таблица 5 – Условие задачи 3

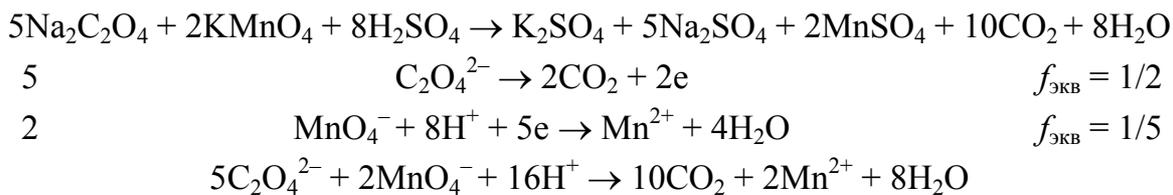
№	S_1	S_2	M, г/моль	m, г	V_1 , мл	V_2 , мл	V_3 , мл
1	$C_2H_4(COOH)_2$	KOH	118,089	1,0025	200	10	11,85
2	Na_2CO_3	HCl	105,989	1,0255	100	15	16,58
3	$Na_2C_2O_4$	KMnO ₄	133,999	1,0485	500	20	19,53
4	$K_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$	294,184	1,0715	1000	25	29,32
5	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	NaOH	126,066	1,0945	100	10	9,88
6	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	H_2SO_4	381,368	1,1175	50	15	14,53
7	$C_2H_4(COOH)_2$	KOH	118,089	1,1405	200	20	22,35
8	Na_2CO_3	HCl	105,989	1,1635	100	25	24,31
9	$Na_2C_2O_4$	KmnO ₄	133,999	1,1865	250	10	11,21
10	$K_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$	294,184	1,2095	500	15	15,23
11	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	NaOH	126,066	1,2325	100	20	23,21
12	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	H_2SO_4	381,368	1,2555	50	25	26,33
13	$C_2H_4(COOH)_2$	KOH	118,089	1,2785	200	10	10,65
14	Na_2CO_3	HCl	105,989	1,3015	100	15	12,32
15	$Na_2C_2O_4$	KmnO ₄	133,999	1,3245	500	20	21,02
16	$K_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$	294,184	1,3475	1000	25	26,32
17	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	NaOH	126,066	1,3705	100	10	11,25
18	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	H_2SO_4	381,368	1,3935	50	15	16,65
19	$C_2H_4(COOH)_2$	KOH	118,089	1,4165	250	20	21,45
20	Na_2CO_3	HCl	105,989	1,4395	200	25	26,64
21	$Na_2C_2O_4$	KmnO ₄	133,999	1,4625	500	10	13,56
22	$K_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$	294,184	1,4855	1000	15	14,59
23	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	NaOH	126,066	1,5085	200	20	24,59

Продолжение таблицы 5

№	S_1	S_2	M , г/моль	m , г	V_1 , мл	V_2 , мл	V_3 , мл
24	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	381,368	1,5315	50	25	28,96
25	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$	KOH	118,089	1,5545	250	10	12,35
26	Na_2CO_3	HCl	105,989	1,5775	200	15	13,25
27	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	KMnO_4	133,999	1,6005	500	20	18,65
28	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	294,184	1,6235	1000	25	23,36
29	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaOH	126,066	1,6465	200	10	9,45
30	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	381,368	1,6695	100	15	14,25
31	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$	KOH	118,089	1,6925	200	20	19,62
32	Na_2CO_3	HCl	105,989	1,7155	250	25	30,25
33	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	KMnO_4	133,999	1,7385	200	10	10,26
34	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	294,184	1,7615	1000	15	13,33
35	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaOH	126,066	1,7845	500	20	20,32
36	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	381,368	1,8075	100	25	27,23
37	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$	KOH	118,089	1,8305	200	10	10,64
38	Na_2CO_3	HCl	105,989	1,8535	250	15	18,95
39	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	KMnO_4	133,999	1,8765	500	20	19,65
40	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	294,184	1,8995	1000	25	24,35
41	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaOH	126,066	1,9225	250	10	11,01
42	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	381,368	1,9455	100	15	15,03
43	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$	KOH	118,089	1,9685	250	20	18,94
44	Na_2CO_3	HCl	105,989	1,9915	200	25	26,79
45	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	KMnO_4	133,999	2,0145	500	10	11,23
46	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	294,184	2,0375	1000	15	14,56
47	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaOH	126,066	2,0605	500	20	21,38
48	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	381,368	2,0835	100	25	26,13
49	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$	KOH	118,089	2,1065	250	10	10,19
50	Na_2CO_3	HCl	105,989	2,1295	200	15	15,26
51	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	KMnO_4	133,999	2,1525	500	20	21,37
52	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	294,184	2,1755	1000	25	25,61
53	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaOH	126,066	2,1985	500	10	13,20
54	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	381,368	2,2215	100	15	14,59
55	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$	KOH	118,089	2,2445	250	20	21,50
56	Na_2CO_3	HCl	105,989	2,2675	200	25	26,71
57	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	KMnO_4	133,999	2,2905	1000	10	12,20
58	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	294,184	2,3135	500	15	15,60
59	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaOH	126,066	2,3365	250	20	23,31
60	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	381,368	2,3595	100	25	26,20

Решение этой задачи рассмотрим на примере варианта 3. В этом варианте для стандартизации раствора перманганата калия KMnO_4 используется раствор оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Стандартизация – это определение точной концентрации рабочего раствора, в данном случае – раствора перманганата калия. При титровании в качестве титранта будет использоваться KMnO_4 , этим раствором заполняют бюретку. Оксалат

натрия – титруемое вещество, которое будет находиться в колбе для титрования. Уравнение протекающей в растворе реакции можно записать следующим образом:



Рассчитаем молярную концентрацию приготовленного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2):

$$C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1,0485}{133,999 \cdot 0,5} = 0,01565 \text{ (моль/л)}$$

Найдем нормальную концентрацию приготовленного раствора, в котором протекает окислительно-восстановительная реакция. Для определения фактора эквивалентности используют уравнение (12). Тогда для оксалата натрия, который отдает 2 электрона, фактор эквивалентности равен 1/2:

$$C_{\text{н}} = \frac{C}{f_{\text{эКВ}}} = \frac{0,0156}{1/2} = 0,03130 \text{ (моль экв/л)}$$

Для расчетов результатов титрования обычно используют закон эквивалентов. Пусть два вещества введены в реакцию в виде растворов, нормальные концентрации которых равны соответственно $C_{\text{н}1}$ и $C_{\text{н}2}$, и для реакции потребовались объемы растворов этих веществ соответственно V_1 и V_2 . По определению нормальной концентрации $C_{\text{н}}$ показывает количество эквивалентов вещества в 1 л раствора. Тогда количество эквивалентов первого реагента составит $C_{\text{н}1} \cdot V_1$, а количество эквивалентов второго $C_{\text{н}2} \cdot V_2$. По закону эквивалентов **вещества реагируют в количествах, пропорциональных их эквивалентам**, т. е. количества эквивалентов реагирующих веществ равны, следовательно:

$$\begin{aligned}
 n_{\text{эКВ}(1)} &= n_{\text{эКВ}(2)} \\
 C_{\text{н}1} \cdot V_1 &= C_{\text{н}2} \cdot V_2
 \end{aligned} \tag{15}$$

Запишем выражение закона эквивалентов для протекающей реакции:

$$C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4),$$

где $V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – объем аликвотной пробы (объем пипетки), а $V(\text{KMnO}_4)$ – средний объем, взятый по бюретке, который был израсходован на титровании. Таким образом:

$$C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4)} = \frac{20 \cdot 0,0313}{19,53} = 0,03210 \text{ (моль экв/л)}$$

Рассчитаем молярную концентрацию перманганата калия. Фактор эквивалентности KMnO_4 равен 1/5 (ион MnO_4^- принимает 5 электронов).

$$C = C_{\text{н}} \cdot f_{\text{эКВ}} = 0,0321 \cdot 1/5 = 0,00641 \text{ (моль/л)}$$

Таблица 6 – Ответы к задаче 3

№	C_1 , моль/л	C_{H_1} , моль экв/л	C_{H_2} , моль экв/л	C_2 , моль/л	№	C_1 , моль/л	C_{H_1} , моль экв/л	C_{H_2} , моль экв/л	C_2 , моль/л
1	0,04245	0,08489	0,07164	0,07164	7	0,04829	0,09658	0,08642	0,08642
2	0,09676	0,1935	0,1751	0,1751	8	0,1098	0,2196	0,2258	0,2258
3	0,01565	0,03130	0,03205	0,00641	9	0,03542	0,07084	0,0632	0,01264
4	0,00364	0,02185	0,01863	0,00932	10	0,00822	0,04934	0,04859	0,02430
5	0,08682	0,1736	0,1757	0,1757	11	0,09777	0,1955	0,1685	0,1685
6	0,05860	0,1172	0,1210	0,06050	12	0,0658	0,1317	0,1250	0,0625

Задача 4

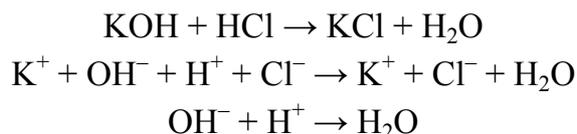
На титрование раствора, содержащего m_1 (г) технического гидроксида калия (таблица 7), не содержащего K_2CO_3 израсходовали V_1 (мл) раствора HCl с концентрацией C_1 (моль/л). Вычислите массовую долю (в процентах) KOH в образце.

Таблица 7 – Условие задачи 4

№	m_1 , г	V_1 , мл	C_1 , моль/л	№	m_1 , г	V_1 , мл	C_1 , моль/л
1	0,4492	12,45	0,06585	31	0,1799	19,05	0,08085
2	0,4272	12,67	0,06635	32	0,1789	19,27	0,08135
3	0,4083	12,89	0,06685	33	0,1780	19,49	0,08185
4	0,3919	13,11	0,06735	34	0,1772	19,71	0,08235
5	0,3776	13,33	0,06785	35	0,1764	19,93	0,08285
6	0,3649	13,55	0,06835	36	0,1757	20,15	0,08335
7	0,3537	13,77	0,06885	37	0,1750	20,37	0,08385
8	0,3436	13,99	0,06935	38	0,1744	20,59	0,08435
9	0,3347	14,21	0,06985	39	0,1738	20,81	0,08485
10	0,3266	14,43	0,07035	40	0,1732	21,03	0,08535
11	0,3193	14,65	0,07085	41	0,1727	21,25	0,08585
12	0,3126	14,87	0,07135	42	0,1723	21,47	0,08635
13	0,3066	15,09	0,07185	43	0,1719	21,69	0,08685
14	0,3011	15,31	0,07235	44	0,1715	21,91	0,08735
15	0,2961	15,53	0,07285	45	0,1711	22,13	0,08785
16	0,2914	15,75	0,07335	46	0,1708	22,35	0,08835
17	0,2872	15,97	0,07385	47	0,1705	22,57	0,08885
18	0,2833	16,19	0,07435	48	0,1702	22,79	0,08935
19	0,2797	16,41	0,07485	49	0,1700	23,01	0,08985
20	0,2764	16,63	0,07535	50	0,1698	23,23	0,09035
21	0,2733	16,85	0,07585	51	0,1696	23,45	0,09085
22	0,2704	17,07	0,07635	52	0,1694	23,67	0,09135
23	0,2678	17,29	0,07685	53	0,1693	23,89	0,09185
24	0,2653	17,51	0,07735	54	0,1692	24,11	0,09235
25	0,2630	17,73	0,07785	55	0,1691	24,33	0,09285
26	0,2609	17,95	0,07835	56	0,1690	24,55	0,09335
27	0,2590	18,17	0,07885	57	0,1668	24,77	0,09385
28	0,2571	18,39	0,07935	58	0,1648	24,99	0,09435
29	0,2554	18,61	0,07985	59	0,1628	25,21	0,09485
30	0,2538	18,83	0,08035	60	0,1610	25,43	0,09535

Пример решения задачи 4 (вариант 1).

Запишем уравнение протекающей реакции:



Согласно уравнению реакции, с 1 моль гидроксида калия реагирует 1 моль соляной кислоты. Найдем количество соляной кислоты, израсходованное на реакцию:

$$n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,06585 \cdot 0,01245 = 8,198 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}.$$

Соответственно такое же количество гидроксида калия вступило в реакцию ($n(\text{KOH}) = 8,198 \cdot 10^{-4}$ моль). Найдем массу гидроксида калия в растворе и его содержание в образце:

$$m(\text{KOH}) = n(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) = 8,198 \cdot 10^{-4} \cdot 56,106 = 0,04600 \text{ (г)}.$$

$$\omega = \frac{m(\text{KOH})}{m(\text{образца})} \cdot 100\% = \frac{0,04600}{0,4492} \cdot 100\% = 10,24\%$$

Эту задачу можно решить с использованием закона эквивалентов.

Нормальная концентрация соляной кислоты равна ее молярной концентрации, так как $f_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = 1$.

Запишем закон эквивалентов для данной реакции (15):

$$C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C_{\text{H}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) \text{ или } n_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH}), \text{ отсюда:}$$

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH}) = C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$\begin{aligned} m(\text{KOH}) &= n_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH}) = \\ &= C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{KOH}) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH}) = 0,06585 \cdot 0,01245 \cdot 56,106 \cdot 1 = 0,04600 \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Таблица 8 – Ответы к задаче 4

№	n (HCl), моль	m (KOH), г	ω, %	№	n (HCl), моль	m (KOH), г	ω, %
1	$8,198 \cdot 10^{-4}$	0,04600	10,24	7	$9,481 \cdot 10^{-4}$	0,05319	15,04
2	$8,407 \cdot 10^{-4}$	0,04717	11,04	8	$9,702 \cdot 10^{-4}$	0,05443	15,84
3	$8,617 \cdot 10^{-4}$	0,04835	11,84	9	$9,926 \cdot 10^{-4}$	0,05569	16,64
4	$8,830 \cdot 10^{-4}$	0,04954	12,64	10	$1,015 \cdot 10^{-3}$	0,05696	17,44
5	$9,044 \cdot 10^{-4}$	0,05074	13,44	11	$1,038 \cdot 10^{-3}$	0,05823	18,24
6	$9,261 \cdot 10^{-4}$	0,05196	14,24	12	$1,061 \cdot 10^{-3}$	0,05953	19,04

Равновесия в растворах электролитов

Расчет концентрации ионов водорода и pH в растворах сильных кислот и оснований

При растворении вещества в воде могут образовываться ионы. Частичный или полный распад вещества на ионы в результате взаимодействия с растворителем называют *электролитической диссоциацией*. Одной из основных характеристик электролитической диссоциации является степень диссоциации (α), которая равна отношению концентрации продиссоциировавших молекул к начальной концентрации растворенного вещества.

Степень диссоциации зависит от: природы растворителя; природы растворенного вещества; концентрации раствора (чем меньше концентрация раствора, тем больше степень диссоциации); температуры; наличия одноименного иона.

По степени диссоциации все электролиты делятся на сильные и слабые. Сильные электролиты в не слишком концентрированных растворах практически полностью диссоциируют на ионы. К сильным электролитам относятся:

- все растворимые в воде основания (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ra(OH)₂;
- сильные кислоты (HNO₃, H₂SO₄, HCl, HBr, HI, HClO₄ и некоторые другие);
- почти все растворимые в воде соли, в том числе и комплексные.

Задача 5

В мерную колбу объемом V_1 (мл) внесли V_2 (мл) раствора S_1 с концентрацией C_1 (моль/л) (таблица 9). Объем раствора довели до метки. Какова молярная и нормальная концентрации полученного раствора и его pH?

Таблица 9 – Условие задачи 5

№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	V_2 , мл	S_1	№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	V_2 , мл	S_1
1	500	0,1000	5	H ₂ SO ₄	31	500	0,4600	5	H ₂ SO ₄
2	50	0,1120	10	Ba(OH) ₂	32	50	0,4720	10	Ba(OH) ₂
3	100	0,1240	15	HNO ₃	33	100	0,4840	15	HNO ₃
4	200	0,1360	20	KOH	34	200	0,4960	20	KOH
5	250	0,1480	25	HCl	35	250	0,5080	25	HCl
6	500	0,1600	5	LiOH	36	500	0,5200	5	LiOH
7	50	0,1720	10	HBr	37	50	0,5320	10	HBr
8	100	0,1840	15	CsOH	38	100	0,5440	15	CsOH
9	200	0,1960	20	HI	39	200	0,5560	20	HI
10	250	0,2080	25	Ca(OH) ₂	40	250	0,5680	25	Ca(OH) ₂
11	500	0,2200	5	H ₂ SO ₄	41	500	0,5800	5	H ₂ SO ₄
12	50	0,2320	10	Ba(OH) ₂	42	50	0,5920	10	Ba(OH) ₂
13	100	0,2440	15	HNO ₃	43	100	0,6040	15	HNO ₃
14	200	0,2560	20	KOH	44	200	0,6160	20	KOH
15	250	0,2680	25	HCl	45	250	0,6280	25	HCl
16	500	0,2800	5	LiOH	46	500	0,640	5	LiOH
17	50	0,2920	10	HBr	47	50	0,6520	10	HBr

Продолжение таблицы 9

№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	V_2 , мл	S_1	№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	V_2 , мл	S_1
18	100	0,3040	15	CsOH	48	100	0,6640	15	CsOH
19	200	0,3160	20	HI	49	200	0,6760	20	HI
20	250	0,3280	25	Ca(OH) ₂	50	250	0,6880	25	Ca(OH) ₂
21	500	0,3400	5	H ₂ SO ₄	51	500	0,7000	5	H ₂ SO ₄
22	50	0,3520	10	Ba(OH) ₂	52	50	0,7120	10	Ba(OH) ₂
23	100	0,3640	15	HNO ₃	53	100	0,7240	15	HNO ₃
24	200	0,3760	20	KOH	54	200	0,7360	20	KOH
25	250	0,3880	25	HCl	55	250	0,7480	25	HCl
26	500	0,4000	5	LiOH	56	500	0,7600	5	LiOH
27	50	0,4120	10	HBr	57	50	0,7720	10	HBr
28	100	0,4240	15	CsOH	58	100	0,7840	15	CsOH
29	200	0,4360	20	HI	59	200	0,7960	20	HI
30	250	0,4480	25	Ca(OH) ₂	60	250	0,8080	25	Ca(OH) ₂

Разберем решение этой задачи на примере вариантов 1 и 2.

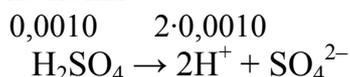
Рассчитаем концентрацию раствора серной кислоты C_2 (вариант 1), полученную при разбавлении раствора C_1 . Воспользуемся законом разбавления (14):

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} = \frac{5 \cdot 0,1000}{500} = 0,00100 \text{ (моль/л)}$$

Найдем нормальную концентрацию раствора (7):

$$C_{н} = \frac{C}{f_{экс}} = \frac{0,0010}{1/2} = 0,00200 \text{ (моль экв/л)}$$

Запишем уравнение диссоциации серной кислоты. Это сильный электролит, который нацело диссоциирует на ионы:



Если начальная концентрация H_2SO_4 равна 0,00100 моль/л, то, согласно уравнению реакции, концентрация образовавшихся ионов водорода в два раза больше и равна 0,00200 моль/л. Рассчитаем рН полученного раствора:

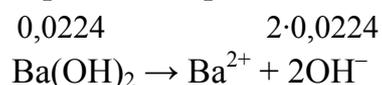
$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg 0,00200 = 2,6990 \text{ (pH} = 2,70)$$

Полученный результат можно округлить с точностью до $\pm 0,01$ рН, в соответствии с точностью обычного рН-метра.

Аналогично решаем эту задачу для второго варианта. Рассчитываем концентрацию раствора Ba(OH)_2 , полученного после разбавления раствора C_1 и его нормальность $C_{н}$:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} = \frac{10 \cdot 0,1120}{50} = 0,02240 \text{ моль / л; } C_{н} = \frac{C}{f_{экс}} = \frac{0,02240}{1/2} = 0,04480 \text{ моль экв / л}$$

Запишем диссоциацию гидроксида бария:



$$C(\text{OH}^-) = 0,04480 \text{ моль/л.}$$

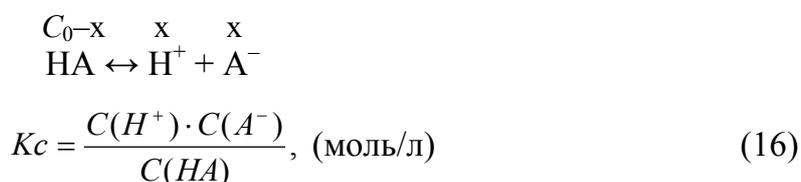
Рассчитаем рН раствора: $pOH = -\lg C(OH^-) = -\lg 0,04480 = 1,3487$;
 $pH = 14 - pOH = 14 - 1,3487 = 12,6513$ ($pH = 12,65$).

Таблица 10 – Ответы к задаче 5

№	C_2 , моль/л	C_H , моль экв/л	$C(H^+/OH^-)$	pH	№	C_2 , моль/л	C_H , моль экв/л	$C(H^+/OH^-)$	pH
1	0,00100	0,00200	0,00200	2,6990	7	0,03440	0,03440	0,03440	1,4634
2	0,02240	0,04480	0,04480	12,6513	8	0,02760	0,02760	0,02760	12,4409
3	0,01860	0,01860	0,01860	1,7305	9	0,01960	0,01960	0,01960	1,7077
4	0,01360	0,01360	0,01360	12,1335	10	0,02080	0,04160	0,04160	12,6191
5	0,01480	0,01480	0,01480	1,8297	11	0,00220	0,00440	0,00440	2,3565
6	0,00160	0,00160	0,00160	11,2041	12	0,04640	0,09280	0,09280	12,9675

Расчет концентрации ионов водорода и рН в растворах слабых кислот и оснований

Слабые электролиты диссоциируют не полностью, в их растворах кроме ионов присутствуют также и недиссоциированные молекулы, концентрации которых связаны **константой диссоциации**. Например, для слабой кислоты НА константа диссоциации может быть записана следующим образом:



Если начальную концентрацию кислоты принять равной C_0 , а концентрацию продиссоциировавшей кислоты считать равной x , тогда в результате протекания реакции диссоциации в растворе останется $(C_0 - x)$ моль/л молекул кислоты и образуется x моль/л ионов водорода ($C(H^+) = x$) и x моль/л анионов кислоты ($C(A^-) = x$). Эти концентрации для участников реакции называются равновесными. Для определения равновесных концентраций необходимо решить следующее квадратное уравнение:

$$K = \frac{C(H^+) \cdot C(A^-)}{C(HA)} = \frac{x \cdot x}{C_0 - x} = \frac{x^2}{C_0 - x}, \quad (17)$$

$$x^2 + K \cdot x - K \cdot C_0 = 0$$

$$x = -\frac{K}{2} + \sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2 + K \cdot C_0} \quad (18)$$

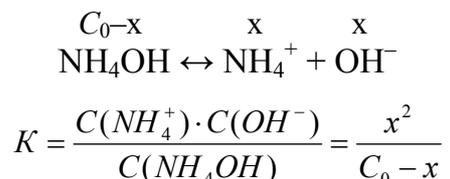
Степень диссоциации НА (α) равна:

$$\alpha = \frac{C_{\text{дисс.к-ты}}}{C_0} \cdot 100 = \frac{x}{C_0} \cdot 100 \quad (19)$$

Если степень диссоциации слабой кислоты мала (меньше 0,1 %), то $x \ll C_0$ и в знаменателе уравнения (17) можно пренебречь величиной x :

$$x = \sqrt{K \cdot C_0} \quad (20)$$

В случае, когда в растворе находится слабое основание, например гидроксид аммония NH_4OH , в растворе в равновесии будут находиться его молекулы ($C_0 - x$), гидроксид-ионы OH^- (x) и ионы аммония NH_4^+ (x). Диссоциацию этого вещества в водном растворе и соответствующую константу диссоциации можно представить следующим образом:



Решая это уравнение, можно найти x , который в этом случае будет равен концентрации ионов OH^- . Поэтому сначала будет получена величина pOH , а затем pH .

Задача 6

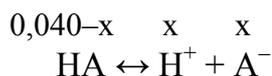
Рассчитайте pH и степень диссоциации слабой одноосновной кислоты, если ее константа диссоциации равна K , а концентрация раствора – C_0 (моль/л) (таблица 11).

Таблица 11 – Условие задачи 6

№	C , моль/л	K	№	C , моль/л	K	№	C , моль/л	K
1	0,040	$2,00 \cdot 10^{-5}$	21	0,080	$1,00 \cdot 10^{-4}$	41	0,120	$1,80 \cdot 10^{-4}$
2	0,042	$2,40 \cdot 10^{-5}$	22	0,082	$1,04 \cdot 10^{-4}$	42	0,122	$1,84 \cdot 10^{-4}$
3	0,044	$2,80 \cdot 10^{-5}$	23	0,084	$1,08 \cdot 10^{-4}$	43	0,124	$1,88 \cdot 10^{-4}$
4	0,046	$3,20 \cdot 10^{-5}$	24	0,086	$1,12 \cdot 10^{-4}$	44	0,126	$1,92 \cdot 10^{-4}$
5	0,048	$3,60 \cdot 10^{-5}$	25	0,088	$1,16 \cdot 10^{-4}$	45	0,128	$1,96 \cdot 10^{-4}$
6	0,050	$4,00 \cdot 10^{-5}$	26	0,090	$1,20 \cdot 10^{-4}$	46	0,130	$2,00 \cdot 10^{-4}$
7	0,052	$4,40 \cdot 10^{-5}$	27	0,092	$1,24 \cdot 10^{-4}$	47	0,132	$2,04 \cdot 10^{-4}$
8	0,054	$4,80 \cdot 10^{-5}$	28	0,094	$1,28 \cdot 10^{-4}$	48	0,134	$2,08 \cdot 10^{-4}$
9	0,056	$5,20 \cdot 10^{-5}$	29	0,096	$1,32 \cdot 10^{-4}$	49	0,136	$2,12 \cdot 10^{-4}$
10	0,058	$5,60 \cdot 10^{-5}$	30	0,098	$1,36 \cdot 10^{-4}$	50	0,138	$2,16 \cdot 10^{-4}$
11	0,060	$6,00 \cdot 10^{-5}$	31	0,100	$1,40 \cdot 10^{-4}$	51	0,140	$2,20 \cdot 10^{-4}$
12	0,062	$6,40 \cdot 10^{-5}$	32	0,102	$1,44 \cdot 10^{-4}$	52	0,142	$2,24 \cdot 10^{-4}$
13	0,064	$6,80 \cdot 10^{-5}$	33	0,104	$1,48 \cdot 10^{-4}$	53	0,144	$2,28 \cdot 10^{-4}$
14	0,066	$7,20 \cdot 10^{-5}$	34	0,106	$1,52 \cdot 10^{-4}$	54	0,146	$2,32 \cdot 10^{-4}$
15	0,068	$7,60 \cdot 10^{-5}$	35	0,108	$1,56 \cdot 10^{-4}$	55	0,148	$2,36 \cdot 10^{-4}$
16	0,070	$8,00 \cdot 10^{-5}$	36	0,110	$1,60 \cdot 10^{-4}$	56	0,150	$2,40 \cdot 10^{-4}$
17	0,072	$8,40 \cdot 10^{-5}$	37	0,112	$1,64 \cdot 10^{-4}$	57	0,152	$2,44 \cdot 10^{-4}$
18	0,074	$8,80 \cdot 10^{-5}$	38	0,114	$1,68 \cdot 10^{-4}$	58	0,154	$2,48 \cdot 10^{-4}$
19	0,076	$9,20 \cdot 10^{-5}$	39	0,116	$1,72 \cdot 10^{-4}$	59	0,156	$2,52 \cdot 10^{-4}$
20	0,078	$9,60 \cdot 10^{-5}$	40	0,118	$1,76 \cdot 10^{-4}$	60	0,158	$2,56 \cdot 10^{-4}$

Пример решения задачи 6 (вариант 1).

Запишем уравнение электролитической диссоциации слабой одноосновной кислоты НА:



$$K_c = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{A}^-)}{C(\text{НА})}, \text{ моль / л}$$

Пусть продиссоциировало x моль/л кислоты НА, тогда осталось в $(C_0 - x)$ или $(0,040 - x)$ и образовалось x моль/л ионов H^+ и x моль/л ионов A^- . Подставим эти обозначения в константу диссоциации кислоты:

$$K(\text{НА}) = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{A}^-)}{C(\text{НА})} = \frac{x^2}{0,04 - x}$$

Сначала проверим возможность упрощенного решения квадратного уравнения. Для этого решим это уравнение исходя из предположения, что $x \ll C_0$ (20), тогда:

$$x = \sqrt{K \cdot C_0} = \sqrt{2,00 \cdot 10^{-5} \cdot 0,04} = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ (моль / л)}$$

$$pH = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg 8,94 \cdot 10^{-4} = 3,0485; \quad \alpha = \frac{8,94 \cdot 10^{-4}}{0,04} \cdot 100\% = 2,24 \%$$

Степень диссоциации этой кислоты достаточно мала, однако значение 2,24 % превышает желаемую аналитическую точность определения 0,1 %. Поэтому этот расчет необходимо повторить с использованием точного уравнения (18):

$$x = -\frac{K}{2} + \sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2 + K \cdot C_0} = -\frac{2,00 \cdot 10^{-5}}{2} + \sqrt{\left(\frac{2,00 \cdot 10^{-5}}{2}\right)^2 + 2,00 \cdot 10^{-5} \cdot 0,04} = 8,84 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Рассчитаем pH раствора и степень диссоциации кислоты:

$$pH = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg 8,84 \cdot 10^{-4} = 3,0533. \quad \alpha = \frac{8,84 \cdot 10^{-4}}{0,04} \cdot 100\% = 2,21\%$$

Таблица 12 – Ответы к задаче 6

№	$x_{\text{прибл.}}$	$x_{\text{точно}}$	$\alpha_{\text{прибл.}}, \%$	$\alpha_{\text{точно}}, \%$	$pH_{\text{прибл.}}$	$pH_{\text{точно}}$
1	$8,94 \cdot 10^{-4}$	$8,84 \cdot 10^{-4}$	2,24	2,21	3,0485	3,0533
2	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$9,92 \cdot 10^{-4}$	2,39	2,36	2,9983	3,0035
3	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	2,52	2,49	2,9547	2,9602
4	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,60	2,9160	2,9218
5	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	2,74	2,70	2,8812	2,8872
6	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	2,83	2,79	2,8495	2,8556
7	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	2,91	2,87	2,8203	2,8266
8	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	2,98	2,94	2,7932	2,7997
9	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	3,05	3,00	2,7679	2,7745
10	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	3,11	3,06	2,7442	2,7509
11	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	3,16	3,11	2,7218	2,7287
12	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	3,21	3,16	2,7007	2,7077

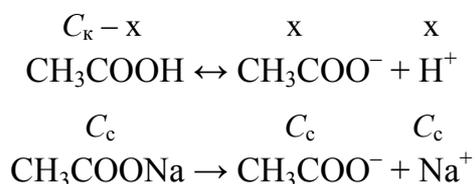
Расчет концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в буферных растворах

Буферными растворами называют такие растворы, рН которых остается приблизительно постоянным при добавлении небольших количеств сильной кислоты или щелочи. Буферными свойствами обладают растворы, образованные:

- слабой кислотой и ее солью;
- слабым основанием и его солью;
- средней и кислой солями;
- двумя кислыми солями.

Во всех этих случаях при добавлении сильной кислоты или щелочи происходит смещение равновесия диссоциации соответствующего слабого электролита (кислоты или основания), в результате чего рН раствора почти не изменяется.

Рассмотрим буферный раствор, образованный слабой уксусной кислотой и ее солью ацетатом натрия (ацетатный буферный раствор). Запишем реакции диссоциации этих веществ:



Обозначим начальную концентрацию кислоты C_k . Если продиссоциировало x моль/л кислоты, то осталось $(C_k - x)$ CH_3COOH и образовалось x моль/л CH_3COO^- и x моль/л H^+ . Если начальная концентрация соли C_c , то в результате ее полной диссоциации образуется столько же ионов CH_3COO^- и Na^+ . Запишем выражение константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{C(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{(x + C_c) \cdot x}{C_k - x} \quad (21)$$

Выразим x :

$$\begin{aligned} x^2 + (K + C_c) \cdot x - K \cdot C_k \\ x = -\frac{(K + C_c)}{2} + \sqrt{\left(\frac{K + C_c}{2}\right)^2 + K \cdot C_k} \end{aligned} \quad (22)$$

Обычно, $x \ll C_c$ и $x \ll C_k$, тогда $(x + C_c) \approx C_c$, а $(C_k - x) \approx C_k$. Тогда уравнение (22) примет следующий вид:

$$K = \frac{(x + C_c) \cdot x}{C_k - x} = \frac{C_c \cdot x}{C_k}; \quad x = K \cdot \frac{C_k}{C_c} \quad (23)$$

Задача 7

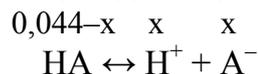
К V_1 (мл) C_1 молярного раствора одноосновной кислоты НА с константой диссоциации K добавили V_2 (мл) C_2 нормального раствора щелочи (таблица 13). Рассчитайте рН и степень диссоциации в исходном (1) и в полученном (2) растворах. Объясните изменение степени диссоциации кислоты.

Таблица 13 – Условие задачи 7

№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	K	V_2 , мл	C_{H_2} , моль экв/л	№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	K	V_2 , мл	C_{H_2} , моль экв/л
1	37	0,044	$2,00 \cdot 10^{-5}$	36	0,040	31	97	0,134	$2,60 \cdot 10^{-4}$	96	0,100
2	39	0,047	$2,80 \cdot 10^{-5}$	38	0,042	32	99	0,137	$2,68 \cdot 10^{-4}$	98	0,102
3	41	0,050	$3,60 \cdot 10^{-5}$	40	0,044	33	101	0,140	$2,76 \cdot 10^{-4}$	100	0,104
4	43	0,053	$4,40 \cdot 10^{-5}$	42	0,046	34	103	0,143	$2,84 \cdot 10^{-4}$	102	0,106
5	45	0,056	$5,20 \cdot 10^{-5}$	44	0,048	35	105	0,146	$2,92 \cdot 10^{-4}$	104	0,108
6	47	0,059	$6,00 \cdot 10^{-5}$	46	0,050	36	107	0,149	$3,00 \cdot 10^{-4}$	106	0,110
7	49	0,062	$6,80 \cdot 10^{-5}$	48	0,052	37	109	0,152	$3,08 \cdot 10^{-4}$	108	0,112
8	51	0,065	$7,60 \cdot 10^{-5}$	50	0,054	38	111	0,155	$3,16 \cdot 10^{-4}$	110	0,114
9	53	0,068	$8,40 \cdot 10^{-5}$	52	0,056	39	113	0,158	$3,24 \cdot 10^{-4}$	112	0,116
10	55	0,071	$9,20 \cdot 10^{-5}$	54	0,058	40	115	0,161	$3,32 \cdot 10^{-4}$	114	0,118
11	57	0,074	$1,00 \cdot 10^{-4}$	56	0,060	41	117	0,164	$3,40 \cdot 10^{-4}$	116	0,120
12	59	0,077	$1,08 \cdot 10^{-4}$	58	0,062	42	119	0,167	$3,48 \cdot 10^{-4}$	118	0,122
13	61	0,080	$1,16 \cdot 10^{-4}$	60	0,064	43	121	0,170	$3,56 \cdot 10^{-4}$	120	0,124
14	63	0,083	$1,24 \cdot 10^{-4}$	62	0,066	44	123	0,173	$3,64 \cdot 10^{-4}$	122	0,126
15	65	0,086	$1,32 \cdot 10^{-4}$	64	0,068	45	125	0,176	$3,72 \cdot 10^{-4}$	124	0,128
16	67	0,089	$1,40 \cdot 10^{-4}$	66	0,070	46	127	0,179	$3,80 \cdot 10^{-4}$	126	0,130
17	69	0,092	$1,48 \cdot 10^{-4}$	68	0,072	47	129	0,182	$3,88 \cdot 10^{-4}$	128	0,132
18	71	0,095	$1,56 \cdot 10^{-4}$	70	0,074	48	131	0,185	$3,96 \cdot 10^{-4}$	130	0,134
19	73	0,098	$1,64 \cdot 10^{-4}$	72	0,076	49	133	0,188	$4,04 \cdot 10^{-4}$	132	0,136
20	75	0,101	$1,72 \cdot 10^{-4}$	74	0,078	50	135	0,191	$4,12 \cdot 10^{-4}$	134	0,138
21	77	0,104	$1,80 \cdot 10^{-4}$	76	0,080	51	137	0,194	$4,20 \cdot 10^{-4}$	136	0,140
22	79	0,107	$1,88 \cdot 10^{-4}$	78	0,082	52	139	0,197	$4,28 \cdot 10^{-4}$	138	0,142
23	81	0,110	$1,96 \cdot 10^{-4}$	80	0,084	53	141	0,200	$4,36 \cdot 10^{-4}$	140	0,144
24	83	0,113	$2,04 \cdot 10^{-4}$	82	0,086	54	143	0,203	$4,44 \cdot 10^{-4}$	142	0,146
25	85	0,116	$2,12 \cdot 10^{-4}$	84	0,088	55	145	0,206	$4,52 \cdot 10^{-4}$	144	0,148
26	87	0,119	$2,20 \cdot 10^{-4}$	86	0,090	56	147	0,209	$4,60 \cdot 10^{-4}$	146	0,150
27	89	0,122	$2,28 \cdot 10^{-4}$	88	0,092	57	149	0,212	$4,68 \cdot 10^{-4}$	148	0,152
28	91	0,125	$2,36 \cdot 10^{-4}$	90	0,094	58	151	0,215	$4,76 \cdot 10^{-4}$	150	0,154
29	93	0,128	$2,44 \cdot 10^{-4}$	92	0,096	59	153	0,218	$4,84 \cdot 10^{-4}$	152	0,156
30	95	0,131	$2,52 \cdot 10^{-4}$	94	0,098	60	155	0,221	$4,92 \cdot 10^{-4}$	154	0,158

Разберем решение задачи на примере 1 варианта.

Рассчитаем pH и степень диссоциации в растворе чистой одноосновной кислоты (раствор 1). Запишем реакцию диссоциации кислоты:



$$K_c = \frac{C(H^+) \cdot C(A^-)}{C(HA)}, \text{ (моль/л).}$$

Пусть продиссоциировало x моль/л кислоты HA , тогда осталось в $(C_0 - x)$ или $(0,044 - x)$ и образовалось x моль/л ионов H^+ и x моль/л ионов A^- . Подставим эти обозначения в константу диссоциации кислоты:

$$K(HA) = \frac{C(H^+) \cdot C(A^-)}{C(HA)} = \frac{x^2}{0,044 - x}$$

Решим это уравнение исходя из предположения, что $x \ll C_0$ (20), тогда:

$$x = \sqrt{K \cdot C_0} = \sqrt{2,00 \cdot 10^{-5} \cdot 0,044} = 9,381 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

$$\alpha = \frac{9,381 \cdot 10^{-4}}{0,044} \cdot 100\% = 2,13 \%$$

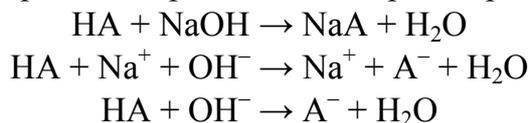
Степень диссоциации кислоты больше 0,1 %. Поэтому этот расчет необходимо повторить с использованием точного уравнения (18):

$$x = -\frac{K}{2} + \sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2 + K \cdot C_0} = -\frac{2,00 \cdot 10^{-5}}{2} + \sqrt{\left(\frac{2,00 \cdot 10^{-5}}{2}\right)^2 + 2,00 \cdot 10^{-5} \cdot 0,044} = 9,281 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Рассчитаем рН раствора и степень диссоциации кислоты:

$$pH_1 = -\lg C(H^+) = -\lg 9,281 \cdot 10^{-4} = 3,0324; \quad \alpha_1 = \frac{9,28 \cdot 10^{-4}}{0,044} \cdot 100\% = 2,11 \%$$

Запишем уравнение реакции протекающей в растворе 2:



Рассчитаем количества щелочи и кислоты, которые были взяты для реакции. Фактор эквивалентности NaOH равен 1, и его нормальная концентрация равна молярной концентрации:

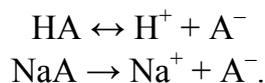
$$n(NaOH) = 0,04 \cdot 0,036 = 0,001400 \text{ (моль);}$$

$$n(HA) = 0,044 \cdot 0,037 = 0,001628 \text{ (моль).}$$

Кислота взята в избытке, который равен:

$$n(HA)_{изб} = 0,001628 - 0,001400 = 0,0001880 \text{ (моль).}$$

В результате реакции образовалась соль, количество которой будет равно количеству щелочи ($n(NaA) = n(NaOH) = 0,001400$ моль). В растворе протекают следующие реакции:



Рассчитаем концентрации веществ, находящихся в растворе. Общий объем раствора равен: $V_{общ} = 36 + 37 = 73$ мл или 0,073 л.

$$C(NaA) = \frac{n(NaA)}{V_{общ}} = \frac{0,001400}{0,073} = 0,01973 \text{ (моль / л)}$$

$$C(HA)_{изб} = \frac{n(HA)_{изб}}{V_{общ}} = \frac{0,0001880}{0,073} = 0,002575 \text{ (моль / л)}$$

Для расчета рН буферного раствора используем уравнение (23):

$$x = K \frac{C_{\kappa}}{C_c} = 2,00 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,002575}{0,01973} = 2,611 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

$$pH_2 = -\lg C(H^+) = -\lg 2,611 \cdot 10^{-6} = 5,5832$$

$$\alpha_2 = \frac{x}{C(HA)_{изб}} \cdot 100 = \frac{2,61 \cdot 10^{-6}}{0,00258} \cdot 100\% = 1,01 \cdot 10^{-1}\%$$

По сравнению с исходным раствором НА степень диссоциации значительно уменьшилась (с 2,11% до 0,101%), несмотря на то, что концентрация кислоты также уменьшается с 0,044 моль/л до 0,002575 моль/л (уменьшение концентрации, как известно, должно приводить к увеличению степени диссоциации). Это можно объяснить тем, что при добавлении щелочи в раствор кислоты образуется большой избыток ионов A^- , которые смещают равновесие диссоциации НА влево и уменьшают степень диссоциации.

Таблица 14 – Ответы к задаче 7

№	x	$\alpha_1, \%$	pH ₁	C(соли), моль/л	C _{изб} (к-ты), моль/л	C ₂ (H ⁺), моль/л	pH ₂	$\alpha_2, \%$
1	$9,281 \cdot 10^{-4}$	2,11	3,0278	0,01973	$2,575 \cdot 10^{-3}$	$2,611 \cdot 10^{-6}$	5,5832	$1,01 \cdot 10^{-1}$
2	$1,133 \cdot 10^{-3}$	2,41	2,9404	0,02073	$3,078 \cdot 10^{-3}$	$4,158 \cdot 10^{-6}$	5,3811	$1,35 \cdot 10^{-1}$
3	$1,324 \cdot 10^{-3}$	2,65	2,8724	0,02173	$3,580 \cdot 10^{-3}$	$5,932 \cdot 10^{-6}$	5,2268	$1,66 \cdot 10^{-1}$
4	$1,505 \cdot 10^{-3}$	2,84	2,8161	0,02273	$4,082 \cdot 10^{-3}$	$7,903 \cdot 10^{-6}$	5,1022	$1,94 \cdot 10^{-1}$
5	$1,681 \cdot 10^{-3}$	3,00	2,7679	0,02373	$4,584 \cdot 10^{-3}$	$1,004 \cdot 10^{-5}$	4,9980	$2,19 \cdot 10^{-1}$
6	$1,852 \cdot 10^{-3}$	3,14	2,7255	0,02473	$5,086 \cdot 10^{-3}$	$1,234 \cdot 10^{-5}$	4,9087	$2,43 \cdot 10^{-1}$
7	$2,020 \cdot 10^{-3}$	3,26	2,6875	0,02573	$5,588 \cdot 10^{-3}$	$1,477 \cdot 10^{-5}$	4,8307	$2,64 \cdot 10^{-1}$
8	$2,185 \cdot 10^{-3}$	3,36	2,6531	0,02673	$6,089 \cdot 10^{-3}$	$1,731 \cdot 10^{-5}$	4,7617	$2,84 \cdot 10^{-1}$
9	$2,348 \cdot 10^{-3}$	3,45	2,6216	0,02773	$6,590 \cdot 10^{-3}$	$1,996 \cdot 10^{-5}$	4,6998	$3,03 \cdot 10^{-1}$
10	$2,510 \cdot 10^{-3}$	3,54	2,5925	0,02873	$7,092 \cdot 10^{-3}$	$2,271 \cdot 10^{-5}$	4,6439	$3,20 \cdot 10^{-1}$
11	$2,671 \cdot 10^{-3}$	3,61	2,5654	0,02973	$7,593 \cdot 10^{-3}$	$2,554 \cdot 10^{-5}$	4,5929	$3,36 \cdot 10^{-1}$
12	$2,830 \cdot 10^{-3}$	3,68	2,5400	0,03074	$8,094 \cdot 10^{-3}$	$2,844 \cdot 10^{-5}$	4,5460	$3,51 \cdot 10^{-1}$

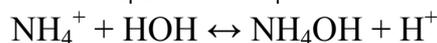
Расчет концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в растворах гидролизующихся солей

Большинство солей, растворимых в воде, являются сильными электролитами и в растворе полностью распадаются на ионы. Если в состав соли входят ионы, соответствующие образованию слабой кислоты или слабого основания, то эти ионы могут конкурировать с молекулами воды за обладание ионами H^+ и OH^- :



Такие реакции называются реакциями гидролиза ионов (по катиону (24) и по аниону (25)). Очевидно, что если в состав соли входят ионы, соответствующие образованию только сильной кислоты и основания, то эти ионы не гидролизуются. Например, не подвергаются гидролизу соли Na_2SO_4 , KCl , $Ba(NO_3)_2$ и т.д.

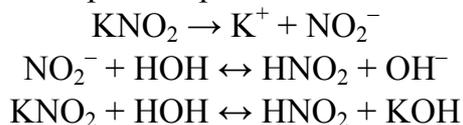
Хлорида аммония NH_4Cl содержит ион, соответствующий слабому основанию NH_4OH , поэтому гидролиз протекает по катиону:



Раствор хлорида аммония будет иметь $pH < 7$. Реакция гидролиза протекает обратимо и описывается константой гидролиза:

$$K_{гидр.} = \frac{C(NH_4OH) \cdot C(H^+)}{C(NH_4^+)}$$

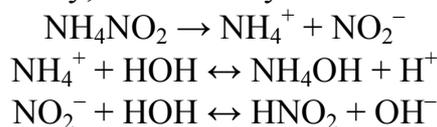
В состав нитрита калия входит ион NO_2^- , который соответствует слабой кислоте HNO_2 . В этом случае гидролиз протекает по аниону:



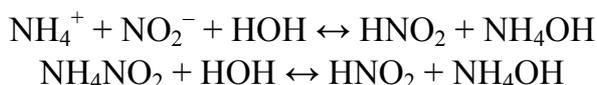
pH раствора нитрита калия больше 7. Константа гидролиза этой соли имеет следующий вид:

$$K_{гидр.} = \frac{C(HNO_2) \cdot C(OH^-)}{C(NO_2^-)}$$

Нитрит аммония образован и слабым основанием, и слабой кислотой, поэтому гидролиз будет идти и по катиону, и по аниону:



В данном случае степень гидролиза сильно возрастает, так как образующиеся ионы водорода и гидроксила связываются в воду, и равновесие реакции гидролиза смещается вправо:



Для определения pH раствора такой соли необходимо сравнить константы диссоциации обоих слабых электролитов: HNO_2 и NH_4OH . $K(HNO_2) = 4,3 \cdot 10^{-4}$, а $K(NH_4OH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Константа диссоциации гидроксида аммония меньше, чем константа диссоциации азотистой кислоты, поэтому ион аммония будет гидролизироваться в большей степени, и pH раствора будет меньше 7.

Задача 8

Навеску соли S_1 (молярная масса M г/моль) массой m (г), растворили в мерной колбе на V (мл) и разбавили водой до метки. Рассчитайте pH полученного раствора и степень гидролиза растворенной соли, если соответствующая константа диссоциации равна K (таблица 15).

Таблица 15 – Условие задачи 8

№	m , г	Соль S_1	M , г/моль	K	V , мл
1	0,79	Ацетат калия	98,143	$1,75 \cdot 10^{-5}$	100
2	0,86	Ортофосфат натрия (K_3)	163,941	$1,26 \cdot 10^{-12}$	200
3	0,93	Хлорид аммония	53,491	$1,77 \cdot 10^{-5}$	250
4	1,00	Карбонат натрия (K_2)	105,989	$4,69 \cdot 10^{-11}$	500
5	1,07	Нитрат аммония	80,043	$1,77 \cdot 10^{-5}$	1000
6	1,14	Формиат калия	84,116	$1,77 \cdot 10^{-4}$	100

Продолжение таблицы 15

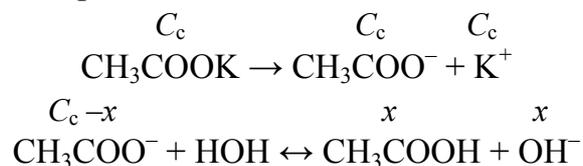
№	m, г	Соль S_1	M, г/моль	K	V , мл
7	1,21	Ацетат калия	98,143	$1,75 \cdot 10^{-5}$	200
8	1,28	Ортофосфат натрия (K_3)	163,941	$1,26 \cdot 10^{-12}$	250
9	1,35	Хлорид аммония	53,491	$1,77 \cdot 10^{-5}$	500
10	1,42	Карбонат натрия (K_2)	105,989	$4,69 \cdot 10^{-11}$	1000
11	1,49	Нитрат аммония	80,043	$1,77 \cdot 10^{-5}$	100
12	1,56	Формиат калия	84,116	$1,77 \cdot 10^{-4}$	200
13	1,63	Ацетат калия	98,143	$1,75 \cdot 10^{-5}$	250
14	1,70	Ортофосфат натрия (K_3)	163,941	$1,26 \cdot 10^{-12}$	500
15	1,77	Хлорид аммония	53,491	$1,77 \cdot 10^{-5}$	1000
16	1,84	Карбонат натрия (K_2)	105,989	$4,69 \cdot 10^{-11}$	100
17	1,91	Нитрат аммония	80,043	$1,77 \cdot 10^{-5}$	200
18	1,98	Формиат калия	84,116	$1,77 \cdot 10^{-4}$	250
19	2,05	Ацетат калия	98,143	$1,75 \cdot 10^{-5}$	500
20	2,12	Ортофосфат натрия (K_3)	163,941	$1,26 \cdot 10^{-12}$	1000
21	2,19	Хлорид аммония	53,491	$1,77 \cdot 10^{-5}$	100
22	2,26	Карбонат натрия (K_2)	105,989	$4,69 \cdot 10^{-11}$	200
23	2,33	Нитрат аммония	80,043	$1,77 \cdot 10^{-5}$	250
24	2,40	Формиат калия	84,116	$1,77 \cdot 10^{-4}$	500
25	2,47	Ацетат калия	98,143	$1,75 \cdot 10^{-5}$	1000
26	2,54	Ортофосфат натрия (K_3)	163,941	$1,26 \cdot 10^{-12}$	100
27	2,61	Хлорид аммония	53,491	$1,77 \cdot 10^{-5}$	200
28	2,68	Карбонат натрия (K_2)	105,989	$4,69 \cdot 10^{-11}$	250
29	2,75	Нитрат аммония	80,043	$1,77 \cdot 10^{-5}$	500
30	2,82	Формиат калия	84,116	$1,77 \cdot 10^{-4}$	1000
31	2,89	Ацетат калия	98,143	$1,75 \cdot 10^{-5}$	100
32	2,96	Ортофосфат натрия (K_3)	163,941	$1,26 \cdot 10^{-12}$	200
33	3,03	Хлорид аммония	53,491	$1,77 \cdot 10^{-5}$	250
34	3,10	Карбонат натрия (K_2)	105,989	$4,69 \cdot 10^{-11}$	500
35	3,17	Нитрат аммония	80,043	$1,77 \cdot 10^{-5}$	1000
36	3,24	Формиат калия	84,116	$1,77 \cdot 10^{-4}$	100
37	3,31	Ацетат калия	98,143	$1,75 \cdot 10^{-5}$	200
38	3,38	Ортофосфат натрия (K_3)	163,941	$1,26 \cdot 10^{-12}$	250
39	3,45	Хлорид аммония	53,491	$1,77 \cdot 10^{-5}$	500
40	3,52	Карбонат натрия (K_2)	105,989	$4,69 \cdot 10^{-11}$	1000
41	3,59	Нитрат аммония	80,043	$1,77 \cdot 10^{-5}$	100
42	0,79	Формиат калия	84,116	$1,77 \cdot 10^{-4}$	200
43	0,86	Ацетат калия	98,143	$1,75 \cdot 10^{-5}$	250
44	0,93	Ортофосфат натрия (K_3)	163,941	$1,26 \cdot 10^{-12}$	500
45	1,00	Хлорид аммония	53,491	$1,77 \cdot 10^{-5}$	1000
46	1,07	Карбонат натрия (K_2)	105,989	$4,69 \cdot 10^{-11}$	100
47	1,14	Нитрат аммония	80,043	$1,77 \cdot 10^{-5}$	200
48	1,21	Формиат калия	84,116	$1,77 \cdot 10^{-4}$	250
49	1,28	Ацетат калия	98,143	$1,75 \cdot 10^{-5}$	500
50	1,35	Ортофосфат натрия (K_3)	163,941	$1,26 \cdot 10^{-12}$	1000
51	1,42	Хлорид аммония	53,491	$1,77E-05$	100

Продолжение таблицы 15

№	m, г	Соль S_1	M, г/моль	K	V , мл
52	1,49	Карбонат натрия (K_2)	105,989	$4,69 \cdot 10^{-11}$	200
53	1,56	Нитрат аммония	80,043	$1,77 \cdot 10^{-5}$	250
54	1,63	Формиат калия	84,116	$1,77 \cdot 10^{-4}$	500
55	1,70	Ацетат калия	98,143	$1,75 \cdot 10^{-5}$	1000
56	1,77	Ортофосфат натрия (K_3)	163,941	$1,26 \cdot 10^{-12}$	100
57	1,84	Хлорид аммония	53,491	$1,77 \cdot 10^{-5}$	200
58	1,91	Карбонат натрия (K_2)	105,989	$4,69 \cdot 10^{-11}$	250
59	1,98	Нитрат аммония	80,043	$1,77 \cdot 10^{-5}$	500
60	2,05	Формиат калия	84,116	$1,77 \cdot 10^{-4}$	1000

Рассмотрим решение задачи на примере 1 варианта.

Запишем реакцию гидролиза ацетата калия:



Обозначим начальную концентрацию соли C_c . Поскольку это вещество сильный электролит, в результате его диссоциации образуется столько же ацетат-ионов ($C(\text{CH}_3\text{COO}^-) = C_c$). Реакция гидролиза протекает обратимо. Если в реакцию гидролиза вступает x моль/л ионов CH_3COO^- , то образуется x моль/л молекул уксусной кислоты и x моль/л ионов OH^- и остается $(C_c - x)$ моль/л ионов CH_3COO^- .

Запишем выражение константы гидролиза для этой соли:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C(\text{H}^+)}{C(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{x^2}{C_c - x} \quad (26)$$

Если константа гидролиза соли мала, то можно считать, что $x \ll C_c$. Тогда уравнение (26) примет вид:

$$x = \sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C_c} \quad (27)$$

Если константа гидролиза велика, то для нахождения x необходимо решить следующее уравнение:

$$\begin{array}{l} x^2 + K_{\text{гидр.}} \cdot x - K_{\text{гидр.}} \cdot C_c = 0 \\ x = -\frac{K_{\text{гидр.}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{гидр.}}}{2}\right)^2 + K_{\text{гидр.}} \cdot C_c} \end{array} \quad (28)$$

Рассчитаем концентрацию соли по формуле (2):

$$C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,79}{98,143 \cdot 0,1} = 0,08049 \text{ (моль/л)}$$

Найдем константу гидролиза:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

Константа гидролиза мала и для расчета концентрации ионов OH^- можно использовать уравнение (27):

$$C(OH^-) = x = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,0805} = 6,782 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

$$pOH = -\lg C(OH^-) = -\lg 6,78 \cdot 10^{-6} = 5,1687$$

$$pH = 14 - 5,1687 = 8,8313$$

Рассчитаем степень гидролиза:

$$\alpha = \frac{C_{\text{прог.}}}{C_c} \cdot 100 = \frac{x}{C_c} \cdot 100 = \frac{6,78 \cdot 10^{-6}}{0,0805} \cdot 100\% = 8,43 \cdot 10^{-3}\%$$

В варианте 2 константа диссоциации кислоты мала и соответственно константа гидролиза соли, образованной этой кислотой, будет велика, поэтому для расчета величины x необходимо использовать уравнение (28).

Ортофосфат калия образован так же, как и в предыдущем примере, сильным основанием и слабой кислотой и гидролизуеться по аниону; pH такого раствора будет больше 7. Рассчитаем константу гидролиза:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{1,26 \cdot 10^{-12}} = 7,94 \cdot 10^{-3}$$

Найдем концентрацию соли и концентрацию ионов OH^- в растворе:

$$C = \frac{0,86}{163,941 \cdot 0,2} = 0,02623 \text{ (моль/л)}$$

$$C(OH^-) = x = -\frac{7,94 \cdot 10^{-3}}{2} + \sqrt{\left(\frac{7,94 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^2 + 7,94 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02623} = 1,100 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

Рассчитаем pH раствора ортофосфата натрия:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg 1,100 \cdot 10^{-2} = 12,0412.$$

Степень гидролиза этой соли будет равна:

$$\alpha = \frac{1,100 \cdot 10^{-2}}{0,02623} \cdot 100\% = 41,92\%$$

Таблица 16 – Ответы к задаче 8

№	C_c , моль/л	$K_{\text{гидр.}}$	$C(H^+/OH^-)$, моль/л	pH	α , %
1	0,08049	$5,71 \cdot 10^{-10}$	$6,782 \cdot 10^{-6}$	8,8314	$8,43 \cdot 10^{-3}$
2	0,02623	$7,94 \cdot 10^{-3}$	$1,100 \cdot 10^{-2}$	12,1592	41,92
3	0,06954	$5,65 \cdot 10^{-10}$	$6,268 \cdot 10^{-6}$	5,2029	$9,01 \cdot 10^{-3}$
4	0,01887	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$1,902 \cdot 10^{-3}$	11,3023	10,10
5	0,01337	$5,65 \cdot 10^{-10}$	$2,748 \cdot 10^{-6}$	5,5610	$2,06 \cdot 10^{-2}$
6	0,1355	$5,65 \cdot 10^{-11}$	$2,767 \cdot 10^{-6}$	8,4420	$2,04 \cdot 10^{-3}$
7	0,06164	$5,71 \cdot 10^{-10}$	$5,935 \cdot 10^{-6}$	8,7734	$9,63 \cdot 10^{-3}$
8	0,03123	$7,94 \cdot 10^{-3}$	$1,227 \cdot 10^{-2}$	12,1971	39,30
9	0,05048	$5,65 \cdot 10^{-10}$	$5,340 \cdot 10^{-6}$	5,2724	$1,06 \cdot 10^{-2}$
10	0,01340	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$1,587 \cdot 10^{-3}$	11,2279	11,80
11	0,1862	$5,65 \cdot 10^{-10}$	$1,025 \cdot 10^{-5}$	4,9891	$5,51 \cdot 10^{-3}$
12	0,08049	$5,65 \cdot 10^{-11}$	$2,289 \cdot 10^{-6}$	8,3596	$2,47 \cdot 10^{-3}$

Задача 9

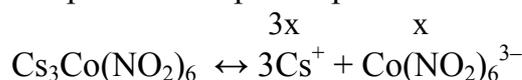
Рассчитайте растворимость соли S_1 (моль/л и г/100 г раствора, $\rho = 1$ г/мл) в чистой воде и в C_1 молярном растворе соли S_2 . Произведение растворимости S_1 равно ПР. Можно ли использовать это вещество в гравиметрическом методе анализа?

Таблица 17 – Условие задачи 9

№	S_1	S_2	C_1 , моль/л	ПР	№	S_1	S_2	C_1 , моль/л	ПР
1	Cs ₂ PtCl ₆	CsNO ₃	0,040	3·10 ⁻⁸	31	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ CrO ₄	0,032	1·10 ⁻¹⁰
2	CsCo(NO ₂) ₆	CsCl	0,005	6·10 ⁻¹⁶	32	Ag ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,005	1·10 ⁻²⁰
3	CsClO ₄	CsNO ₃	0,014	4·10 ⁻³	33	Ag ₃ WO ₄	K ₃ WO ₄	0,017	5·10 ⁻¹²
4	Rb ₂ PtCl ₆	RbNO ₃	0,032	9·10 ⁻⁸	34	Cs ₂ PtCl ₆	CsNO ₃	0,070	3·10 ⁻⁸
5	RbCo(NO ₂) ₆	RbCl	0,013	1·10 ⁻¹⁵	35	CsCo(NO ₂) ₆	CsCl	0,011	6·10 ⁻¹⁶
6	Li ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,300	3·10 ⁻⁹	36	CsClO ₄	CsNO ₃	0,080	4·10 ⁻³
7	LiF	KF	0,610	2·10 ⁻³	37	Rb ₂ PtCl ₆	RbNO ₃	0,050	9·10 ⁻⁸
8	Ag ₂ CrO ₄	Na ₂ CrO ₄	0,039	1·10 ⁻¹²	38	RbCo(NO ₂) ₆	RbCl	0,019	1·10 ⁻¹⁵
9	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ CrO ₄	0,025	1·10 ⁻¹⁰	39	Li ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,220	3·10 ⁻⁹
10	Ag ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,004	1·10 ⁻²⁰	40	LiF	KF	0,470	2·10 ⁻³
11	Ag ₃ WO ₄	K ₃ WO ₄	0,011	5·10 ⁻¹²	41	Ag ₂ CrO ₄	Na ₂ CrO ₄	0,011	1·10 ⁻¹²
12	Cs ₂ PtCl ₆	CsNO ₃	0,050	3·10 ⁻⁸	42	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ CrO ₄	0,060	1·10 ⁻¹⁰
13	CsCo(NO ₂) ₆	CsCl	0,007	6·10 ⁻¹⁶	43	Ag ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,002	1·10 ⁻²⁰
14	CsClO ₄	CsNO ₃	0,260	4·10 ⁻³	44	Ag ₃ WO ₄	K ₃ WO ₄	0,020	5·10 ⁻¹²
15	Rb ₂ PtCl ₆	RbNO ₃	0,038	9·10 ⁻⁸	45	Cs ₂ PtCl ₆	CsNO ₃	0,080	3·10 ⁻⁸
16	RbCo(NO ₂) ₆	RbCl	0,015	1·10 ⁻¹⁵	46	CsCo(NO ₂) ₆	CsCl	0,013	6·10 ⁻¹⁶
17	Li ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,018	3·10 ⁻⁹	47	CsClO ₄	CsNO ₃	0,200	4·10 ⁻³
18	LiF	KF	0,400	2·10 ⁻³	48	Rb ₂ PtCl ₆	RbNO ₃	0,056	9·10 ⁻⁸
19	Ag ₂ CrO ₄	Na ₂ CrO ₄	0,043	1·10 ⁻¹²	49	RbCo(NO ₂) ₆	RbCl	0,021	1·10 ⁻¹⁵
20	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ CrO ₄	0,053	1·10 ⁻¹⁰	50	Li ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,100	3·10 ⁻⁹
21	Ag ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,008	1·10 ⁻²⁰	51	LiF	KF	0,260	2·10 ⁻³
22	Ag ₃ WO ₄	K ₃ WO ₄	0,014	5·10 ⁻¹²	52	Ag ₂ CrO ₄	Na ₂ CrO ₄	0,015	1·10 ⁻¹²
23	Cs ₂ PtCl ₆	CsNO ₃	0,060	3·10 ⁻⁸	53	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ CrO ₄	0,039	1·10 ⁻¹⁰
24	CsCo(NO ₂) ₆	CsCl	0,009	6·10 ⁻¹⁶	54	Ag ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,006	1·10 ⁻²⁰
25	CsClO ₄	CsNO ₃	0,170	4·10 ⁻³	55	Ag ₃ WO ₄	K ₃ WO ₄	0,023	5·10 ⁻¹²
26	Rb ₂ PtCl ₆	RbNO ₃	0,044	9·10 ⁻⁸	56	Cs ₂ PtCl ₆	CsNO ₃	0,090	3·10 ⁻⁸
27	RbCo(NO ₂) ₆	RbCl	0,017	1·10 ⁻¹⁵	57	CsCo(NO ₂) ₆	CsCl	0,015	6·10 ⁻¹⁶
28	Li ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,340	3·10 ⁻⁹	58	CsClO ₄	CsNO ₃	0,110	4·10 ⁻³
29	LiF	KF	0,190	2·10 ⁻³	59	Rb ₂ PtCl ₆	RbNO ₃	0,062	9·10 ⁻⁸
30	Ag ₂ CrO ₄	Na ₂ CrO ₄	0,047	1·10 ⁻¹²	60	RbCo(NO ₂) ₆	RbCl	0,023	1·10 ⁻¹⁵

Пример решения задачи 9 (вариант 2).

Запишем уравнение растворения малорастворимой соли:



Произведение растворимости для этого процесса имеет следующий вид:

$$\text{ПР} = [\text{Cs}^+]^3 \cdot [\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}]$$

Пусть растворилось соли x моль/л, тогда образовалось $3x$ моль/л Cs^+ и x моль/л $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$. Подставим эти обозначения в произведение растворимости:

$$ПР = (3x)^3 \cdot x = 27x^4 = 6 \cdot 10^{-16}.$$

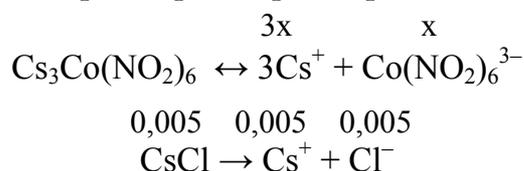
$$x = \sqrt[4]{\frac{6 \cdot 10^{-16}}{27}} = 6,87 \cdot 10^{-5}.$$

Растворимость соли $Cs_3Co(NO_2)_6$ равна $6,87 \cdot 10^{-5}$ (моль/л).

$M(Cs_3Co(NO_2)_6) = 733,678$ г/моль. Это соответствует:

$$6,87 \cdot 10^{-5} \cdot 733,678/10 = 5,04 \cdot 10^{-3} \text{ (г/100г раствора).}$$

При добавлении 0,005 молярного раствора хлорида цезия получаем:



Общая концентрация ионов Cs^+ в растворе будет равна $(0,005 + 3x)$, так как x мал, будем считать, что выражение $(0,005 + 3x) = 0,005$. Выражение произведения растворимости примет вид:

$$ПР = 0,005^3 \cdot x = 1,25 \cdot 10^{-7} \cdot x = 6 \cdot 10^{-16}, \text{ отсюда } x = 4,80 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л).}$$

Это соответствует $4,80 \cdot 10^{-9} \cdot 733,678/10 = 3,52 \cdot 10^{-7}$ (г/100г раствора).

Проанализируем возможность использования этого вещества в качестве весовой формы в гравиметрическом анализе. Масса вещества, оставшаяся в растворе не должна превышать погрешность взвешивания, т.е. быть меньше, чем $2 \cdot 10^{-3}$ г. Растворимость соли в чистой воде равна $5,04 \cdot 10^{-3}$ г/100 г раствора. Соответственно при осаждении соли в 100 г раствора останется $5,04 \cdot 10^{-3}$ г вещества, что превышает допустимый предел. Однако при добавлении хорошо растворимой соли, содержащей одноименный ион (избыток осадителя), наблюдается значительное уменьшение растворимости, и потери вещества составят лишь $3,52 \cdot 10^{-7}$ г, что значительно превышает точность гравиметрического анализа.

Таблица 18 – Ответы к задаче 9

№	S_1	M, г/моль	В чистой воде		В растворе соли S_2	
			P, моль/л	P, г/100 г	P, моль/л	P, г/100 г
1	Cs_2PtCl_6	673,608	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$
2	$CsCo(NO_2)_6$	733,678	$6,87 \cdot 10^{-5}$	$5,04 \cdot 10^{-3}$	$4,80 \cdot 10^{-9}$	$3,52 \cdot 10^{-7}$
3	$CsClO_4$	232,354	$6,32 \cdot 10^{-2}$	1,47	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$6,64 \cdot 10^{-1}$
4	Rb_2PtCl_6	578,734	$2,82 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-1}$	$8,79 \cdot 10^{-5}$	$5,09 \cdot 10^{-3}$
5	$RbCo(NO_2)_6$	591,367	$7,80 \cdot 10^{-5}$	$4,61 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-10}$	$2,69 \cdot 10^{-8}$
6	Li_3PO_4	115,793	$3,25 \cdot 10^{-3}$	$3,76 \cdot 10^{-2}$	$7,18 \cdot 10^{-4}$	$8,32 \cdot 10^{-3}$
7	LiF	25,939	$4,47 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$	$8,50 \cdot 10^{-3}$
8	Ag_2CrO_4	331,728	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-6}$	$8,40 \cdot 10^{-5}$
9	$Ag_2Cr_2O_7$	431,721	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$
10	Ag_3PO_4	418,574	$4,39 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$4,52 \cdot 10^{-7}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$
11	Ag_3WO_4	463,582	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$4,99 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$4,94 \cdot 10^{-4}$
12	Cs_2PtCl_6	673,608	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$8,08 \cdot 10^{-4}$
13	$CsCo(NO_2)_6$	733,678	$6,87 \cdot 10^{-5}$	$5,04 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-9}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$
14	$CsClO_4$	232,354	$6,32 \cdot 10^{-2}$	1,47	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$3,57 \cdot 10^{-1}$
15	Rb_2PtCl_6	578,734	$2,82 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-1}$	$6,23 \cdot 10^{-5}$	$3,61 \cdot 10^{-3}$

Физико-химические методы анализа

Физико-химические методы анализа основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. Например, в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др. В классических методах анализа в качестве такого сигнала используется или масса вещества (гравиметрический анализ), или объем израсходованного на анализ реактива (титриметрические методы).

В лабораторном практикуме изучаются две большие группы физико-химических методов: оптические (фотометрия, нефелометрия и рефрактометрия) и электрохимические (прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование).

Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрической проводимости, потенциалов, силы тока и других величин характеризующих взаимодействие анализируемого вещества с электрическим током. Электрохимические методы делятся на три группы.

1. Методы, основанные на электродных реакциях, протекающих в отсутствие электрического тока – потенциометрия.

2. Методы, основанные на электродных реакциях, протекающих под действием электрического тока, – вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия.

3. Методы, основанные на измерениях без протекания электродных реакций, – кондуктометрия.

Потенциометрия – это электрохимический метод исследования и анализа веществ, основанный на зависимости равновесного электродного потенциала E от термодинамической активности a компонентов электрохимической реакции.

Эта зависимость описывается уравнением Нернста. Для окислительно-восстановительной реакции, записанной в общем виде, оно имеет вид:



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots}{a_M^m \cdot a_P^p \cdot \dots} \quad (29)$$

где E^0 – стандартный потенциал, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, n – число электронов, участвующих в реакции, a, b, \dots, m, p, \dots – стехиометрические коэффициенты компонентов реакции А, В, ..., М, Р (которыми могут быть ионы и молекулы в жидкой, твердой или газовой фазе).

При стандартной температуре (298,15 К) отношение RT/F с учетом перевода натурального логарифма в десятичный (коэффициент 2,3026) равно 0,059. Поскольку измерения обычно проводятся в разбавленных растворах, активность можно заменить молярной концентрацией. В таком случае уравнение Нернста примет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_A^a \cdot C_B^b \cdot \dots}{C_M^m \cdot C_P^p \cdot \dots} \quad (30)$$

Абсолютная величина электродного потенциала не может быть определена, может быть измерена лишь разность потенциалов двух электродов. Два электрода, опущенных в один и тот же или разные растворы образуют гальванический элемент. Разность равновесных электродных потенциалов называется электродвижущей силой гальванического элемента (ЭДС). Для аналитических целей один из электродов, образующих гальванический элемент, должен иметь постоянное значение электродного потенциала, не зависящее от концентрации анализируемого иона. Такой электрод называется электродом сравнения (стандартный водородный электрод, хлорсеребряный, каломельный электроды). Электродный потенциал второго электрода соответственно зависит от концентрации анализируемого иона. Этот электрод называется индикаторным электродом. Примером индикаторных электродов могут быть: водородный, стеклянный, хингидронный электроды (используются для определения концентрации ионов водорода); платиновый электрод (используется при протекании в растворе окислительно-восстановительной реакции); различные ионоселективные электроды.

Среди методов потенциометрических измерений различают потенциометрию и потенциометрическое титрование.

Прямая потенциометрия применяется для непосредственного определения активности (концентрации) ионов по значению электродного потенциала соответствующего индикаторного электрода. Часто в качестве индикаторного электрода применяют ионоселективные электроды. При использовании ионоселективных электродов активности (концентрации) ионов определяют, как правило, с помощью градуировочного графика.

При проведении **потенциометрического титрования** регистрируют изменение потенциала индикаторного электрода в процессе титрования исследуемого раствора стандартным раствором реагента в зависимости от объема последнего. По полученным результатам строят графики зависимости, чаще всего – интегральный – зависимость E (pH) от V титранта, и дифференциальный – зависимость $\Delta E/\Delta V$ ($\Delta \text{pH}/\Delta V$) от V титранта. Пример кривых окислительно-восстановительного титрования показаны на рисунках 1 и 2.

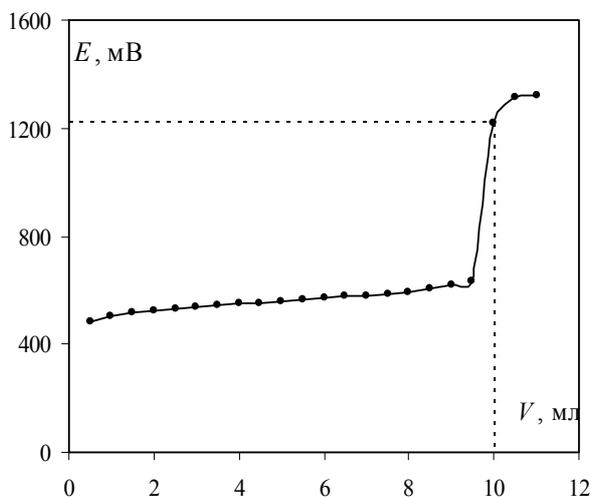


Рисунок 1 – Интегральная зависимость

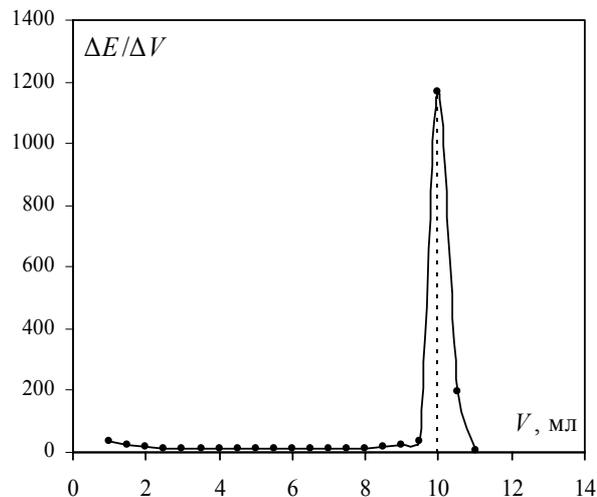


Рисунок 2 – Дифференциальная зависимость

Задача 10

Смешали V_1 (мл) C_1 М и V_2 (мл) C_{H_2} растворов соли S (таблица 19). Считая коэффициент активности ионов равным 1, вычислите потенциал указанного электрода в полученном растворе.

Таблица 19 – Условие задачи 10

№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	V_2 , мл	C_{H_2} , моль·экв/л	S	Электрод
1	39	$1,30 \cdot 10^{-4}$	177	$0,84 \cdot 10^{-4}$	CdSO ₄	Cd
2	41	$1,43 \cdot 10^{-4}$	178	$1,00 \cdot 10^{-4}$	FeCl ₂	Fe
3	43	$1,56 \cdot 10^{-4}$	179	$1,16 \cdot 10^{-4}$	CoSO ₄	Co
4	45	$1,69 \cdot 10^{-4}$	180	$1,32 \cdot 10^{-4}$	NiCl ₂	Ni
5	47	$1,82 \cdot 10^{-4}$	181	$1,48 \cdot 10^{-4}$	CuSO ₄	Cu
6	49	$1,95 \cdot 10^{-4}$	182	$1,64 \cdot 10^{-4}$	ZnCl ₂	Zn
7	51	$2,08 \cdot 10^{-4}$	183	$1,80 \cdot 10^{-4}$	CdSO ₄	Cd
8	53	$2,21 \cdot 10^{-4}$	184	$1,96 \cdot 10^{-4}$	FeCl ₂	Fe
9	55	$2,34 \cdot 10^{-4}$	185	$2,12 \cdot 10^{-4}$	CoSO ₄	Co
10	59	$2,47 \cdot 10^{-4}$	186	$2,28 \cdot 10^{-4}$	NiCl ₂	Ni
11	61	$2,60 \cdot 10^{-4}$	187	$2,44 \cdot 10^{-4}$	CuSO ₄	Cu
12	63	$2,73 \cdot 10^{-4}$	188	$2,60 \cdot 10^{-4}$	ZnCl ₂	Zn
13	65	$2,86 \cdot 10^{-4}$	189	$2,76 \cdot 10^{-4}$	CdSO ₄	Cd
14	67	$2,99 \cdot 10^{-4}$	190	$2,92 \cdot 10^{-4}$	FeCl ₂	Fe
15	69	$3,12 \cdot 10^{-4}$	191	$3,08 \cdot 10^{-4}$	CoSO ₄	Co
16	71	$3,25 \cdot 10^{-4}$	192	$3,24 \cdot 10^{-4}$	NiCl ₂	Ni
17	73	$3,38 \cdot 10^{-4}$	193	$3,40 \cdot 10^{-4}$	CuSO ₄	Cu
18	75	$3,51 \cdot 10^{-4}$	194	$3,56 \cdot 10^{-4}$	ZnCl ₂	Zn
19	77	$3,64 \cdot 10^{-4}$	195	$3,72 \cdot 10^{-4}$	CdSO ₄	Cd
20	79	$3,77 \cdot 10^{-4}$	196	$3,88 \cdot 10^{-4}$	FeCl ₂	Fe
21	81	$3,90 \cdot 10^{-4}$	197	$4,04 \cdot 10^{-4}$	CoSO ₄	Co
22	83	$4,03 \cdot 10^{-4}$	198	$4,20 \cdot 10^{-4}$	NiCl ₂	Ni
23	85	$4,16 \cdot 10^{-4}$	199	$4,36 \cdot 10^{-4}$	CuSO ₄	Cu
24	87	$4,29 \cdot 10^{-4}$	200	$4,52 \cdot 10^{-4}$	ZnCl ₂	Zn
25	89	$4,42 \cdot 10^{-4}$	201	$4,68 \cdot 10^{-4}$	CdSO ₄	Cd
26	91	$4,55 \cdot 10^{-4}$	202	$4,84 \cdot 10^{-4}$	FeCl ₂	Fe
27	93	$4,68 \cdot 10^{-4}$	203	$5,00 \cdot 10^{-4}$	CoSO ₄	Co
28	95	$4,81 \cdot 10^{-4}$	204	$5,16 \cdot 10^{-4}$	NiCl ₂	Ni
29	97	$4,94 \cdot 10^{-4}$	205	$5,32 \cdot 10^{-4}$	CuSO ₄	Cu
30	99	$5,07 \cdot 10^{-4}$	206	$5,48 \cdot 10^{-4}$	ZnCl ₂	Zn
31	101	$5,20 \cdot 10^{-4}$	207	$5,64 \cdot 10^{-4}$	CdSO ₄	Cd
32	103	$5,33 \cdot 10^{-4}$	208	$5,80 \cdot 10^{-4}$	FeCl ₂	Fe
33	105	$5,46 \cdot 10^{-4}$	209	$5,96 \cdot 10^{-4}$	CoSO ₄	Co
34	107	$5,59 \cdot 10^{-4}$	210	$6,12 \cdot 10^{-4}$	NiCl ₂	Ni
35	109	$5,72 \cdot 10^{-4}$	211	$6,28 \cdot 10^{-4}$	CuSO ₄	Cu
36	111	$5,85 \cdot 10^{-4}$	212	$6,44 \cdot 10^{-4}$	ZnCl ₂	Zn
37	113	$5,98 \cdot 10^{-4}$	213	$6,60 \cdot 10^{-4}$	CdSO ₄	Cd
38	115	$6,11 \cdot 10^{-4}$	214	$6,76 \cdot 10^{-4}$	FeCl ₂	Fe
39	117	$6,24 \cdot 10^{-4}$	215	$6,92 \cdot 10^{-4}$	CoSO ₄	Co
40	119	$6,37 \cdot 10^{-4}$	216	$7,08 \cdot 10^{-4}$	NiCl ₂	Ni

Продолжение таблицы 19

№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	V_2 , мл	C_{H_2} , моль·экв/л	S	Электрод
41	121	$6,50 \cdot 10^{-4}$	217	$7,24 \cdot 10^{-4}$	$CuSO_4$	Cu
42	123	$6,63 \cdot 10^{-4}$	218	$7,40 \cdot 10^{-4}$	$ZnCl_2$	Zn
43	125	$6,76 \cdot 10^{-4}$	219	$7,56 \cdot 10^{-4}$	$CdSO_4$	Cd
44	127	$6,89 \cdot 10^{-4}$	220	$7,72 \cdot 10^{-4}$	$FeCl_2$	Fe
45	129	$7,02 \cdot 10^{-4}$	221	$7,88 \cdot 10^{-4}$	$CoSO_4$	Co
46	131	$7,15 \cdot 10^{-4}$	222	$8,04 \cdot 10^{-4}$	$NiCl_2$	Ni
47	133	$7,28 \cdot 10^{-4}$	223	$8,20 \cdot 10^{-4}$	$CuSO_4$	Cu
48	135	$7,41 \cdot 10^{-4}$	224	$8,36 \cdot 10^{-4}$	$ZnCl_2$	Zn
49	137	$7,54 \cdot 10^{-4}$	225	$8,52 \cdot 10^{-4}$	$CdSO_4$	Cd
50	139	$7,67 \cdot 10^{-4}$	226	$8,68 \cdot 10^{-4}$	$FeCl_2$	Fe
51	141	$7,80 \cdot 10^{-4}$	227	$8,84 \cdot 10^{-4}$	$CoSO_4$	Co
52	143	$7,93 \cdot 10^{-4}$	228	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$NiCl_2$	Ni
53	145	$8,06 \cdot 10^{-4}$	229	$9,16 \cdot 10^{-4}$	$CuSO_4$	Cu
54	147	$8,19 \cdot 10^{-4}$	230	$9,32 \cdot 10^{-4}$	$ZnCl_2$	Zn
55	149	$8,32 \cdot 10^{-4}$	231	$9,48 \cdot 10^{-4}$	$CdSO_4$	Cd
56	151	$8,45 \cdot 10^{-4}$	232	$9,64 \cdot 10^{-4}$	$FeCl_2$	Fe
57	153	$8,58 \cdot 10^{-4}$	233	$9,80 \cdot 10^{-4}$	$CoSO_4$	Co
58	155	$8,71 \cdot 10^{-4}$	234	$9,96 \cdot 10^{-4}$	$NiCl_2$	Ni
59	157	$8,84 \cdot 10^{-4}$	235	$10,12 \cdot 10^{-4}$	$CuSO_4$	Cu
60	159	$8,97 \cdot 10^{-4}$	236	$10,28 \cdot 10^{-4}$	$ZnCl_2$	Zn

Таблица 20 – Электродные потенциалы [9]

Металл	E° , В	Металл	E° , В	Металл	E° , В
Cd	-0,403	Co	-0,277	Cu	0,337
Fe	-0,440	Ni	-0,250	Zn	-0,763

Таблица 21 – Ответы к задаче 10

№	C_2 , моль/л	Собщ., моль/л	E , В	№	C_2 , моль/л	Собщ., моль/л	E , В
1	$4,20 \cdot 10^{-5}$	$5,789 \cdot 10^{-5}$	-0,528	7	$9,00 \cdot 10^{-5}$	$1,157 \cdot 10^{-4}$	-0,519
2	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$6,741 \cdot 10^{-5}$	-0,563	8	$9,80 \cdot 10^{-5}$	$1,255 \cdot 10^{-4}$	-0,555
3	$5,80 \cdot 10^{-5}$	$7,698 \cdot 10^{-5}$	-0,398	9	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$1,353 \cdot 10^{-4}$	-0,391
4	$6,60 \cdot 10^{-5}$	$8,660 \cdot 10^{-5}$	-0,370	10	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,460 \cdot 10^{-4}$	-0,363
5	$7,40 \cdot 10^{-5}$	$9,626 \cdot 10^{-5}$	0,219	11	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,559 \cdot 10^{-4}$	0,225
6	$8,20 \cdot 10^{-5}$	$1,060 \cdot 10^{-4}$	-0,880	12	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,659 \cdot 10^{-4}$	-0,875

Пример решения задачи 10 (вариант 1).

Запишем уравнение протекающего процесса:



Металл, погруженный в раствор своей соли, образует электрод первого рода, величина электродного потенциала для которого описывается уравнением Нернста, представленном в следующем виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{+n}) \quad (31)$$

Если коэффициент активности равен 1, тогда уравнение (31) можно записать следующим образом:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C(M^{+n}) \quad (32)$$

Раствор соли, в которую погружен кадмиевый электрод, получен путем смешения двух растворов с разной концентрацией, причем для второго раствора указана нормальная концентрация. Поэтому предварительно необходимо перевести нормальную концентрацию в молярную и найти общую концентрацию ионов Cd^{+2} в полученном растворе:

$$C = C_n \cdot f_{\text{экв}} = 8,40 \cdot 10^{-5} \cdot 1/2 = 4,20 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

$$C_{\text{общ.}} = \frac{C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1,30 \cdot 10^{-4} \cdot 39 + 4,20 \cdot 10^{-5} \cdot 177}{39 + 177} = 5,79 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

Теперь рассчитаем электродный потенциал кадмиевого электрода (значение $E^0(Cd^{+2}/Cd^0)$ приведено в таблице 20):

$$E(Cd^{+2}/Cd^0) = E^0(Cd^{+2}/Cd^0) + \frac{0,059}{2} \lg C(Cd^{+2}) = -0,403 + \frac{0,059}{2} \lg 5,79 \cdot 10^{-5} = -0,528 \text{ (В)}$$

Задача 11

В стандартных растворах $NaNO_3$ с различной концентрацией NO_3^- были измерены электродные потенциалы нитратселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода. Полученные данные занесены в таблицу 22. По этим данным был построен калибровочный график в координатах $E - -\lg C(NO_3^-)$. Исследуемый раствор (C_1 , моль/л) объемом V_1 (мл) разбавили водой в мерной колбе объемом V_2 (мл) (C_2 , моль/л) и измерили потенциал нитратселективного электрода (E_x) (таблица 22). Определите концентрацию исследуемого раствора.

Таблица 22 – Условие задачи 11

№	Исходные данные						V_1 , мл	V_2 , мл	E_x , В
	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003			
1	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287	5	50	0,270
	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001			
2	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315	10	100	0,245
	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002			
3	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297	15	50	0,220
	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005			
4	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333	20	100	0,195
	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003			
5	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287	25	50	0,170
	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001			
6	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315	5	100	0,145
	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003			

Продолжение таблицы 22

№	Исходные данные						V_1 , мл	V_2 , мл	E_x , В
	C , моль/л								
7	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	10	50	0,120
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
8	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	15	100	0,095
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
9	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	20	50	0,070
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
10	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	25	100	0,280
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
11	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	5	50	0,265
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
12	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	10	100	0,250
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
13	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	15	50	0,235
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
14	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	20	100	0,220
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
15	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	25	50	0,205
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
16	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	5	100	0,190
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
17	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	10	50	0,175
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
18	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	15	100	0,160
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
19	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	20	50	0,145
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
20	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	25	100	0,130
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
21	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	5	50	0,115
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
22	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	10	100	0,100
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
23	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	15	50	0,085
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
24	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	20	100	0,070
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
25	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	25	50	0,245
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
26	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	5	100	0,220
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
27	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	10	50	0,195
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
28	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	15	100	0,170
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
29	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	20	50	0,145
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			

Продолжение таблицы 22

№	Исходные данные						V_1 , мл	V_2 , мл	E_x , В
	C , моль/л								
30	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	25	100	0,120
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
31	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	5	50	0,270
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
32	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	10	100	0,245
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
33	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	15	50	0,220
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
34	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	20	100	0,195
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
35	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	25	50	0,170
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
36	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	5	100	0,145
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
37	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	10	50	0,120
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
38	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	15	100	0,095
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
39	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	20	50	0,070
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
40	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	25	100	0,280
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
41	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	5	50	0,265
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
42	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	10	100	0,250
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
43	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	15	50	0,235
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
44	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	20	100	0,220
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
45	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	25	50	0,205
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
46	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	5	100	0,190
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
47	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	10	50	0,175
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
48	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	15	100	0,160
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
49	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	20	50	0,145
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
50	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	25	100	0,130
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
51	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	5	50	0,115
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			

Продолжение таблицы 22

№	Исходные данные						V_1 , мл	V_2 , мл	E_x , В
	C , моль/л								
52	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	10	100	0,100
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
53	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	15	50	0,085
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
54	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	20	100	0,070
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
55	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	25	50	0,245
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
56	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	5	100	0,220
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			
57	C , моль/л	0,2	0,02	0,002	0,0002	0,00002	10	50	0,195
	E , мВ	0,061	0,120	0,179	0,238	0,297			
58	C , моль/л	0,05	0,005	0,0005	0,00005	0,000005	15	100	0,170
	E , мВ	0,097	0,156	0,215	0,274	0,333			
59	C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003	20	50	0,145
	E , мВ	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287			
60	C , моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	25	100	0,120
	E , мВ	0,079	0,138	0,197	0,256	0,315			

Пример решения задачи 11 (вариант 1).

Для определения концентрации анализируемого раствора необходимо по полученным значениям построить калибровочный график в координатах $E - -\lg C$. Полученная зависимость должна иметь вид прямой линии. Для построения графика необходимо прологарифмировать значения концентраций приготовленных стандартных растворов (таблица 23).

Таблица 23 – Экспериментальные данные для построения калибровочного графика

C , моль/л	0,3	0,03	0,003	0,0003	0,00003
$\lg C$	0,52	1,52	2,52	3,52	4,52
E , В	0,051	0,110	0,169	0,228	0,287

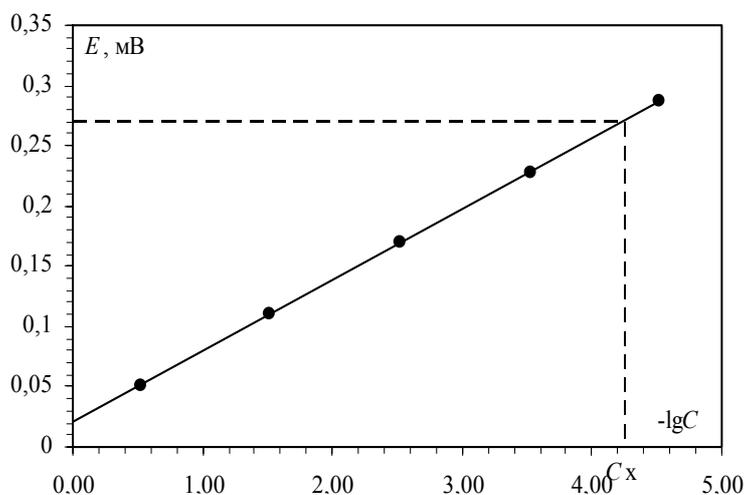


Рисунок 3 – Калибровочный график

По условию задачи электродный потенциал анализируемого раствора равен 0,270 В. Находим по графику соответствующее ему значение $-\lg C(\text{NO}_3^-)$, оно равно

4,23. Таким образом, концентрация ионов NO_3^- равна $10^{-4,23} = 5,89 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитаем концентрацию нитрат-ионов в исходном растворе:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} = \frac{5,89 \cdot 10^{-5} \cdot 50}{5} = 5,89 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Таблица 24 – Ответы к задаче 11

№	lg C	C ₂ , моль/л	C ₁ , моль/л	№	lg C	C ₂ , моль/л	C ₁ , моль/л
1	4,24	0,000059	0,00059	7	1,69	0,02028	0,10138
2	3,81	0,00016	0,00155	8	1,27	0,05373	0,35822
3	3,39	0,00041	0,00137	9	0,85	0,14239	0,35599
4	2,97	0,00109	0,00545	10	4,41	0,00004	0,00016
5	2,54	0,00289	0,00577	11	4,15	0,00007	0,00071
6	2,12	0,00765	0,15303	12	3,90	0,00013	0,00128

Задание 12

Уравняйте окислительно-восстановительную реакцию методом ионно-электронного баланса (таблица 24). Укажите вещество-окислитель и вещество-восстановитель.

Таблица 24 – Условия задания 12

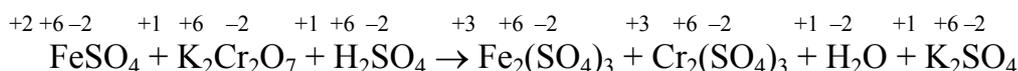
№	Окислительно-восстановительная реакция
1	$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
2	$\text{KMnO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$
4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{KOH}$
5	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
7	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
8	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
11	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
12	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
13	$\text{J}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
14	$\text{KJ} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
16	$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
17	$\text{KMnO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
18	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$
19	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{KOH}$
20	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
21	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
22	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
23	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
24	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Продолжение таблицы 24

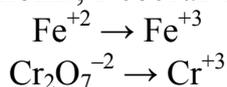
№	Окислительно-восстановительная реакция
25	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
26	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
27	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
28	$\text{J}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
29	$\text{KJ} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
30	$\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
31	$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
32	$\text{KMnO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
33	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$
34	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{KOH}$
35	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
36	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
37	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
38	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
39	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
40	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
41	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
42	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
43	$\text{J}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
44	$\text{KJ} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
45	$\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
46	$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
47	$\text{KMnO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
48	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$
49	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{KOH}$
50	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
51	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
52	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
53	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
54	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
55	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
56	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
57	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
58	$\text{J}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
59	$\text{KJ} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
60	$\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

Разберем выполнение этого задания на примере 1 и 2 вариантов:

Вариант 1. Расставим над всеми элементами, которые входят в состав молекул-участниц данной реакции, степени окисления:



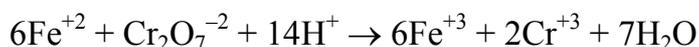
Хорошо видно, что изменяют степень окисления железо и хром. Выпишем реально существующие в растворе ионы, в состав которых входят эти элементы:



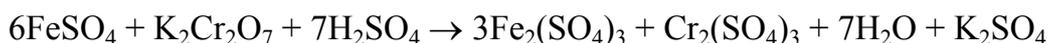
Уравняем количество атомов в каждой паре и добавим молекулы воды с той стороны, где недостает атомов кислорода, и ионы водорода – в ту сторону, где не хватает атомов водорода. Укажем количество принятых или отданных электронов:



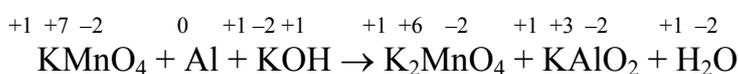
Запишем ионно-молекулярное уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции:



Перенесем полученные коэффициенты в уравнение реакции, записанное в молекулярной форме:



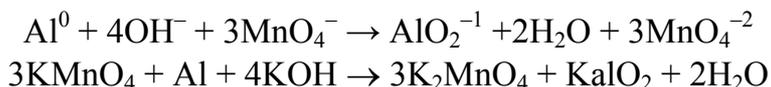
Вариант 2. Запишем уравнение окислительно-восстановительной реакции и укажем степени окисления над всеми элементами:



Степень окисления изменили марганец и алюминий. Запишем ионно-электронный баланс, учитывая, что реакция протекает в щелочной среде. Для добавления 1 атома кислорода в левую часть используем ион OH^- , а для уравнивания атомов водорода используем молекулы воды:



Запишем с учетом полученных коэффициентов ионно-молекулярное и молекулярное уравнения протекающей реакции:



Кондуктометрия – метод анализа, основанный на измерении электропроводности анализируемого раствора.

Удельная электропроводность раствора κ определяется как величина, обратная удельному сопротивлению проводника ρ ($\text{Ом}\cdot\text{м}$):

$$\kappa = 1 / \rho, \quad R = \rho \cdot (l / s), \quad R = (1 / \kappa)(l / s) \quad (33)$$

Величина κ измеряется в единицах $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ или $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ (сименс См равен Ом^{-1}).

Экспериментально κ определяется из измерения сопротивления электролита в электролитической ячейке с фиксированными электродами из черненой платины. Если измерить сопротивление ячейки, заполненной раствором с известной электропроводностью, то по уравнению (33), записанному в виде

$$R = K / \kappa, \quad (34)$$

получаем постоянную электрохимической ячейки K (м^{-1}), равную l / s . Далее, измеряя сопротивление той же ячейки, заполненной исследуемым раствором, находим по уравнению (34) величину κ этого раствора. Удельная электропроводность зависит от

природы электролита и его концентрации. Для того, чтобы разделить влияние этих двух факторов, вводят эквивалентную электропроводность λ .

Эквивалентная электропроводность λ – это проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалент вещества, и находящегося между параллельными электродами площадью 1 м^2 , расстояние между которыми 1 м. Единица измерения эквивалентной электропроводности в системе СИ – $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль экв}$.

Удельная и эквивалентная электропроводность связаны друг с другом следующим уравнением:

$$\lambda = \alpha / 1000 \cdot C_{\text{н}}, \quad (35)$$

где $C_{\text{н}}$ – нормальная концентрация раствора.

С уменьшением концентрации электролита эквивалентная электропроводность уменьшается и стремится к предельному значению – λ_0 . Предельная эквивалентная электропроводность λ_0 соответствует электропроводности раствора с бесконечно малой концентрацией электролита, который полностью диссоциирован на ионы. Она может быть представлена суммой предельных электрических проводимостей ионов (закон Кольрауша).

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)}, \quad (36)$$

где $\lambda_{0(+)}$ и $\lambda_{0(-)}$ – предельная эквивалентная электропроводность (подвижность) катиона и аниона.

В очень разбавленных растворах сильных электролитов, а также для слабых электролитов и малорастворимых солей эквивалентная электропроводность раствора может быть рассчитана по справочным таблицам как сумма предельных подвижностей ионов $\lambda_{0(i)}$. Тогда, измеряя α раствора слабого электролита или насыщенного раствора малорастворимой соли, можно экспериментально определить:

1 степень диссоциации (и константу диссоциации) слабого электролита:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}, \quad (37)$$

λ находится по уравнению (33), а λ_0 – по уравнению (36);

2 концентрацию насыщенного раствора малорастворимой соли (C_0) и ее произведение растворимости (ПР):

$$C_0 = (\alpha - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) / (1000 \cdot \lambda). \quad (38)$$

Для очень малорастворимых солей необходимо учитывать поправку на электропроводность чистой воды $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$.

Задача 13

В таблице 25 указано сопротивление насыщенного раствора соли S_1 , измеренное в ячейке с константой K (м^{-1}). На основании этих кондуктометрических данных рассчитайте произведение растворимости (ПР) этой малорастворимой соли. Нужно ли при этом учитывать электропроводность самой воды (ее электропроводность можно рассчитать, исходя из рН чистой воды, равного 7, и подвижностей ионов H^+ и OH^-)?

Чему равна растворимость этого вещества в чистой воде (г/100 г воды) и в растворе заданной концентрации (C , моль экв/л) соли S_2 с одноименным ионом? Плотность раствора и коэффициент активности ионов принимаем равными единице. Почему различаются полученные значения растворимости вещества?

Таблица 25 – Условие задачи 13

№	Соль S_1	$K, \text{м}^{-1}$	$R, \text{Ом}$	Соль S_2	$C, \text{МОЛЬ ЭКВ/Л}$	№	Соль S_1	$K, \text{м}^{-1}$	$R, \text{Ом}$	Соль S_2	$C, \text{МОЛЬ ЭКВ/Л}$
1	Ag ₂ CrO ₄	6,6	2,12·10 ³	Na ₂ CrO ₄	0,75	31	PbBr ₂	9,6	3,11·10 ¹	NaBr	1,05
2	PbSO ₄	6,7	1,95·10 ¹	Na ₂ SO ₄	0,76	32	AgCl	9,7	5,22·10 ⁴	NaCl	1,06
3	Ca(OH) ₂	6,8	1,14·10 ⁴	CaCl ₂	0,77	33	Ag ₂ CrO ₄	9,8	3,15·10 ³	Na ₂ CrO ₄	1,07
4	BaSO ₄	6,9	2,35·10 ⁴	K ₂ SO ₄	0,78	34	PbSO ₄	9,9	2,88·10 ³	Na ₂ SO ₄	1,08
5	PbCl ₂	7,0	1,50·10 ¹	KCl	0,79	35	Ca(OH) ₂	10,0	1,68·10 ¹	CaCl ₂	1,09
6	CaSO ₄	7,1	6,17·10 ¹	CaCl ₂	0,80	36	BaSO ₄	10,1	3,45·10 ⁴	K ₂ SO ₄	1,10
7	PbBr ₂	7,2	2,33·10 ¹	NaBr	0,81	37	PbCl ₂	10,2	2,19·10 ¹	KCl	1,11
8	AgCl	7,3	3,92·10 ⁴	NaCl	0,82	38	CaSO ₄	10,3	8,95·10 ¹	CaCl ₂	1,12
9	Ag ₂ CrO ₄	7,4	2,38·10 ³	Na ₂ CrO ₄	0,83	39	PbBr ₂	10,4	3,37·10 ¹	NaBr	1,13
10	PbSO ₄	7,5	2,18·10 ³	Na ₂ SO ₄	0,84	40	AgCl	10,5	5,65·10 ⁴	NaCl	1,14
11	Ca(OH) ₂	7,6	1,28·10 ¹	CaCl ₂	0,85	41	Ag ₂ CrO ₄	10,6	3,41·10 ³	Na ₂ CrO ₄	1,15
12	BaSO ₄	7,7	2,63·10 ¹	K ₂ SO ₄	0,86	42	PbSO ₄	10,7	3,12·10 ³	Na ₂ SO ₄	1,16
13	PbCl ₂	7,8	1,67·10 ¹	KCl	0,87	43	Ca(OH) ₂	10,8	1,81·10 ¹	CaCl ₂	1,17
14	CaSO ₄	7,9	6,86·10 ¹	CaCl ₂	0,88	44	BaSO ₄	10,9	3,72·10 ⁴	K ₂ SO ₄	1,18
15	PbBr ₂	8,0	2,59·10 ¹	NaBr	0,89	45	PbCl ₂	11,0	2,36·10 ¹	KCl	1,19
16	AgCl	8,1	4,36·10 ⁴	NaCl	0,90	46	CaSO ₄	11,1	9,64·10 ¹	CaCl ₂	1,20
17	Ag ₂ CrO ₄	8,2	2,64·10 ³	Na ₂ CrO ₄	0,91	47	PbBr ₂	11,2	3,63·10 ¹	NaBr	1,21
18	PbSO ₄	8,3	2,42·10 ³	Na ₂ SO ₄	0,92	48	AgCl	11,3	6,08·10 ⁴	NaCl	1,22
19	Ca(OH) ₂	8,4	1,41·10 ¹	CaCl ₂	0,93	49	Ag ₂ CrO ₄	11,4	3,67·10 ³	Na ₂ CrO ₄	1,23
20	BaSO ₄	8,5	2,90·10 ⁴	K ₂ SO ₄	0,94	50	PbSO ₄	11,5	3,35·10 ³	Na ₂ SO ₄	1,24
21	PbCl ₂	8,6	1,85·10 ¹	KCl	0,95	51	Ca(OH) ₂	11,6	1,95·10 ¹	CaCl ₂	1,25
22	CaSO ₄	8,7	7,56·10 ¹	CaCl ₂	0,96	52	BaSO ₄	11,7	3,99·10 ⁴	K ₂ SO ₄	1,26
23	PbBr ₂	8,8	2,85·10 ¹	NaBr	0,97	53	PbCl ₂	11,8	2,53·10 ¹	KCl	1,27
24	AgCl	8,9	4,79·10 ⁴	NaCl	0,98	54	CaSO ₄	11,9	1,03·10 ²	CaCl ₂	1,28
25	Ag ₂ CrO ₄	9,0	2,89·10 ³	Na ₂ CrO ₄	0,99	55	PbBr ₂	12,0	3,89·10 ¹	NaBr	1,29
26	PbSO ₄	9,1	2,65·10 ³	Na ₂ SO ₄	1,00	56	AgCl	12,1	6,51·10 ⁴	NaCl	1,30
27	Ca(OH) ₂	9,2	1,55·10 ¹	CaCl ₂	1,01	57	Ag ₂ CrO ₄	12,2	3,92·10 ³	Na ₂ CrO ₄	1,31
28	BaSO ₄	9,3	3,17·10 ⁴	K ₂ SO ₄	1,02	58	PbSO ₄	12,3	3,59·10 ³	Na ₂ SO ₄	1,32
29	PbCl ₂	9,4	2,02·10 ¹	KCl	1,03	59	Ca(OH) ₂	12,4	2,08·10 ¹	CaCl ₂	1,33
30	CaSO ₄	9,5	8,25·10 ¹	CaCl ₂	1,04	60	BaSO ₄	12,5	4,27·10 ⁴	K ₂ SO ₄	1,34

Ход решения этой задачи рассмотрим на примере варианта 1. Перед этим полезно вспомнить задачу 9.

По уравнению (34) определяем удельную электропроводность насыщенного раствора:

$$\kappa = K/R = 2,6/8,37 \cdot 10^2 = 3,106 \cdot 10^{-3} \text{ (См/м)}$$

Для того чтобы решить, есть ли необходимость учитывать при решении задачи электропроводность чистой воды, рассчитаем эту величину и сравним с рассчитанной электропроводностью раствора.

Запишем реакцию диссоциации чистой воды:



$$K_w = C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-) = x^2$$

$$x = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,008 \cdot 10^{-14}} = 1,004 \cdot 10^{-7}$$

$$\alpha = \frac{x}{C_0} = \frac{1,004 \cdot 10^{-7}}{55,55} = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

По таблице 26 находим предельные подвижности ионов водорода и гидроксила и рассчитываем предельную эквивалентную электропроводность воды:

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)} = 0,03498 + 0,01983 = 5,481 \cdot 10^{-2} \text{ (См} \cdot \text{м}^2/\text{моль экв)}$$

По уравнению (37) рассчитаем λ :

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_0 = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 5,481 \cdot 10^{-2} = 9,87 \cdot 10^{-11} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль экв.}$$

По уравнению (35) находим удельную электропроводность воды:

$$\varkappa_{\text{H}_2\text{O}} = \lambda \cdot 1000 \cdot C(\text{H}_2\text{O}) = 9,87 \cdot 10^{-11} \cdot 10^3 \cdot 55,55 = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ См/м.}$$

Концентрацию чистой воды $C(\text{H}_2\text{O})$ рассчитали следующим образом: в 1 л воды (1000 г) содержится 55,55 моль (1000 (г) / 18 (г/моль)).

Проведенный расчет показал, что электропроводность чистой воды меньше 1 % от удельной электропроводности насыщенного раствора соли, поэтому в этом варианте этой задачи величиной $\varkappa_{\text{H}_2\text{O}}$ можно пренебречь.

В уравнение (38) вместо λ подставляем рассчитанное по таблице 26 значение λ_0 :

$$\lambda_0 = \lambda_0(\text{Ag}^+) + \lambda_0(\text{CrO}_4^{2-}) = 0,00619 + 0,0085 = 0,01469 \text{ (См} \cdot \text{м}^2/\text{моль экв}).$$

Получаем:

$$C_0 = (\varkappa - \varkappa_{\text{H}_2\text{O}}) / (1000 \cdot \lambda) = 3,1005 \cdot 10^{-3} / (1000 \cdot 0,01469) = 2,111 \cdot 10^{-4} \text{ (моль экв/л).}$$

Молярная концентрация раствора Ag_2CrO_4 равна:

$$C = C_{\text{H}} \cdot f_{\text{экр}} = 2,111 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{2} = 1,055 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л).}$$

Тогда величины молярной концентрации ионов равны:

$$C(\text{Ag}^+) = 2,111 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, } C(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,055 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$\text{ПР} = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-}) = 4,7 \cdot 10^{-12}.$$

Полученная величина ПР совпадает с приведенным в таблице 27 справочным значением [9].

Решение второй части этой задачи (растворимость в воде и в растворе соли с одноименным ионом) проводится аналогично рассмотренной ранее задаче 9.

Таблица 26 – Эквивалентная электропроводность ионов при температуре 25 °С и при бесконечном разбавлении [9]

Ион	λ_0 , См·м ² /моль экв	Ион	λ_0 , См·м ² /моль экв	Ион	λ_0 , См·м ² /моль экв
H ⁺	0,03498	C ₂ H ₅ COO ⁻	0,00358	Ca ²⁺	0,00595
OH ⁻	0,01983	C ₃ H ₇ COO ⁻	0,00326	Ba ²⁺	0,00636
CH ₃ COO ⁻	0,00409	C ₆ H ₅ COO ⁻	0,00323	CrO ₄ ²⁻	0,0085
CH ₂ ClCOO ⁻	0,00398	HCOO ⁻	0,00546	SO ₄ ²⁻	0,0080
CHCl ₂ COO ⁻	0,00383	Ag ⁺	0,00619	Cl ⁻	0,007635
CCl ₃ COO ⁻	0,00366	Pb ²⁺	0,0070	Br ⁻	0,00781

Таблица 27 – Величины ПР для рассматриваемых в задаче 13 солей [9]

Соль	ПР	Соль	ПР	Соль	ПР	Соль	ПР
Ag_2CrO_4	$4,7 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	PbBr_2	$4,5 \cdot 10^{-6}$
PbSO_4	$1,3 \cdot 10^{-8}$	BaSO_4	$1 \cdot 10^{-10}$	CaSO_4	$1,7 \cdot 10^{-5}$	AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$

Таблица 28 – Ответы к задаче 13

№	Растворимость в воде, г/100 г	Растворимость в соли, г/100 г	№	Растворимость в воде, г/100 г	Растворимость в соли, г/100 г
1	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$8,60 \cdot 10^{-5}$	13	$4,41 \cdot 10^{-1}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$
2	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-6}$	14	$5,61 \cdot 10^{-2}$	$9,64 \cdot 10^{-4}$
3	$8,53 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	15	$3,82 \cdot 10^{-1}$	$6,88 \cdot 10^{-4}$
4	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	16	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-9}$
5	$4,41 \cdot 10^{-1}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$	17	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$7,12 \cdot 10^{-5}$
6	$5,61 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	18	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$
7	$3,82 \cdot 10^{-1}$	$9,82 \cdot 10^{-4}$	19	$8,53 \cdot 10^{-2}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$
8	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$5,80 \cdot 10^{-9}$	20	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$8,64 \cdot 10^{-9}$
9	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$7,75 \cdot 10^{-5}$	21	$4,41 \cdot 10^{-1}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$
10	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-6}$	22	$5,61 \cdot 10^{-2}$	$8,27 \cdot 10^{-4}$
11	$8,53 \cdot 10^{-2}$	$1,93 \cdot 10^{-2}$	23	$3,82 \cdot 10^{-1}$	$5,08 \cdot 10^{-4}$
12	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-8}$	24	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$4,20 \cdot 10^{-9}$

Оптические методы анализа

В практикум по аналитической химии включены лабораторные работы по фотометрическому и нефелометрическому методам анализа.

Фотометрический метода анализа основан на изучении спектров поглощения вещества в видимой области спектра. Изменение интенсивности светового потока при прохождении через слой анализируемого вещества описывается основным законом светопоглощения, или законом Бугера-Ламберта-Бера:

Светопоглощение растворов окрашенного вещества пропорционально его концентрации и толщине слоя раствора.

Для характеристики светопоглощения используют две величины – пропускание (T) и оптическую плотность (D):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (39)$$

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \quad (40)$$

где I – интенсивность света, прошедшего через раствор; I_0 – интенсивность падающего на раствор света.

Соотношение между этими величинами дается уравнением:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg T \quad (41)$$

Тогда основной закон светопоглощения выражается следующим образом:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (42)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения; C – концентрация окрашенного вещества в растворе, (моль/л); l – толщина светопоглощающего слоя, (см).

Физический смысл молярного коэффициента светопоглощения ε становится ясным, если принять, что $l = 1$ см, а $C = 1$ моль/л, тогда ε – оптическая плотность раствора с концентрацией 1 моль/л и толщине кюветы 1 см. Величина молярного коэффициента поглощения во многом определяет чувствительность метода.

Если в растворе присутствует несколько окрашенных веществ, то каждое из них будет давать свой аддитивный вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность:

$$D = D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n \text{ или } D = l \cdot (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \varepsilon_3 C_3 + \dots + \varepsilon_n C_n).$$

В **нефелометрическом методе анализа** уменьшение интенсивности светового потока происходит из-за его частичного поглощения или отражения мельчайшими кристалликами малорастворимого вещества. Уравнение основного закона светопоглощения для этого метода совпадает с уравнением (34); коэффициент ε иногда обозначают буквой k и называют коэффициент мутности:

$$D = k \cdot C \cdot l, \quad (43)$$

Задание 14

Определите для указанного комплексного соединения (таблица 29) заряд центрального атома и его координационное число. Напишите для него уравнения первичной и вторичной диссоциации и выражения констант нестойкости образующихся промежуточных комплексов.

Таблица 29 – Условие задачи 14

№	Название комплексного соединения	№	Название комплексного соединения
1	$\text{Ca}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ дицианоаргентат (I) кальция	31	$\text{H}[\text{FeCl}_4]$ тетрахлоферрат (III) водорода
2	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ гексанитрокобальтат (III) калия	32	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ сульфат гексаамминплатины (II)
3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ гексахлороплатинат (IV) тетраамминмеди (II)	33	$\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ тетрагидроксодиакваалюминат натрия
4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$ нитрат дибромтетраамминплатины (IV)	34	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ гексахлороплатинат (IV) тетраамминмеди (II)
5	$\text{H}[\text{FeCl}_4]$ тетрахлоферрат (III) водорода	35	$\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ тетрацианокадмат натрия
6	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ сульфат гексаамминплатины (II)	36	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ нитрат гексааквакобальта (III)
7	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ сульфат гексаамминникеля (II)	37	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ хлорид хлоротриамминплатины (II)
8	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ тетрахлородиамминплатина (IV)	38	$\text{K}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ гексагидроксоантимонат (III) калия
9	$\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ тетрацианокадмат натрия	39	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ трифторотриаквахром (III)
10	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ нитрат гексааквакобальта (III)	40	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ тетрахлородиамминплатина (IV)
11	$\text{Ca}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2$ дицианокупрат (I) кальция	41	$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксоцинкат калия
12	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ гексахлороплатинат (IV) тетраамминплатины (II)	42	$\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ тетрагидроксодиакваалюминат натрия
13	$\text{K}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ гексагидроксоантимонат (III) калия	43	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ хлорид хлоротриамминплатины (II)
14	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ трифторотриаквахром (III)	44	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ хлорид тетрааквамеди (II)
15	$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксоцинкат калия	45	$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксоцинкат калия
16	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ сульфат гексаамминникеля (II)	46	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ нитрат гексааквакобальта (III)
17	$\text{Ca}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2$ дицианокупрат (I) кальция	47	$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ гексафторосиликат водорода
18	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ хлорид тетрааквамеди (II)	48	$\text{Ca}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2$ дицианокупрат (I) кальция
19	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ тетрахлоплатинат (II) тетраамминмеди (II)	49	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ гексахлороплатинат (IV) тетраамминмеди (II)
20	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ нитрат гексааквакобальта (III)	50	$\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксобериллат натрия
21	$\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксобериллат натрия	51	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ хлорид хлоротриамминплатины (II)
22	$\text{Ca}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2$ дицианокупрат (I) кальция	52	$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ гексафторосиликат водорода
23	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ гексахлороплатинат (IV) тетраамминплатины (II)	53	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$ нитрат дибромтетраамминплатины (IV)

Продолжение таблицы 27

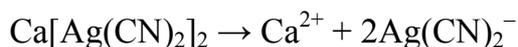
№	Название комплексного соединения	№	Название комплексного соединения
24	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ хлорид хлоротриамминплатины (II)	54	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ гексанитрокобальтат (III) калия
25	$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксоцинкат калия	55	$\text{Ca}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ дицианоаргентат (I) кальция
26	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$ нитрат дибромотетраамминплатины (IV)	56	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ тетрахлороплатинат (II) тетраамминмеди (II)
27	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ хлорид тетрааквамеди (II)	57	$\text{H}[\text{FeCl}_4]$ тетрахлороферрат (III) водорода
28	$\text{K}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ гексагидроксоантимонат (III) калия	58	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ сульфат гексаамминплатины (II)
29	$\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксобериллат натрия		$\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ тетрагидроксодиакваалюминат натрия
30	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ тетрахлородиамминплатина (IV)	60	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ трифторотриаквахром (III)

Рассмотрим пример выполнения этого задания (вариант 1).

Дицианоаргентат (I) кальция $\text{Ca}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$.

В этом соединении центральным атомом (комплексообразователем) является ион серебра Ag^+ . Внутренняя сфера – $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ имеет заряд (-1). Это комплексный анион. Ca^{2+} – внешняя сфера комплекса.

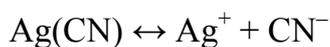
Запишем уравнения диссоциации этого соединения. На внешнюю и внутреннюю сферы комплекс диссоциирует полностью и необратимо (первичная диссоциация):



Внутренняя сфера диссоциирует обратимо (вторичная диссоциация), каждой стадии диссоциации соответствует константа нестойкости:



$$K_{\text{нест.1}} = \frac{C_{\text{Ag}(\text{CN})} \cdot C_{\text{CN}^-}}{C_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}$$



$$K_{\text{нест.2}} = \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{CN}^-}}{C_{\text{Ag}(\text{CN})}}$$

Задача 15

Молярный коэффициент поглощения роданидного комплекса железа (III) при $\lambda = 400$ нм равен ε . Рассчитайте процентное содержание железа в образце сплава массой m (г), растворенном в колбе объемом V (мл), если оптическая плотность раствора в кювете с толщиной слоя l (см) равна D (таблица 30).

Таблица 30 – Условие задачи 15

№	ε	m , г	V , мл	D	l , см	№	ε	m , г	V , мл	D	l , см
1	45200	1,000	25	0,200	5	31	44450	1,030	25	0,260	5
2	45175	1,001	50	0,202	4	32	44425	1,031	50	0,262	4
3	45150	1,002	100	0,204	3	33	44400	1,032	100	0,264	3
4	45125	1,003	200	0,206	2	34	44375	1,033	200	0,266	2
5	45100	1,004	250	0,208	1	35	44350	1,034	250	0,268	1
6	45075	1,005	25	0,210	5	36	44325	1,035	25	0,270	5
7	45050	1,006	50	0,212	4	37	44300	1,036	50	0,272	4
8	45025	1,007	100	0,214	3	38	44275	1,037	100	0,274	3
9	45000	1,008	200	0,216	2	39	44250	1,038	200	0,276	2
10	44975	1,009	250	0,218	1	40	44225	1,039	250	0,278	1
11	44950	1,010	25	0,220	5	40	44225	1,039	250	0,280	5
12	44925	1,011	50	0,222	4	42	44175	1,041	50	0,282	4
13	44900	1,012	100	0,224	3	43	44150	1,042	100	0,284	3
14	44875	1,013	200	0,226	2	44	44125	1,043	200	0,286	2
15	44850	1,014	250	0,228	1	45	44100	1,044	250	0,288	1
16	44825	1,015	25	0,230	5	46	44075	1,045	25	0,290	5
17	44800	1,016	50	0,232	4	47	44050	1,046	50	0,292	4
18	44775	1,017	100	0,234	3	48	44025	1,047	100	0,294	3
19	44750	1,018	200	0,236	2	49	44000	1,048	200	0,296	2
20	44725	1,019	250	0,238	1	50	43975	1,049	250	0,298	1
21	44700	1,020	25	0,240	5	51	43950	1,050	25	0,300	1
22	44675	1,021	50	0,242	4	52	43925	1,051	50	0,302	5
23	44650	1,022	100	0,244	3	53	43900	1,052	100	0,304	4
24	44625	1,023	200	0,246	2	54	43875	1,053	200	0,306	3
25	44600	1,024	250	0,248	1	55	43850	1,054	250	0,308	2
26	44575	1,025	25	0,250	5	56	43825	1,055	25	0,310	1
27	44550	1,026	50	0,252	4	57	43800	1,056	50	0,312	5
28	44525	1,027	100	0,254	3	58	43775	1,057	100	0,314	4
29	44500	1,028	200	0,256	2	59	43750	1,058	200	0,316	3
30	44475	1,029	250	0,258	1	60	43725	1,059	250	0,318	2

Пример решения задачи (вариант 1).

Из уравнения основного закона светопоглощения (42) следует:

$$C = \frac{D}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,2}{45200 \cdot 5} = 8,84 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

Рассчитаем массу железа в растворе и его процентное содержание в стали:

Из уравнения (2) следует: $m(\text{Fe}) = C \cdot V \cdot M = 8,84 \cdot 10^{-7} \cdot 0,025 \cdot 55,847 = 1,236 \cdot 10^{-6}$ (г).

$$\omega = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{образца})} \cdot 100 = \frac{1,236 \cdot 10^{-6}}{1,000} \cdot 100\% = 1,24 \cdot 10^{-4}\%$$

Таблица 31 – Ответы к задаче 15

№	C, моль/л	m (Fe), г	ω, %	№	C, моль/л	m (Fe), г	ω, %
1	$8,850 \cdot 10^{-7}$	$1,236 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	7	$2,400 \cdot 10^{-6}$	$3,285 \cdot 10^{-6}$	$3,27 \cdot 10^{-4}$
2	$1,118 \cdot 10^{-6}$	$3,121 \cdot 10^{-6}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	8	$4,847 \cdot 10^{-6}$	$8,848 \cdot 10^{-6}$	$8,79 \cdot 10^{-4}$
3	$1,506 \cdot 10^{-6}$	$8,411 \cdot 10^{-6}$	$8,39 \cdot 10^{-4}$	9	$9,789 \cdot 10^{-7}$	$2,681 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$
4	$2,283 \cdot 10^{-6}$	$2,549 \cdot 10^{-5}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$	10	$1,235 \cdot 10^{-7}$	$6,767 \cdot 10^{-6}$	$6,71 \cdot 10^{-3}$
5	$4,612 \cdot 10^{-6}$	$6,439 \cdot 10^{-5}$	$6,41 \cdot 10^{-3}$	11	$1,663 \cdot 10^{-6}$	$1,367 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$
6	$9,318 \cdot 10^{-7}$	$1,301 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	12	$2,518 \cdot 10^{-6}$	$3,450 \cdot 10^{-6}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$

Задача 16

В три мерные колбы вместимостью V_1 (мл) поместили V_2 (мл) анализируемого раствора Cu^{2+} и по 10 мл раствора аммиака для получения аммиачного комплекса меди. Во вторую колбу ($C_{x+ст1}$) добавили V_3 (мл) стандартного раствора сульфата меди с концентрацией 1 г/л, а в третью колбу ($C_{x+ст2}$) – V_4 (мл) этого стандартного раствора сульфата меди. Все три колбы довели дистиллированной водой до метки.

При фотометрировании приготовленных растворов получили следующие значения оптической плотности: D_x , $D_{x+ст1}$, $D_{x+ст2}$ (таблица 32). Определите концентрацию ионов меди в анализируемом растворе методом добавок.

Таблица 32 – Условие задачи 16

№	V_1 , мл	V_2 , мл	V_3 , мл	V_4 , мл	D_x	$D_{x+ст1}$	$D_{x+ст2}$
1	50	10	5	10	0,128	0,324	0,540
2	100	5	10	15	0,070	0,464	0,685
3	250	15	5	10	0,230	0,424	0,644
4	250	20	10	15	0,067	0,145	0,191
5	200	10	10	15	0,134	0,429	0,597
6	250	5	5	10	0,096	0,292	0,507
7	200	15	5	10	0,077	0,125	0,181
8	250	20	10	15	0,261	0,494	0,634
9	250	5	5	10	0,115	0,311	0,527
10	100	10	20	25	0,122	0,515	0,635
11	200	15	5	10	0,288	0,432	0,601
12	250	5	5	10	0,134	0,330	0,546
13	100	5	15	20	0,070	0,366	0,481
14	200	10	5	10	0,221	0,366	0,532
15	250	5	5	10	0,154	0,349	0,566
16	100	10	10	15	0,16	0,355	0,470
17	200	5	10	15	0,125	0,419	0,587
18	250	10	5	10	0,276	0,430	0,609
19	200	15	5	10	0,134	0,182	0,239

Продолжение таблицы 32

№	V_1 , мл	V_2 , мл	V_3 , мл	V_4 , мл	D_x	D_{x+cr1}	D_{x+cr2}
20	250	10	10	15	0,223	0,456	0,595
21	200	5	5	10	0,192	0,387	0,605
22	100	5	10	15	0,099	0,295	0,408
23	250	10	5	10	0,246	0,361	0,496
24	200	5	5	10	0,211	0,406	0,624
25	100	5	10	15	0,109	0,305	0,418
26	200	15	5	10	0,504	0,645	0,821
27	250	5	5	10	0,184	0,340	0,515
28	100	5	10	15	0,118	0,314	0,428
29	200	10	10	15	0,365	0,656	0,832
30	250	10	5	10	0,499	0,689	0,918
31	200	5	5	10	0,064	0,112	0,168
32	250	20	10	15	0,630	0,857	1,010
33	200	5	5	10	0,336	0,578	0,854
34	100	10	20	25	0,275	0,666	0,792
35	200	15	5	10	0,634	0,772	0,953
36	250	5	10	15	0,288	0,679	0,907
37	100	5	15	20	0,147	0,441	0,559
38	200	10	10	15	0,451	0,741	0,920
39	200	5	5	10	0,384	0,625	0,903
40	250	20	10	15	0,251	0,326	0,379
41	200	5	10	15	0,240	0,533	0,705
42	250	5	5	10	0,326	0,519	0,742
43	200	15	5	10	0,250	0,295	0,357
44	250	15	10	15	0,611	0,838	0,991
45	200	5	5	10	0,432	0,672	0,952
46	100	10	20	25	0,352	0,742	0,870
47	200	10	5	10	0,538	0,678	0,855
48	250	5	10	15	0,365	0,754	0,986
49	100	5	15	20	0,186	0,479	0,598
50	200	10	5	10	0,566	0,706	0,884
51	200	5	5	10	0,480	0,720	1,001
52	250	20	10	15	0,312	0,387	0,441
53	200	5	15	20	0,298	0,737	0,917
54	250	5	5	10	0,403	0,595	0,820
55	200	15	5	10	0,307	0,352	0,416
56	250	10	10	15	0,499	0,729	0,877
57	200	5	5	10	0,422	0,614	0,840
58	100	10	20	25	0,429	0,817	0,949
59	200	5	10	15	0,326	0,618	0,793
60	250	5	5	10	0,442	0,632	0,859

Пример решения задачи 16 (вариант 1)

Метод добавок применяют при анализе растворов сложного состава, поскольку он позволяет учесть влияние «третьего» компонента, который находится в пробе, сам не определяется, но может влиять на результат. При использовании этого метода

определяют оптическую плотность D_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации C_x , а затем – оптическую плотность одного или нескольких растворов, которые содержат добавку стандартного раствора ($C_{x+ст}$) – $D_{x+ст}$.

Оптическая плотность анализируемого раствора равна:

$$D_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x \quad (44)$$

Оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного:

$$D_{x+cm} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{x+cm} \quad (45)$$

Сравнение уравнений (44) и (45) дает:

$$\frac{D_x}{D_{xcm}} = \frac{C_x}{C_{x+cm}} \quad D_x(C_x + C_{x+cm}) = D_{x+cm} \cdot C_x \quad C_x = C_{cm} \frac{D_x}{D_{x+cm} - D_x}$$

Таким образом, для определения концентрации анализируемого раствора достаточно использовать один раствор с известной концентрацией добавленного вещества. Для увеличения точности этого метода часто используют несколько стандартных растворов с разными концентрациями добавленного вещества. В этом случае удобно использовать графический метод (рисунок 4).

Закон Бугера–Ламберта–Бера предполагает использование молярной концентрации – найдем ее для стандартного раствора сульфата меди:

$$C(CuSO_4), \text{ моль/л} = \frac{C(CuSO_4), \text{ г/л}}{M(CuSO_4), \text{ г/моль}} = \frac{1}{159,6036} = 0,00627 \text{ (моль/л)}.$$

Рассчитаем концентрации добавленного вещества во второй и третьей мерных колбах.

$$C_{cm1} = \frac{V_3 \cdot C_{cm}}{V_k} = \frac{5 \cdot 0,00627}{50} = 6,27 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

$$C_{cm2} = \frac{V_4 \cdot C_{cm}}{V_k} = \frac{10 \cdot 0,00627}{50} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Полученные значения заносим в таблицу (33), по результатам которой строим график (рисунок 4). При построении этого графика примем, что концентрация определяемого элемента в анализируемом растворе равна 0, тогда $C_{(x+ст1)} = C_{ст1}$ и $C_{(x+ст2)} = C_{ст2}$.

Таблица 33 – Результаты фотометрирования исследуемых растворов

C , моль/л	C_x	$C_{(x+ст1)}$	$C_{(x+ст2)}$
		0	$6,27 \cdot 10^{-4}$
D	0,128	0,324	0,540

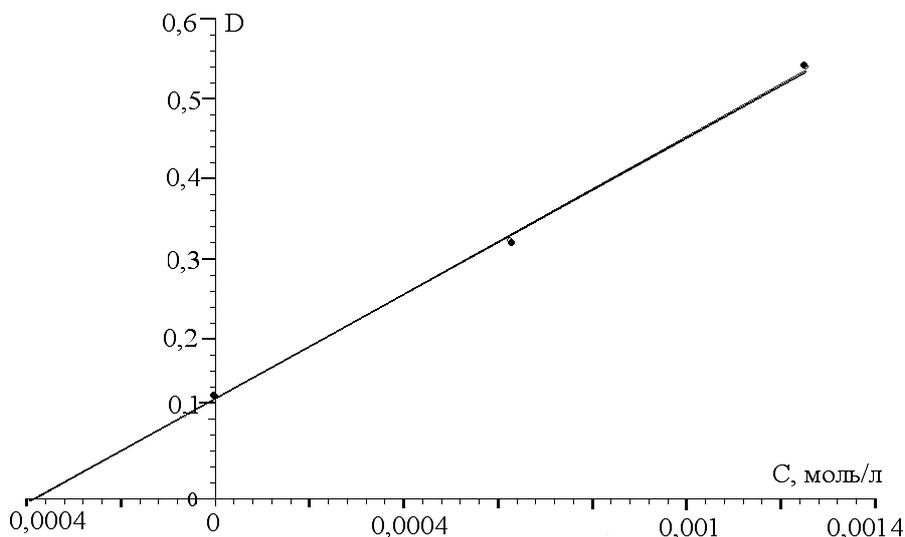


Рисунок 4 – График для метода добавок

Согласно основному закону светопоглощения при концентрации окрашенного вещества в растворе равной 0, оптическая плотность такого раствора также равна 0. Поэтому при продолжении линии до пересечения с осью x, получен истинный ноль по шкале концентрации. Отрезок, который отсекается, равен концентрации окрашенного вещества C_x ($3,80 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Рассчитаем эту же концентрацию, пользуясь выведенной формулой.

Для раствора с первой добавкой (колба 2), она примет вид:

$$C_x = C_{cm1} \frac{D_x}{D_{x+cm1} - D_x} = 6,27 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,128}{0,324 - 0,128} = 4,10 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Для раствора со второй добавкой (колба 3), она примет вид:

$$C_x = C_{cm2} \frac{D_x}{D_{x+cm2} - D_x} = 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,128}{0,540 - 0,128} = 3,90 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Как видно, результаты, полученные графическим методом и с использованием расчетных формул, достаточно хорошо согласуются друг с другом. Среднее значение полученных величин будет наиболее вероятно соответствовать истинному:

$$C_x = \frac{3,80 \cdot 10^{-4} + 4,10 \cdot 10^{-4} + 3,90 \cdot 10^{-4}}{3} = 3,93 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Для расчета начальной концентрации анализируемого раствора необходимо учесть его разбавление при проведении анализа:

$$C(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C_x \cdot V(\text{колбы})}{V(\text{титетки})} = \frac{3,93 \cdot 10^{-4} \cdot 50}{10} = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ , (моль/л)}$$

Таблица 34 – Ответы к задаче 16

№	$C(\text{Cu}^{2+})$, моль/л	№	$C(\text{Cu}^{2+})$, моль/л	№	$C(\text{Cu}^{2+})$, моль/л	№	$C(\text{Cu}^{2+})$, моль/л
1	$1,96 \cdot 10^{-3}$	4	$2,64 \cdot 10^{-3}$	7	$3,26 \cdot 10^{-3}$	10	$3,84 \cdot 10^{-3}$
2	$2,22 \cdot 10^{-3}$	5	$2,83 \cdot 10^{-3}$	8	$3,45 \cdot 10^{-3}$	11	$4,09 \cdot 10^{-3}$
3	$2,44 \cdot 10^{-3}$	6	$3,03 \cdot 10^{-3}$	9	$3,64 \cdot 10^{-3}$	12	$4,25 \cdot 10^{-3}$

Литература

1. СТП СМК 4.2.2-01-2011. Общие требования и правила оформления учебных текстовых документов. – Введ. 2004-11-30. – Могилев: УО МГУП, 2004. – 42 с.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия в 2-х частях / В.П. Васильев – М.: Высшая школа, 2005. – ч.1. – 367 с.
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия в 2-х частях / В.П. Васильев – М.: Высшая школа, 2005. – ч. 2. – 384 с.
4. Ляликов, Ю.С. Физико-химические методы анализа / Ю.С. Ляликов – М.: Химия, 1974. – 536 с.
5. Крешков, А.П. Основы аналитической химии в 3-х т. / А.П. Крешков – М.: Химия, 1976.
6. Алексеев, В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев – М.: Химия, 1972. – 504 с.
7. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – Минск: Новое знание, 2010. – 542 с.
8. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 436 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин / Под. ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

Содержание

	Введение	3
1	Химические методы анализа	4
	Приготовление и стандартизация растворов	4
	Задачи 1 – 4	
	Равновесие в растворах электролитов	17
	Задачи 5 – 9	
2	Физико-химические методы анализа	32
	Электрохимические методы анализа	32
	Задачи 10 – 13	
	Оптические методы анализа	47
	Задачи 14 – 16	

Учебное издание

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания и контрольные задания

Авторы:

Дудкина Елена Николаевна
Поляченко Олег Георгиевич

Редактор *А.А. Щербакова*

Технический редактор *Т.В. Багуцкая*

Подписано в печать 14.09.2011. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Ризография.

Усл. печ. л. 3,3. Уч.-изд. л. 3,5.

Тираж 263 экз. Заказ 115.

Учреждение образования

«Могилевский государственный университет продовольствия».

ЛИ № 02330/013913 от 08.02.2007.

Пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев.

Отпечатано в учреждении образования

«Могилевский государственный университет продовольствия».

Пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев.