

Министерство образования и науки Российской Федерации

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени С.М. Кирова»

---

*Кафедра химии*

**Е.В. Школьников**, доктор химических наук, профессор  
**Н.В. Михайлова**, кандидат химических наук, доцент

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

---

**РАСЧЕТЫ И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО  
КОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ**

Учебное пособие  
для подготовки бакалавров  
по направлениям 18.03.01 «Химическая технология»,  
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в  
химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Санкт-Петербург  
2017

Рассмотрено и рекомендовано к изданию  
учебно-методической комиссией  
Института химической переработки биомассы дерева  
и техносферной безопасности  
Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета  
31 мая 2017 года.

О т в. р е д а к т о р  
доктор химических наук, профессор **Е.В. Школьников**

Р е ц е н з е н т ы:  
**кафедра аналитической химии СПбГХФА**  
(зав. кафедрой кандидат химических наук, доцент **Г.М.Алексеева**),  
кандидат технических наук, доцент **Е.И.Белкина**(СПбНИУИТМО)

УДК 543(076.5)

**Школьников, Е.В.**

Аналитическая химия. Расчеты и контрольные задания по количественному анализу: учебное пособие для подготовки бакалавров по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» / Е.В.Школьников, Н.В. Михайлова.– СПб.: СПбГЛТУ, 2017. – 80 с.

ISBN

*Представлено кафедрой химии.*

Кратко изложены теоретические основы химических методов количественного анализа (гравиметрия, осадительное титрование, кислотно-основное титрование, комплексонометрия, окислительно-восстановительное титрование), рассмотрены решение типовых задач и построение кривых титрования, представлены контрольные задания по самостоятельной работе студентов технических и технологических вузов .

Целью настоящего учебного пособия является оказание практической помощи студентам при выполнении индивидуальных домашних заданий , курсовых и лабораторных работ.

Табл. 8 . Ил. 12 . Библиогр. 14 назв.

Темплан 2017 г. Изд. № .

ISBN

© СПбГЛТУ, 2017

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

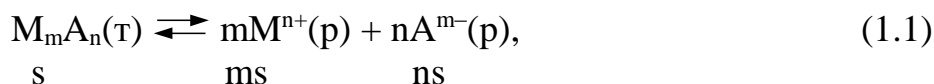
## 1.1. Растворимость и константа растворимости твердых электролитов в воде

Мерой *растворимости* вещества при данных условиях является концентрация его насыщенного раствора (моль/л, г/л, массовые и объемные проценты). *Коэффициентом растворимости* называют число массовых частей безводного вещества, насыщающего при данных условиях 100 массовых частей растворителя. Растворимость различных веществ в воде изменяется в широких пределах. Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, такое вещество принято называть *хорошо растворимым*; если растворяется менее 1 г вещества – *малорастворимым* и если менее 0,01 г вещества – *практически нерастворимым*. Однако абсолютно нерастворимые вещества не существуют.

Существенное или сильное влияние на водорастворимость твердых электролитов оказывает *химический состав водной среды (посторонние сильные электролиты, общие ионы, рН раствора, гидролиз ионов осадка и их комплексообразование)*.

### *Константа растворимости*

При равенстве скоростей растворения и осаждения между твердой фазой (осадком) и водным раствором установится химическое равновесие



характеризуемое константой равновесия

$$K_s = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n = \text{const}, \quad (1.2)$$

которую называют *концентрационной константой растворимости (произведением растворимости ПР<sup>к</sup>)*.

Таким образом, *в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение молярных концентраций его ионов в степени стехиометрических коэффициентов является постоянной величиной при данной температуре*.

Из понятия  $K_s$  (ПР) следуют условия образования и растворения осадков. *Осадок может образоваться, когда произведение молярных концентраций его ионов (ПКИ) достигает или превосходит величину  $K_s$ :*

$$\text{ПКИ} = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \geq K_s. \quad (1.3)$$

*Растворение осадка происходит тогда, когда ПКИ <  $K_s$ .*

Зная стандартную величину  $K_s^0$  или  $pK_s^0 = -\lg K_s^0$ , можно вычислить растворимость малорастворимого электролита  $M_m A_n$  в чистой воде при 25°C

$$s^{\circ} = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m n^n}}, \text{ моль / л} \quad (1.4)$$

или  $Ms^{\circ}$  (г / л), где  $M$  – молярная масса электролита. Равновесные молярности катионов  $M^{n+}$  и анионов  $A^{m-}$  в насыщенном водном растворе равны соответственно  $ms^{\circ}$  и  $ns^{\circ}$  (моль / л).

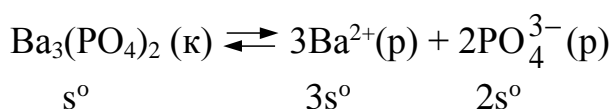
Стандартная константа растворимости  $K_s^{\circ}$  может быть вычислена по известной растворимости  $s^{\circ}$  (г / л) твердого электролита  $M_m A_n$  в чистой воде. Для этого сначала находят молярную величину растворимости  $s^{\circ}$  (моль / л)  $= s^{\circ}$  (г / л) /  $M$ , а затем вычисляют  $K_s^{\circ}$  по формуле

$$K_s^{\circ} = (ms^{\circ})^m \cdot (ns^{\circ})^n. \quad (1.5)$$

Приведем примеры расчета  $s^{\circ}$  и  $K_s^{\circ}$ .

**Пример 1.** Вычислить растворимость (моль / л, г / л)  $Ba_3(PO_4)_2$  в чистой воде, если  $K_s^{\circ}$  этой соли при  $25^{\circ}C$  равна  $6 \cdot 10^{-39}$ .

**Решение.** Для гетерогенного химического равновесия в насыщенном водном растворе



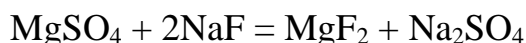
$$K_s^{\circ} = [Ba^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = (3s^{\circ})^3 (2s^{\circ})^2 = 108 (s^{\circ})^5;$$

откуда находим растворимость

$$s^{\circ} = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л, или } 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ г / л.}$$

**Пример 2.** Может ли образоваться осадок  $MgF_2$  ( $K_s^{\circ} = 6,5 \cdot 10^{-9}$ ) при смешении 100 мл 0,02 н. раствора  $MgSO_4$  и 25 мл 0,01 н. раствора  $NaF$ ? Ионную силу раствора не учитывать.

**Решение.** Напишем уравнение реакции



или  $Mg^{2+} + 2F^{-} = MgF_2$

и условие образования осадка  $MgF_2$ :  $[Mg^{2+}] \cdot [F^{-}]^2 \geq K_s^{\circ} (MgF_2)$ .

Находим молярные концентрации ионов после смешения растворов

$$[Mg^{2+}] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,01 \cdot 0,1}{0,1 + 0,025} = 0,008 \text{ М,} \quad [F^{-}] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,002 \text{ М}$$

и произведение концентраций ионов  $[Mg^{2+}] \cdot [F^{-}]^2 = 3,2 \cdot 10^{-8} > K_s^{\circ} (MgF_2)$ . Следовательно, осадок  $MgF_2$  может образоваться.

### **Способы выражения константы растворимости**

Для гетерогенного равновесия (1.1) растворения-осаждения малорастворимого твердого электролита  $M_m A_n$  (т) в справочниках обычно указывают *термодинамическую константу растворимости* при 25°C

$$K_s^0 = \text{ПР}^T = a_M^m \cdot a_A^n, \quad (1.6)$$

где  $K_s^0 < 1$  – величина, зависящая от природы растворяемого вещества и растворителя, при ионной силе раствора  $I = \sum C_i Z_i^2 \rightarrow 0$ ;  $a_M$  и  $a_A$  – равновесные активности ионов  $M^{n+}$  и  $A^{m-}$  в насыщенном растворе, определяемые произведением молярности иона на его коэффициент активности  $f$ , зависящий от ионной силы  $I$  и заряда иона  $Z$ .

В отличие от  $\text{ПР}^T$  величина  $\text{ПР}^K$  учитывает электростатическое взаимодействие ионов и зависит от ионной силы раствора. Термодинамическое и концентрационное произведения растворимости связаны соотношением

$$\text{ПР}^K = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \frac{\text{ПР}^T}{f_M^m \cdot f_A^n} > \text{ПР}^T. \quad (1.7)$$

Если ионы осадка в растворе вступают в конкурирующие реакции (кислотно-основные, комплексообразования), то равновесие между осадком и раствором характеризуется *условным произведением растворимости*

$$\text{ПР}^Y = C_M^m \cdot C_A^n = \frac{\text{ПР}}{x_M^m \cdot x_A^n} > \text{ПР}^K, \quad (1.8)$$

выраженным через общие молярности  $C_M$  и  $C_A$ , учитывающие соответственно свободные ионы  $M^{n+}$  и их комплексы, свободные анионы  $A^{m-}$  и их протонированные формы. В выражении (1.8)  $x_M$  и  $x_A$  определяют мольные (молярные) доли свободных катионов  $M^{n+}$  и анионов  $A^{m-}$ .

Величина  $\text{ПР}^Y$  зависит от условий протекания конкурирующих реакций и является константой только при постоянстве этих условий ( $I$ , рН, Т).

Располагая величинами  $\text{ПР}^T$ ,  $\text{ПР}^K$  и  $\text{ПР}^Y$ , можно вычислить молярную растворимость твердого соединения  $M_m A_n$  в заданных условиях по формуле (1.4) с использованием соответствующей величины  $\text{ПР}$  ( $K_s$ )

### 1.1.1. Растворимость осадков в присутствии общих ионов

В чистой воде равновесные концентрации катиона и аниона определяются молярной величиной растворимости соединения  $M_m A_n$  (т) и стехиометрией равновесия (1.1):

$$[M] = ms^0 \quad \text{и} \quad [A] = ns^0.$$

Если в насыщенный раствор введено избыточное количество осадителя, например аниона с концентрацией  $C_A$ , то равновесие сместится в сторону образования осадка и новые равновесные концентрации ионов будут равны

$$[M] = ms \quad \text{и} \quad [A] = ns + C. \quad (1.9)$$

Подставляя эти значения в выражение константы (1.2)

$$K_s = (ms)^m \cdot (ns + C_A)^n, \quad (1.10)$$

можно вычислить растворимость осадка  $M_m A_n$  по известным величинам  $K_s$  и  $C_A$ .

Если  $C_A \gg ns$ , то выражение (1.10) упрощается:

$$K_s = (ms)^m \cdot C_A^n \quad (1.11)$$

и

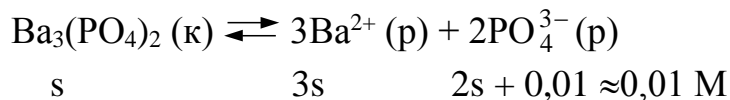
$$s = \sqrt[m]{K_s / (m^m \cdot C_A^n)}. \quad (1.12)$$

Уравнения (1.10) – (1.12) позволяют рассчитать растворимость осадка в присутствии избытка осадителя или вычислить необходимую избыточную концентрацию осадителя, обеспечивающую требуемое значение растворимости осадка.

При увеличении избыточной концентрации осадителя без комплексообразования растворимость осадка значительно или сильно уменьшается. Это используют в аналитической химии для понижения потерь осадка вследствие растворения при его промывании.

**Пример 3.** Как изменится при 25°C молярная растворимость  $Ba_3(PO_4)_2$  при добавлении 0,01 моль  $Na_3PO_4$  к 1 литру насыщенного водного раствора? Ионную силу раствора не учитывать.

**Решение.** После добавления сильного электролита  $Na_3PO_4$  равновесие



сместится влево с увеличением массы осадка и уменьшением концентрации  $Ba^{2+}$  в растворе:

$$K_s = (3s)^3 \cdot 0,01^2 = 2,7 \cdot 10^{-3} s^3 = 6 \cdot 10^{-39},$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 10^{-39}}{0,0027}} = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ М.}$$

Уменьшение растворимости по сравнению с чистой водой (см. пример 1) составит  $s^0 / s = 6,9 \cdot 10^3$ .

Гораздо сильнее растворимость фосфата бария понизится (в  $2 \cdot 10^8$  раз) при добавлении 0,01 моль  $BaCl_2$  к 1 л насыщенного раствора фосфата бария в чистой воде. Расчет растворимости проводится по формуле

$$s = 0,5 [PO_4^{3-}] = \sqrt{\frac{K_s}{4[Ba^{2+}]^3}} = 3,9 \cdot 10^{-17} \text{ М.}$$

Для малорастворимого соединения несимметричного типа избыток общего иона с меньшим зарядом ( $Ba^{2+}$ ) вызывает более резкое уменьшение растворимости соединения ( $Ba_3(PO_4)_2$ ), нежели избыток другого иона ( $PO_4^{3-}$ ). Это используется в химическом анализе для выбора и расчета условий практически полного осаждения ( $C \leq 10^{-6} \text{ М}$ ) определяемого иона.

### 1.1.2. Растворимость осадков с учетом влияния ионной силы раствора

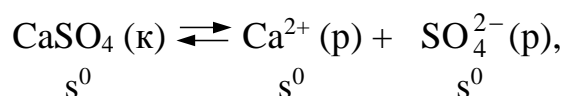
При более точных расчетах растворимости следует учитывать ионную силу раствора ( $I \geq 5 \cdot 10^{-4}$  М) и использовать уравнение (1.7) для определения  $PP^k$  при отсутствии конкурирующих реакций протонирования и комплексообразования ионов осадка.

В присутствии сильного растворимого электролита, не имеющего общих ионов с осадком, увеличивается ионная сила раствора, уменьшаются (при  $I < 0,1$  М) коэффициенты активности ионов осадка, концентрационное  $PP^k$  превышает справочную величину  $PP^r$  в соответствии с уравнением (1.7) и, как следствие, заметно *увеличивается растворимость осадка по сравнению с чистой водой (солевой эффект)*.

В присутствии сильного электролита, имеющего общий ион с осадком, незначительный солевой эффект компенсируется более сильным отрицательным влиянием общих ионов на растворимость осадка, в результате чего  $s < s^0$  и с учетом положительного солевого эффекта.

**Пример 4.** Вычислить растворимость  $CaSO_4$  (к) в его насыщенном водном растворе с учетом влияния ионной силы раствора, если при  $25^\circ C$   $K_s^0(CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ .

**Решение.** Сначала оценим растворимость осадка без учета солевого эффекта:



$$s^0 = \sqrt{K_s^0} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Расчет ионной силы раствора по формуле  $I = (0,005 \cdot 2^2 + 0,005 \cdot 2^2) / 2 = 0,02$  М позволяет затем найти величину коэффициента активности двухзарядного иона из справочных таблиц или вычислить по уравнению Дебая-Хюккеля

$$\lg f_i = -0,51 Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{при } I \leq 0,1. \quad (1.13)$$

Расчет дает  $f(Ca^{2+}) = f(SO_4^{2-}) = 0,56$ ,  $K_s = PP^k = K_s^0 / f_{\pm}^2 = 8,0 \cdot 10^{-5}$  и  $s_1 = 8,9 \cdot 10^{-3}$  М, что в 1,8 раза больше значения  $s^0$ , вычисленного без учета ионной силы раствора.

Таким образом, *при  $K_s^0 > 10^{-6}$  при расчете растворимости осадков следует учитывать солевой эффект*.

## 1.2. Влияние конкурирующих равновесий протонирования и комплексообразования на растворимость осадков

В реальных условиях на равновесие растворения-осаждения могут оказывать существенное или сильное влияние конкурирующие равновесия протонирования и комплексообразования. В результате связывания ионов малорастворимого соединения в виде недиссоциированных форм слабого электролита (кислоты, основания, комплекса) растворимость осадков возрастает.

В присутствии *слабых электролитов* (органические кислоты) и *неэлектролитов* (спирты, кетоны) *растворимость солей в воде понижается* за счет изменения истинных коэффициентов активности ионов, если не образуются комплексы с катионом или анионом соли.

### 1.2.1. Влияние рН кислой водной среды

Если малорастворимое соединение (соль, гидроксид) содержит ионы с выраженными протолитическими свойствами, его растворимость зависит от водородного показателя (рН) кислой водной среды.

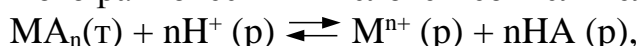
Растворимость солей, образованных анионами сильных кислот, возрастает незначительно при понижении рН среды от 7 до 1 благодаря солевому эффекту. Растворимость кристаллических галогенидов серебра и таллия (I) в воде и кислотах-неокислителях возрастает с увеличением степени ионности галогенидов в ряду  $I \rightarrow Br \rightarrow Cl \rightarrow F$  [5].

Для расчета условного произведения растворимости по уравнению (1.8) необходимые значения мольной доли  $x_A$  свободных анионов  $A^{n-}$  слабой кислоты  $H_nA$  определяют по обобщенному уравнению

$$x_A = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}, \quad (1.14)$$

где  $K_1, K_2, \dots, K_n$  – ступенчатые константы диссоциации слабой кислоты.

Для гетерогенного равновесия в кислоте-неокислителе



термодинамическая константа которого равна  $K = K_s^0, MA_n / K_{HA}^n$ , кислотостойкость солей  $MA_n$  ( $A^- - F^-, CN^-, OCN^-, NO_2^-, N_3^-$  и др.) рассчитывается

по уравнению

$$s^{n+1} = \frac{K_s^0}{n^n f_M^n f_A^n x_A^n}, \quad (1.15)$$

с использованием выражения

$$x_{A^-} = \frac{K_{HA}}{[H^+] + K_{HA}}, \quad (1.16)$$

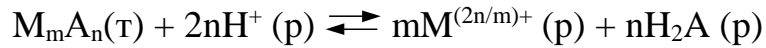
а при  $pH < 3$ , когда  $[H^+] > K_{HA}$ , по приближенной формуле



$$s^{n+1} \approx \frac{K_s [H^+]^n}{n^n K_{HA}^n}, \quad (1.17)$$

где  $K_s$  – концентрационная константа растворимости соли  $MA_n$ .

Для гетерогенного равновесия в кислоте-неокислителе



молярную растворимость соли, образованной анионом слабой кислоты  $H_2A$ , рассчитывают по уравнению

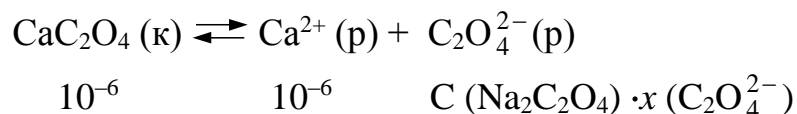
$$s^{m+n} = \frac{K_s^0}{m^m n^n f_M^m f_A^n x_A^n} \quad (1.18)$$

с использованием уравнения (1.14) при  $n = 2$  для молярной доли  $x_A$ , где  $A$  –  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  и др.

Расчеты показывают, что растворимость сульфидов  $MS$  ( $M$  –  $Pb$ ,  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $Hg$ ) сильно (в  $\approx 10^4$  раз) возрастает при уменьшении рН от 7 до 3 и еще в 200–240 раз при изменении рН от 3 до 1 в основном из-за связывания сульфид-ионов в слабые кислоты  $HS^-$  и  $H_2S$ . Растворимость фторидов  $MF_3$  ( $M$  –  $Sc$ ,  $Y$ ,  $La$ ) при тех же изменениях рН возрастает в  $\sim 2$  и 40 раз в основном из-за связывания фторид-ионов в молекулы слабой кислоты  $HF$ [5].

**Пример 5.** Какую избыточную концентрацию осадителя  $Na_2C_2O_4$  следует создать при рН 3, чтобы растворимость осадка  $CaC_2O_4$  ( $K_s^0 = 2,3 \cdot 10^{-9}$ ) не превышала  $10^{-6}$  моль / л? Ступенчатые константы диссоциации щавелевой кислоты  $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$  и  $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$  при  $25^\circ C$ . Ионную силу раствора не учитывать.

**Решение.** Для гетерогенного равновесия в кислой среде



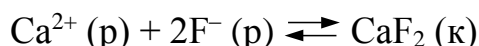
равновесную молярную долю оксалат-ионов вычисляем по формуле (1.14) при  $n = 2$  и полученное значение 0,05 подставляем в выражение для константы растворимости оксалата кальция:

$$K_s^0 = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 10^{-6} C (Na_2C_2O_4) \cdot 0,05 = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Затем находим  $C (Na_2C_2O_4) \geq 0,046$  моль / л.

**Пример 6.** Может ли образоваться осадок  $CaF_2$  ( $K_s^0 = 4,0 \cdot 10^{-11}$ ) в растворе, содержащем 0,01 моль / л  $CaCl_2$ , 0,01 моль / л  $KF$  и 0,06 моль / л  $HCl$ ?  $K_{HF} = 6,2 \cdot 10^{-4}$ . Решать с учетом ионной силы раствора.

**Решение.** Условием образования осадка  $\text{CaF}_2$  является соотношение  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 \geq K_s$ . В кислой среде с гетерогенным равновесием

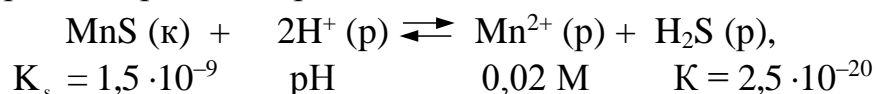


конкурирует гомогенное равновесие протонирования фторид-ионов в растворе  $\text{F}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HF}$ .

Общая ионная сила раствора равна 0,1 моль / л. Тогда коэффициенты активности ионов будут равны  $f(\text{Ca}^{2+}) = 0,405$ ,  $f(\text{F}^-) = 0,755$  [2], а концентрационная константа растворимости  $\text{CaF}_2$  составит  $1,7 \cdot 10^{-10}$ . Мольную долю анионов  $\text{F}^-$  вычисляем по формуле (1.14) при  $n = 1$  и  $[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 0,06 \text{ M}$ . Полученное значение  $x(\text{F}^-)$  вместе с значениями  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$  и  $[\text{F}^-] = 0,01 \cdot x(\text{F}^-)$  используем для определения ПКИ =  $10^{-2} \cdot (10^{-2} \cdot 0,0102)^2 = 1,04 \cdot 10^{-10}$ . Так как ПКИ =  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 < K_s$ , осадок  $\text{CaF}_2$  образоваться не может. Решение без учета ионной силы раствора приводит к неверному заключению.

**Пример 7.** При какой минимальной концентрации ионов водорода не будет выделяться осадок  $\text{MnS}$  ( $K_s^0 = 2,5 \cdot 10^{-10}$ ) в растворе 0,02 M по  $\text{MnCl}_2$  и 0,06 M по  $\text{Na}_2\text{S}$ ? Константы ионизации  $\text{H}_2\text{S}$  равны  $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$  и  $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$  при 25°C.

**Решение.** Осадок  $\text{MnS}$  не будет выделяться при условии  $[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] < K_s$ . Рассмотрим гетерогенное равновесие



которое смещается вправо при понижении pH раствора. При общей ионной силе электролита 0,24 M коэффициенты активности двухзарядных ионов равны 0,414 [2], а концентрационная константа растворимости  $\text{MnS}$  составит  $1,5 \cdot 10^{-9}$ . Тогда  $[\text{S}^{2-}] < K_s / [\text{Mn}^{2+}]$ . Так как  $[\text{S}^{2-}] = C(\text{Na}_2\text{S}) \cdot x(\text{S}^{2-}) < 7,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ , то согласно формуле (1.15) при  $n = 2$  получаем уравнение

$$[\text{H}^+]^2 + 10^{-7} [\text{H}^+] - 2,05 \cdot 10^{-14} = 0, \quad (1.19)$$

решая которое, находим  $[\text{H}^+]_{\text{min}} = 1,02 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  и  $\text{pH} = 6,99$ .

При строгом расчете растворимости в чистой воде осадка соли, содержащей анионы слабой кислоты, следует учитывать влияние гидролиза аниона. В результате частичного связывания анионов в недиссоциированные формы кислоты растворимость осадка возрастает.

Если без учета гидролиза растворимость осадка меньше  $10^{-9} \text{ M}$ , то ионы  $\text{OH}^-$ , образующиеся в результате гидролиза соли, практически не нарушают равновесие ионизации воды и  $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M} = \text{const}$  при 25°C.

### 1.2.2. Влияние комплексообразования катиона

При побочной реакции комплексообразования катиона растворимость осадка соли (гидроксида, оксида) возрастает. В этом случае для расчетов по уравнениям (1.8) и (1.4) необходимо знать численное значение мольной доли  $x(M)$  свободных (раскомплексованных) катионов  $M$ .

Мольную долю  $x(M)$  вычисляют для известного значения равновесной молярности  $[L]$  лиганда по формуле

$$x(M) = [M] / C(M) = [1 + \sum_i^n (\beta_i [L]^i)]^{-1}, \quad (1.20)$$

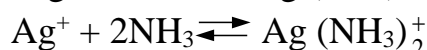
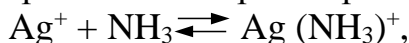
где  $C(M) = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$  и  $\beta_i$  – общие концентрационные константы устойчивости (образования) комплексов  $ML_i$ . Обратную величину  $1/x(M)$  называют функцией закомплексованности.

**Пример 8.** Рассчитать растворимость йодида серебра в 2 М растворе аммиака.  $K_s^0(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ;  $\lg \beta_1 = 3,32$  и  $\lg \beta_2 = 7,23$  для аммиачных комплексов серебра.

**Решение.** С гетерогенным равновесием



конкурируют гомогенные равновесия в растворе



с общими константами  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Рассчитаем мольную долю свободных катионов  $Ag^+$  по формуле (1.20)

$$x(Ag^+) = (1 + 2\beta_1 + 2^2\beta_2)^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-8}.$$

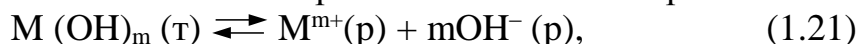
Находим условное произведение растворимости  $AgI$

$$PP^y = \frac{K_s^0}{x(Ag^+)} = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ и вычисляем растворимость } s = \sqrt{PP^y} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

### 1.3. Расчет растворимости твердых гидроксидов в воде и щелочных средах

Влияние величины рН на растворимость гидроксидов металлов в водно-щелочной среде представляет интерес при определении условий практически полного осаждения или эффективного маскирования катионов в виде растворимых гидроксокомплексов.

В водном растворе, насыщенном относительно малорастворимого гидроксида  $M(OH)_m$ , устанавливается гетерогенное химическое равновесие



термодинамическая константа которого определяется выражением

$$K_s^0 = PP^r = a(M^{m+}) \cdot a^m(OH^-) = \text{const}(T). \quad (1.22)$$

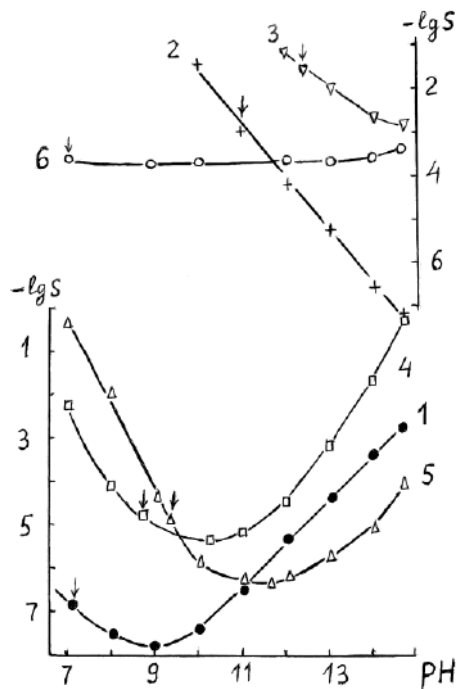
Молярную растворимость  $M(OH)_m$  в чистой воде и водно-щелочной среде рассчитывают с учетом ионной силы раствора и образования мономерных гидроксокомплексов по обобщенному уравнению

$$s = C_M = \frac{K_s^0}{f(M^{m+}) f(OH^-)^m} \sum_{i=0}^n \beta_i [OH^-]^{i-m}, \quad (1.23)$$

где  $C_M$  – общая молярность всех химических форм  $M$  в насыщенном растворе;  $\beta_0 = 1$ ,  $(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i)$  – общие константы устойчивости гидроксокомплексов  $MOH^{(m-1)+}, \dots, M(OH)_i^{(m-i)-}$ .

Концентрацию свободных анионов  $OH^-$  и величину  $pH^0$  насыщенных растворов гидроксидов или оксидов в чистой воде (на рис.1.1 указаны стрелками) находят путем решения соответствующей системы уравнений.

Растворимость свежееосажденных аморфных гидроксидов выше, чем кристаллических модификаций. Растворимость последних заметно зависит от структуры, уменьшаясь при переходе к стабильным модификациям.



**Рис.1.1.** Рассчитанная зависимость растворимости  $s$  (моль/л) твердых гидроксидов от водородного показателя  $pH$  водно-щелочной среды при  $t = 25^\circ C$

1 –  $\beta$ - $Be(OH)_2$ , 2 – свежееосажденный  $Mg(OH)_2$ , 3 –  $Ca(OH)_2$ ,  
4 –  $\epsilon$ - $Zn(OH)_2$ , 5 –  $\beta$ - $Cd(OH)_2$ , 6 –  $\alpha$ - $HgO$ .

Расчеты показывают [6], что при увеличении  $pH$  или активной щелочности водной среды молярная растворимость оснований  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Sr(OH)_2$  и  $Ba(OH)_2$  монотонно уменьшается, следуя приближенному уравнению  $s = K_s / [OH^-]^2$  (см. рис. 1.1, кривые 2 и 3).

При этом эффект сильного понижения растворимости в присутствии общих  $\text{OH}^-$ -ионов не компенсируется слабым положительным эффектом образования непрочных гидросокомплексов  $\text{MOH}^+$  и  $\text{M}(\text{OH})_2$ .

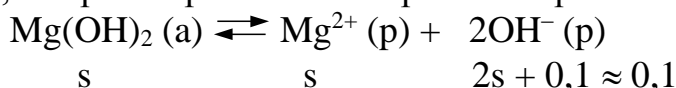
У  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , как и  $\text{HgO}$  (рис.1.1. кривая б), практически отсутствует эффект общих ионов  $\text{OH}^-$ . Анализ показывает, что условиями отсутствия этого эффекта являются высокие значения константы устойчивости  $\beta_2$  нейтрального комплекса  $\text{M}(\text{OH})_2$  и его молярной доли в чисто водном растворе ( $x^\circ \geq 0,9$ ). У  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (рис.1.1, кривая 4) и  $\text{Co}(\text{OH})_2$  заметно понижающее (в 2 раза) влияние общих ионов  $\text{OH}^-$  на растворимость в щелочи, а наиболее сильное влияние (в 350 раз) у  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

**Пример 9.** Рассчитать растворимость свежесожденного основания  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $K_s^0 = 6 \cdot 10^{-10}$ ) при  $25^\circ\text{C}$  в 0,1 М растворе  $\text{NaOH}$  с учетом ионной силы раствора и образования гидросокомплекса  $\text{MgOH}^+$  ( $\beta_1 = 3,6 \cdot 10^2$ ).

**Решение.** Растворимость аморфного  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в чистой воде вычисляем по формуле (1.4)

$$s^\circ = (K_s^0 / 4)^{1/3} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

В щелочном 0,1 М растворе  $\text{NaOH}$  гетерогенное равновесие



сместится влево из-за увеличения концентрации гидроксид-ионов, общих с анионами осадка, и растворимость  $s$  основания уменьшится.

Рассчитаем сначала величину  $s$  без учета комплексообразования, но с учетом ионной силы раствора с использованием формул (1.7) и (1.4):

$$I = C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ М, } f(\text{Mg}^{2+}) = 0,45, f(\text{OH}^-) = 0,76 \text{ [2],}$$

$$K_s = \text{ПР}^k = 6 \cdot 10^{-10} / (0,45 \cdot 0,76^2) = 2,3 \cdot 10^{-9},$$

$$s = K_s / [\text{OH}^-]^2 = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ М} \ll s^\circ.$$

С учетом гомогенного равновесия в щелочном растворе  $\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MgOH}^+$  с константой  $\beta_1$  найдем мольную долю свободных катионов  $\text{Mg}^{2+}$  по формуле (1.20)  $x(\text{Mg}^{2+}) = 1 / (1 + \beta_1 [\text{OH}^-]) = 2,7 \cdot 10^{-2}$ , условное произведение растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$   $\text{ПР}^y = \text{ПР}^k / x(\text{Mg}^{2+}) = 8,6 \cdot 10^{-8}$  и вычислим растворимость  $s' = \text{ПР}^y / [\text{OH}^-]^2 = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ . Полученное значение  $s'$  в 37 раз превышает величину  $s$ , вычисленную без учета комплексообразования катиона магния, но в 60 раз меньше растворимости  $s^\circ$  в чистой воде (влияние общих ионов  $\text{OH}^-$  преобладает).

### ***Минимальная растворимость амфотерных гидроксидов***

Анализ уравнения (1.23) приводит к заключению о том, что *минимальная растворимость амфотерных гидроксидов  $\text{M}(\text{OH})_n$  наблюдается при оптимальной концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов, когда среди равновесных частиц в растворе преобладают нейтральные комплексы*

$M(OH)_n$ . В частности, из условия максимума молярной доли  $x$   $[M(OH)_2]$  получаем согласно [7] уравнение

$$2\beta_4 [OH^-]^4 + \beta_3 [OH^-]^3 - \beta_1 [OH^-] - 2 = 0, \quad (1.24)$$

приближенное решение которого с использованием метода Ньютона и констант  $\beta_i$  позволяет найти оптимальные значения  $[OH^-]_{opt}$  и затем  $s_{min}$  по формуле (1.23).

#### 1.4. Гравиметрические методы анализа

*Гравиметрические методы анализа* – методы количественного химического анализа, основанные на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного в элементном виде или в виде соединения определенного состава.

Гравиметрическое определение можно разделить на три группы:

- метод осаждения – осаждение определяемого компонента в виде малорастворимого соединения ( $SO_4^{2-}$  в виде  $BaSO_4$ );
- метод отгонки – выделение определяемого компонента в виде летучего соединения ( $CO_2$  в карбонатах);
- метод выделения – количественное выделение определяемого компонента ( $H_2O$  в гидратах). Наиболее широко используется метод осаждения.

##### *Вычисление результатов определения*

При выполнении вычислений в гравиметрическом анализе удобно пользоваться *гравиметрическим фактором  $F$* :

$$F = \frac{aM(\text{молекулярная масса определяемого компонента})}{bM(\text{молекулярная масса гравиметрической формы})}, \quad (1.25)$$

где  $a, b$  – стехиометрические коэффициенты, уравнивающие числа моль определяемого компонента в числителе и знаменателе. Тогда масса определяемого компонента рассчитывается по формуле  $m(\text{определяемого компонента}) = F \cdot m(\text{гравиметрической формы})$ .

Массовая доля  $w(\%)$  определяемого вещества в образце:

$$w = m_{\text{грав.ф.}} \cdot F \cdot 100 / m_{\text{нав}}, \quad (1.26)$$

где  $m_{\text{нав}}$  – масса навески образца, взятого для анализа.

**Таблица 1.1.** Примеры гравиметрических факторов

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	$F$
$Cl^-$	$AgCl$	$M(Cl) / M(AgCl) = 0,2474$
$Mg^{2+}$	$Mg_2P_2O_7$	$2 \cdot M(Mg) / M(Mg_2P_2O_7) = 0,2184$

Ni <sup>2+</sup>	NiC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	M(Ni) / M(NiC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) = 0,2032
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	M(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) / M(Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )=0,6378

#### 1.4.1. Решение типовых задач

**Пример 10.** Какой должна быть навеска сплава с массовой долей серы 2% для ее гравиметрического определения в виде сульфата бария, чтобы при анализе можно было получить 0,5 г осадка?

**Решение.**

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

$m(\text{S}) = F \cdot m(\text{BaSO}_4) = 0,1373 \cdot 0,5 = 0,0687\text{г}$ . Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} m(\text{S}) \quad \quad - \quad 2\% \\ m(\text{сплава}) \quad - \quad 100\% \end{array}$$

$$m(\text{сплава}) = \frac{m(\text{S}) \cdot 100\%}{2\%} = \frac{0,0687 \cdot 100}{2} = 3,4350\text{г}$$

**Пример 11.** Для анализа смеси химически чистых CaCO<sub>3</sub> и SrCO<sub>3</sub> была взята навеска 0,6566г и подвергнута прокаливанию. Масса прокаленного осадка равна 0,4186г. Вычислить процентный состав (по массе) смеси карбонатов.

**Решение.** В результате прокаливании смеси чистых CaCO<sub>3</sub> и SrCO<sub>3</sub> образовался осадок, содержащий оксиды кальция и стронция.

Пусть X – масса CaCO<sub>3</sub>. Тогда:

$$F(\text{CaO} / \text{CaCO}_3) = \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{56}{100} = 0,5600,$$

$$m(\text{CaO}) = F(\text{CaO} / \text{CaCO}_3) \cdot m(\text{CaCO}_3) = 0,56 \cdot X$$

Пусть Y – масса SrCO<sub>3</sub>. Тогда :

$$F(\text{SrO}/\text{SrCO}_3) = \frac{M(\text{SrO})}{M(\text{SrCO}_3)} = \frac{103,6}{147,6} = 0,7019,$$

$$m(\text{SrO}) = F(\text{SrO}/\text{SrCO}_3) \cdot m(\text{SrCO}_3) = 0,7019 \cdot Y.$$

Составляем систему уравнений с двумя неизвестными X, Y:

$$X + Y = 0,6566,$$

$$0,5600 \cdot X + 0,7019 \cdot Y = 0,4186.$$

В результате решения системы уравнений получаем:

$$m(\text{CaCO}_3) = X = 0,2979 \text{ г}, \quad m(\text{SrCO}_3) = Y = 0,3587 \text{ г},$$

$$w(\text{CaCO}_3) = m(\text{CaCO}_3) \cdot 100\% / m(\text{смеси}) = 0,2979 \cdot 100\% / 0,6566 = 45,37\%,$$

$$w(\text{SrCO}_3) = m(\text{SrCO}_3) \cdot 100\% / m(\text{смеси}) = 0,3587 \cdot 100\% / 0,6566 = 54,63\%.$$

При проведении анализа различных технических материалов, содержащих *внешнюю и гигроскопическую влагу*, часто делают пересчет результата анализа на сухое вещество. Под *сухим веществом* понимают сумму всех составных частей продукта без внешней и гигроскопической влаги. Удаляют внешнюю и гигроскопическую влагу в результате высушивания материала до постоянной массы обычно при температуре выше 105 °С. *Гигроскопической* называют влагу, адсорбированную веществом из окружающего воздуха. Наощупь такое вещество может казаться сухим. Избыточную влагу, содержащуюся в веществе сверх гигроскопической, называют *внешней влагой*, а вещество, содержащее внешнюю влагу, – влажным или мокрым. Высушиванием на воздухе при обычной температуре внешняя влага может быть удалена, и вещество становится воздушно-сухим, содержащим только гигроскопическую влагу. Последняя удаляется при более высокой температуре.

**Пример 12.** Из навески суперфосфата массой 0,5302 г, содержащего 14,50% влаги, получили 0,3240 г прокаленного осадка  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Вычислить массовую долю (%)  $\text{P}_2\text{O}_5$  во влажном и абсолютно сухом суперфосфате.

**Решение.**

$$F(\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{P}_2\text{O}_5)}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{142}{222,6} = 0,64,$$

$$m(\text{P}_2\text{O}_5) = F(\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,64 \cdot 0,3240 = 0,2074 \text{ г},$$

$$m(\text{влаги}) = w(\text{влаги}) \cdot m(\text{суперфосфата}) / 100\% = 14,50\% \cdot 0,5302 / 100\% = 0,0769 \text{ г},$$

$$m(\text{сух. суперфосфата}) = m(\text{суперфосфата}) - m(\text{влаги}) = 0,5302 - 0,0769 = 0,4533 \text{ г},$$

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = m(\text{P}_2\text{O}_5) / m(\text{суперфосфата}) = 0,2074 \cdot 100\% / 0,5302 = 39\%,$$

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = m(\text{P}_2\text{O}_5) / m(\text{сух. суперфосфата}) = 0,2074 \cdot 100\% / 0,4533 = 46\%.$$

### **Промывание осадка**

Промывание необходимо для удаления ионов, которые не улетучиваются при переводе осадка в гравиметрическую форму.

Промывная жидкость для кристаллических осадков обычно содержит летучие электролиты. Осадки веществ с растворимостью  $10^{-6} - 10^{-5}$  моль/л промывают растворами электролитов, содержащих одноименные с осадком



ионы. Например, осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ( $s = 4,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л) промывают раствором оксалата аммония.

Общий объем промывной жидкости не должен превышать 100 мл. Осадок освобождается от загрязняющих веществ более полно, если его промывать многократно небольшими порциями промывной жидкости, нежели при двух – трехкратном промывании большими порциями:

$$C_n = C_0 [V_0 / (V_0 + V)]^n \quad (1.27),$$

где  $C_n$  - концентрация примесей после  $n$  – го промывания;  $C_0$  - начальная концентрация примесей;  $V_0$  – объем промывной жидкости, остающейся в осадке после промывания;  $V$  – объем каждой порции промывной жидкости. При двухкратном промывании осадка порциями по 30мл (при  $V_0 = 1$ мл)

$$C_2 = C_0 [1 / (1 + 30)]^2 = 1 \cdot 10^{-3} \cdot C_0$$

При шестикратном промывании осадка порциями промывной жидкости по 10мл

$$C_6 = C_0 [1 / (1 + 10)]^6 = 5 \cdot 10^{-7} \cdot C_0$$

Видно, что при шестикратном промывании осадка концентрация примесей в осадке приближенно на три порядка меньше, по сравнению с двухкратным промыванием при использовании одного и того же объема жидкости (60мл).

**Пример 13.** Достаточно ли трехкратного промывания на фильтре осадка гидроксида железа (III) порциями промывной жидкости по 10 мл для очистки от примесей хлорида калия, концентрация которого в исходном растворе 0,1 М, а объем удерживаемой жидкости 1 мл?

**Решение.** Найдем концентрацию  $C_{\text{KCl(3)}}$  после трехкратного промывания:

$$C_3 = C_0 [V_0 / (V_0 + V)]^3 = 0,1 [1 / (1 + 10)]^3 = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Эта концентрация больше, чем  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л (критерий полноты осаждения). Следовательно, трехкратного промывания не достаточно для очистки осадка гидроксида железа (III) от примесей хлорида калия.

Промывание осадка может приводить к существенным потерям определяемого вещества за счет растворения осадка. Поэтому в качестве промывной жидкости воду используют в редких случаях. Обычно в промывную жидкость вводят электролит, имеющий одноименный ион с осадком.

**Пример 14.** Какой объем 0,05 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  нужно прибавить к 300мл воды, чтобы при промывании осадка  $\text{BaSO}_4$  массой 0,5г потери за счет растворимости не превышали 0,01%?

**Решение.** Найдем массу потерь  $\text{BaSO}_4$ :

$$m(\text{потерь BaSO}_4) = w(\text{потерь})\% \cdot m(\text{осадка}) / 100\% = 0,01\% \cdot 0,5 / 100\% = 5 \cdot 10^{-5} \text{ г,}$$

$$n(\text{потерь BaSO}_4) = m(\text{потерь BaSO}_4) / M(\text{BaSO}_4) = 5 \cdot 10^{-5} / 233,3 =$$

$= 2,1 \cdot 10^{-7}$  моль. Пусть  $V(\text{л})$  – объем 0,05 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , который нужно прибавить к 300мл воды. Найдем растворимость осадка ( $s$ , моль/л), соответствующую данным потерям:

$$s = n(\text{потерь BaSO}_4) / (V + 0,3) = 2 \cdot 10^{-7} / (V + 0,3)$$

Константа растворимости для  $\text{BaSO}_4$ :

$$K_s = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = s \cdot 0,05 \cdot V / (V + 0,3) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Допустим, что  $V$  много меньше 0,3, тогда  $(V + 0,3) \approx 0,3$ . Подставляем выражение для растворимости и решаем уравнение с одним неизвестным относительно  $V$ :  $1,1 \cdot 10^{-10} = 2,1 \cdot 10^{-7} \cdot 0,05 \cdot V / 0,3^2$ .  $V = 0,94 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0,94 \text{ мл}$

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В основе титриметрического метода анализа лежит *закон эквивалентов*: **вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах, т.е. число эквивалентов одного вещества ( $n_1$ ) равно числу эквивалентов другого вещества ( $n_2$ ),  $n_1 = n_2$ .**

Так как  $n = CV \cdot 10^{-3}$ , где  $C$  — молярная концентрация эквивалента (нормальность),  $V$  — объем в мл, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (2.1)$$

Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ (пусть  $C_2$ ), если известны объем его раствора и объем и концентрация прореагировавшего с ним вещества. Зная молярную массу

$$\text{эквивалента } M_{э,2}, \text{ находят массу вещества } m_2 = C_2 V_2 M_{э,2} \quad (2.2)$$

В титриметрическом методе анализа раствор с известной концентрацией называют *титрантом*. Процесс *титрования* заключается в добавлении небольшими порциями титранта к раствору определяемого вещества. После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие реакции титрования. В *точке эквивалентности* определяемое вещество и титрант находятся в эквивалентных количествах.

*Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям*: 1) быть строго стехиометричной; 2) протекать достаточно быстро; 3) протекать количественно, поэтому константа равновесия должна быть высокой; 4) должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности.

Экспериментально конец титрования можно установить двумя способами: 1) визуально — по изменению окраски индикатора; 2) физико-химическим методом — по изменению какого-либо физико-химического свойства раствора. Разность объемов в точке эквивалентности и точке конца титрования определяет погрешность титрования.

По способу выполнения различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя [9].

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации определяемого вещества, титранта, продуктов реакции. Пропорционально

концентрациям этих веществ изменяются свойства раствора. *Кривая титрования* – это графическая зависимость свойства раствора от состава раствора в процессе титрования. Кривые титрования позволяют проследить процесс титрования, определить способ установления точки эквивалентности и оценить погрешность титрования.

По оси ординат обычно откладывают свойство среды, например pH, по оси абсцисс - объем добавленного титранта  $V_T$  или *степень оттитрованности*  $f$ , где

$$f = n_T/n_o = C_T V_T / C_o V_o = C_T V_T / C_T V_{TЭ} = V_T / V_{TЭ} \quad (2.3)$$

$n_T$  - число эквивалентов оттитрованного вещества,  $n_o$  - исходное число эквивалентов определяемого вещества. Степень оттитрованности выражают также в процентах. До точки эквивалентности  $f < 1$  (<100%), после точки эквивалентности  $f > 1$  (>100%), в точке эквивалентности  $f = 1$  (100%).

## 2.1. Кислотно-основное титрование

В основе кислотно-основного титрования протолитов лежит реакция кислотно-основного взаимодействия:

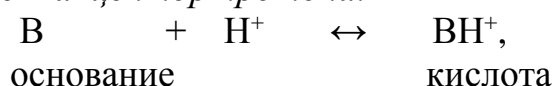
HA (кислота) + B (основание)  $\leftrightarrow$  HB<sup>+</sup>( сопряженная кислота) + A<sup>-</sup> (сопряженное основание)

### ***H-кислоты и основания***

Согласно теории Бренстеда-Лоури (1923г.) кислота – это *донор протона* (H<sup>+</sup>)



а *основание* – *акцептор протона*.



*Амфипротные соединения* могут как отдавать, так и присоединять протоны.

В водной среде с полным переходом протона от кислоты к основанию сила диссоциирующей кислоты HA определяется *константой кислотности*

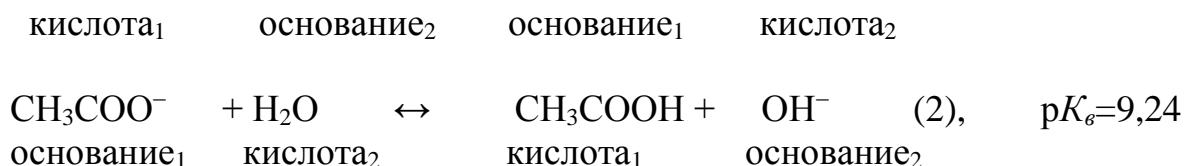
$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}},$$

а сила диссоциирующего основания B - *константой основности*

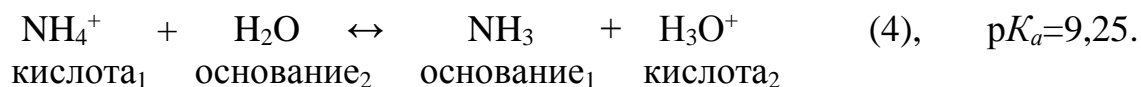
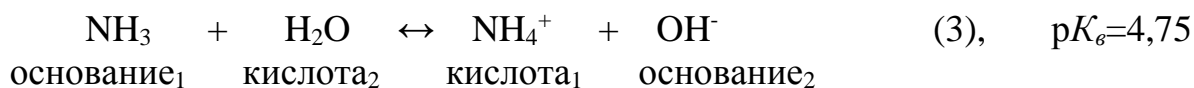
$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}},$$

где  $a$  - термодинамические активности частиц. В частности, в водных растворах слабой кислоты CH<sub>3</sub>COOH и слабого основания NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O устанавливаются протолитические равновесия





и соответственно



Реакции (2) и (4) в рамках теории Аррениуса являются гидролизом солей по ионам CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, а согласно протонной теории представляют собой равновесия диссоциации заряженных частиц основания CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> и кислоты NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в водной среде. При кислотно-основном взаимодействии (2) происходит передача протона от кислоты H<sub>2</sub>O к основанию CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> с образованием сопряженных с ними основания OH<sup>-</sup> и кислоты CH<sub>3</sub>COOH с константой равновесия

$$K_{6,CH_3COO^-} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_{Г,CH_3COO^-}.$$

Аналогично для кислотно-основного взаимодействия (4) имеет место равенство

$$K_{a,NH_4^+} = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]} = K_{Г,NH_4^+}.$$

Соответственно константа основности CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> равна константе гидролиза ацетат-аниона, а константа кислотности NH<sub>4</sub><sup>+</sup> равна константе гидролиза катиона аммония.

Буферные растворы представляют собой кислотно-основные пары, состоящие из слабой кислоты (например, CH<sub>3</sub>COOH) и сопряженного основания (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) или из слабого основания (например, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) и сопряженной кислоты (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Для любой сопряженной кислотно-основной пары в водном растворе справедливы выражения

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ при } 25^\circ\text{C}$$

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14,0,$$

где K<sub>w</sub> – константа автопротолиза (ионное произведение) воды, pK = -lgK.

Величина K<sub>w</sub> существенно возрастает при нагревании (pK<sub>w</sub>=14,98 при 0<sup>o</sup>C и 12,26 при 100<sup>o</sup>C). Соответственно уменьшается водородный показатель pH = -lga<sub>H<sup>+</sup></sub> = 0,5pK<sub>w</sub> чистой воды и нейтрального водного раствора (7,49 → 6,13 при t=0 → 100<sup>o</sup>C).

Сила кислоты или основания зависит от кислотно-основных свойств растворителя. Чем более сильным основанием является протофильный

растворитель, тем в большей степени диссоциируют в нем кислоты и тем в меньшей степени – основания. Например, кислотные свойства веществ в жидком аммиаке (средство к протону  $F=9,0$  эВ) проявляются сильнее, чем в воде ( $F=7,14$ эВ). Протогенные растворители с преобладающими кислотными свойствами усиливают диссоциацию оснований и подавляют диссоциацию растворенных кислот. В водном растворе самой сильной кислотой является ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а самым сильным основанием – ион  $\text{OH}^-$ .

### 2.1.1. Расчет кривых кислотно-основного титрования

В процессе титрования изменяется рН раствора. Кривые титрования строят в координатах  $pH - f$  или  $pH - V_T$ . Значения  $f$  – универсальны для любой кривой титрования, значения  $V_T$  – зависят от объема титруемого вещества и от концентраций реагирующих веществ. Удобно строить кривую титрования в координатах  $pH-f$ , так как в этом случае вид кривой титрования не зависит от объема титруемого вещества в отличие от кривой титрования в координатах  $pH-V_T$ . Кривая титрования имеет S-образную форму. На кривой наблюдаются области постепенного (до и после точки эквивалентности) и резкого (вблизи точки эквивалентности) изменения рН. Область резкого изменения называется *скачком титрования*.

#### ***Факторы, влияющие на величину скачка титрования***

На кривых титрования одноосновных протолитов (кислот и оснований) наблюдается один скачок. На величину скачка титрования влияет ряд факторов.

***Концентрация протолита.*** Чем ниже концентрация титруемого протолита или титранта, тем меньше скачок титрования. Так, при титровании 0,1М раствора сильной одноосновной кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) 0,1 М раствором  $\text{NaOH}$  и наоборот скачок титрования составляет примерно 6 единиц рН, при титровании 0,01 и 0,001М кислоты – соответственно 3,4 и 1,4 единицы рН, при  $10^{-4}$ М – скачок титрования исчезает.

***Температура.*** При нагревании раствора увеличиваются константы диссоциации воды и слабых протолитов. Из-за значительного (в 525 раз) увеличения константы автопротолиза воды  $K_w$  в интервале температур 0...100<sup>0</sup>С показатель рН воды и водных растворов оснований заметно уменьшается. Это приводит к смещению точки эквивалентности и ветви кривой за ней в область меньших значений рН; в результате скачок титрования протолитов заметно уменьшается.

***Природа титруемого протолита.*** Скачок титрования уменьшается с уменьшением  $K_a$  кислоты и  $K_b$  основания. Так, при титровании 0.1М растворов сильных кислот и оснований скачок титрования составляет примерно 6 единиц рН. Если  $K_a(K_b) = 10^{-3}$ , то скачок уменьшается до 3-4 единиц рН. При  $K_a(K_b) = 10^{-7}-10^{-9}$  скачок титрования вырождается в точку

перегиба и определение конца титрования становится практически невозможным. Нетрудно показать, что с помощью индикаторов можно оттитровать слабый протолит с константой  $K_a (K_b) > 10^{-8}$  при исходной концентрации анализируемого раствора  $> 10^{-2}$ М. Следовательно, *условием обнаружения скачка на кривой титрования является неравенство*

$$K_a (K_b) C_0 > 10^{-10}.$$

Различают следующие варианты титрования протолитов: 1) титрование сильной кислоты сильным основанием; 2) титрование сильного основания сильной кислотой; 3) титрование слабой кислоты сильным основанием; 4) титрование слабого основания сильной кислотой; 5) титрование многоосновных кислот или оснований; 6) титрование смесей кислот или смесей оснований разной силы.

Независимо от варианта титрования при построении кривых рассчитывают рН на следующих четырех этапах: 1) до начала титрования; 2) титрование до точки эквивалентности; 3) в точке эквивалентности; 4) титрование после точки эквивалентности.

### ***Титрование сильной одноосновной кислоты сильным основанием***

Рассмотрим поэтапно процесс титрования сильной кислоты сильным основанием:

1) *До начала титрования* и при титровании *до точки эквивалентности* значение рН определяется только ионами водорода неоттитрованной сильной кислоты, так как автопротолизом воды можно пренебречь:

$$[H^+] = C_{\text{кислоты}} = \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T} \quad (2.4)$$

где  $C_0$  – исходная молярная концентрация эквивалента (нормальность) кислоты,  $V_0$  – исходный объем кислоты,  $V_T$  – объем титранта,  $V_{TЭ}$  – объем титранта в точке эквивалентности. Для расчета кривой титрования в координатах рН –  $V_T$  пользуемся формулой

$$pH = -\lg \left[ \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T} \right] \quad (2.5)$$

Чтобы исключить объемы участвующих в титровании веществ, из формулы (2.3) выразим  $V_T$  и подставим в (2.5). В результате получаем формулу для кривой титрования в координатах рН -  $f$

$$pH = -\lg \frac{C_0 C_T (1 - f)}{(C_T + f C_0)} \quad (2.6)$$

2) *После точки эквивалентности* значение рН определяется избытком добавленного титранта (сильного основания). Так как  $[OH^-] = C_0 (f - 1) \frac{V_0}{(V_0 + V_T)}$ , концентрация катионов водорода определяется формулой

$$[H^+] = K_w / [OH^-] = \frac{K_w (V_0 + V_T)}{C_T V_T - C_0 V_0} \quad (2.7)$$

где  $K_w$  – константа автопротолиза воды. При построении кривой титрования в координатах  $pH - V_T$  пользуемся следующей формулой :

$$pH=14-\lg\left[\frac{V_0+V_T}{C_T V_T - C_0 V_0}\right]. \quad (2.8)$$

Чтобы исключить объемы участвующих в титровании веществ, из формулы (2.3) выразим  $V_T$  и подставим в (2.8). В результате получаем формулу для расчета кривой титрования в координатах  $pH-f$

$$pH=14-\lg\left[\frac{C_T + fC_0}{C_T C_0 (f-1)}\right]. \quad (2.9)$$

3) В точке эквивалентности величина  $pH$  определяется автопротолизом воды:

$$pH=0,5pK_w=7 \quad (K_w=10^{-14}) \quad (2.10)$$

**Пример 1.**

1) Построить кривую титрования 15,0 мл 0,10 М HCl раствором 0,15 М NaOH в координатах  $pH-V_T$ .

2) Построить кривую титрования 0,10М HCl раствором 0,15 М NaOH в координатах  $pH-f$ .

Для кривых титрования, построенных в координатах  $pH - V_T$ , необходимо определить эквивалентный объем титранта:

$$V_{TЭ} = C_0 V_0 / C_T = 0,10 \cdot 15,0 / 0,15 = 10 \text{ мл}$$

Для расчета кривых титрования заполним следующие таблицы:

**Таблица 2.1** - Титрование сильной кислоты сильным основанием (координаты  $pH - V_T$ )

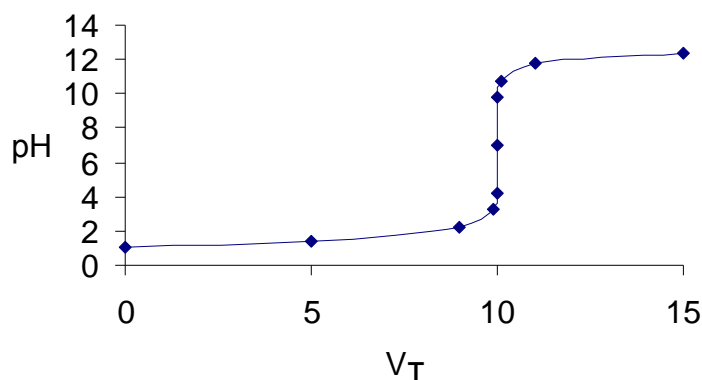
$f=V_T/V_{TЭ}$	$V_T=f V_{TЭ}$	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула pH (pH- $V_T$ )	pH
0	0	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.5)	1,0
0,5	5	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.5)	1,43
0,9	9	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.5)	2,20
0,99	9,9	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.5)	3,22
0,999	9,99	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.5)	4,22
1	10	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	(2.10)	7
1,001	10,01	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.8)	9,78
1,01	10,1	H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.8)	10,78
1,1	11	H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.8)	11,76
1,5	15	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.8)	12,40

**Таблица 2.2** - Титрование сильной кислоты сильным основанием (координаты  $pH-f$ )

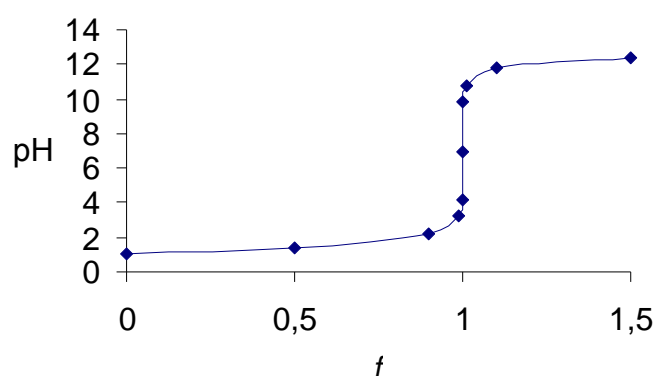
$f=V_T/V_{TЭ}$	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула pH (pH- $V_T$ )	pH
0	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.6)	1
0,5	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.6)	1,43

0,9	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.6)	2,20
0,99	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.6)	3,22
0,999	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.6)	4,22
1	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	(2.10)	7
1,001	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.9)	9,78
1,01	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.9)	10,78
1,1	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.9)	11,76
1,5	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.9)	12,40

Построенные по данным таблиц 2.1 и 2.2 кривые титрования в координатах pH– $V_T$  (рис.2.1) и pH– $f$  (рис.2.2) имеют следующий вид:



**Рис.2.1.** Кривая титрования 15 мл 0,10М раствора HCl 0,15М раствором NaOH



**Рис.2.2.** Кривая титрования 0,10М раствора HCl 0,15М раствором NaOH

### ***Титрование сильного основания сильной одноосновной кислотой***

Рассмотрим поэтапно процесс титрования сильного основания сильной кислотой:



1) До начала титрования и при титровании до точки эквивалентности значение рН определяется только неоттитрованным сильным основанием, так как автопротолизом воды можно пренебречь.

Поскольку  $[\text{OH}^-] = C_{\text{основания}} = C_0(1-f)V_0/(V_0+V_T)$ ,

то  $[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = \frac{K_w(V_0+V_T)}{C_0V_0 - C_TV_T}$ , где  $C_0$  – исходная молярная концентрация

эквивалента (нормальность) основания,  $V_0$  – исходный объем основания,  $V_T$  – объем титранта,  $V_{TЭ}$  – объем титранта в точке эквивалентности,  $K_w$  – константа автопротолиза воды. Для расчета кривой титрования в координатах рН –  $V_T$  пользуемся формулой

$$\text{pH} = 14 - \lg \left[ \frac{V_0 + V_T}{C_0V_0 - C_TV_T} \right]. \quad (2.11)$$

Чтобы исключить объемы участвующих в титровании веществ, из формулы (2.3)  $f = n_T/n_0 = C_TV_T/C_0V_0$  выразим  $V_T$  и подставим в (2.11). В результате получаем формулу для расчета кривой титрования в координатах рН– $f$

$$\text{pH} = 14 - \lg \left[ \frac{C_T + fC_0}{C_T C_0(1-f)} \right]. \quad (2.12)$$

2) После точки эквивалентности значение рН определяется избытком добавленного титранта – сильной кислоты:

$$[\text{H}^+] = \frac{C_TV_T - C_0V_0}{V_0 + V_T}.$$

При построении кривой титрования в координатах рН –  $V_T$  используем формулу

$$\text{pH} = -\lg \left[ \frac{C_TV_T - C_0V_0}{V_0 + V_T} \right]. \quad (2.13)$$

Чтобы исключить объемы участвующих в титровании веществ, из формулы (2.3)  $f = n_T/n_0 = C_TV_T/C_0V_0$  выразим  $V_T$  и подставим в (2.13). В результате получаем формулу для расчета кривой титрования в координатах рН– $f$

$$\text{pH} = -\lg \left[ \frac{C_T C_0 (f-1)}{C_T + fC_0} \right]. \quad (2.14)$$

3) В точке эквивалентности величина рН определяется автопротолизом воды (2.10):

$$\text{pH} = 0,5 \text{p}K_w = 7 \quad (K_w = 10^{-14})$$

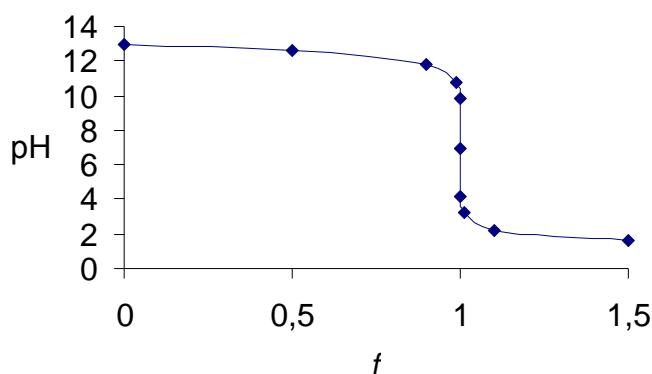
### Пример 2.

Построить кривую титрования 0,10 М NaOH 0,15 М раствором HCl в координатах рН– $f$ .

Для построения кривой титрования (рис.2.3) составим таблицу.

**Таблица 2.3** - Титрование сильного основания сильной кислотой (координаты рН –  $f$ )

$f=V_T/V_{TЭ}$	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула pH (pH-f)	pH
0	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.12)	13
0,5	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.12)	12,57
0,9	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.12)	11,80
0,99	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.12)	10,78
0,999	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.12)	9,78
1	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	(2.10)	7
1,001	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.14)	4,22
1,01	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.14)	3,22
1,1	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.14)	2,24
1,5	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.14)	1,60



**Рис.2.3.** Кривая титрования 0,10М раствора NaOH 0,15М раствором HCl

**Титрование слабой одноосновной кислоты сильным основанием**

1) До начала титрования ( $V_T=0$ ) раствор содержит только слабую кислоту HA, автопротолизом воды можно пренебречь и при  $\alpha < 5\%$

$[H^+]=\sqrt{K_a C_0}$ , где  $C_0$  - исходная молярная концентрация кислоты,  $K_a$  - константа диссоциации слабой кислоты. При построении кривой титрования в координатах pH– $V_T$  пользуемся формулой:

$$pH = -0,5 \lg(K_a C_0). \quad (2.15)$$

2) До точки эквивалентности имеем раствор, содержащий слабую кислоту и её соль, т.е. буферную смесь ( $C_{HA}/C_{A^-}$ ):

$[H^+]=K_a C_{HA}/C_{A^-}$ , так как  $C_{HA}/C_{A^-}=(V_0 C_0 - V_T C_T)/V_T C_T=(1-f)/f$ , то

$$[H^+] = K_a \frac{(C_0 V_0 - C_T V_T)}{C_T V_T} \text{ или } [H^+] = K_a \frac{(1-f)}{f}$$

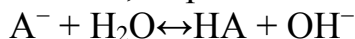
и для кривой титрования в координатах pH -  $V_T$  пользуемся формулой

$$pH = -\lg \left[ K_a \frac{(C_0 V_0 - C_T V_T)}{C_T V_T} \right]. \quad (2.16)$$

При построении кривой титрования в координатах  $pH - f$  используем формулу

$$pH = -\lg \left[ K_a \frac{(1-f)}{f} \right]. \quad (2.17)$$

3) В точке эквивалентности вся кислота оттитрована. Величина  $pH$  определяется гидролизом соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:



$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_{соли}}}$ . Так как  $C_{соли} = C_0 V_0 / (V_0 + V_T)$ , а  $V_T = C_0 V_0 / C_T$ , то

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a (V_0 + V_T)}{C_0 V_0}}.$$

Для расчета кривой титрования в координатах  $pH - V_T$  используется формула

$$pH = 7 - 0,5 \lg \left[ K_a \frac{(V_0 + V_T)}{C_0 V_0} \right]. \quad (2.18)$$

Чтобы исключить объемы участвующих в титровании веществ, из формулы (2.3)  $f = n_T / n_0 = C_T V_T / C_0 V_0$  выразим  $V_T$  и подставим в (2.18). В результате получаем формулу для расчета  $pH$  в точке эквивалентности при построении кривой титрования в координатах  $pH - f$

$$pH = 7 - 0,5 \lg K_a \frac{(C_T + C_0)}{C_0 C_T}. \quad (2.19)$$

4) После точки эквивалентности величина  $pH$  определяется избытком добавленного титранта (сильного основания), и  $pH$  рассчитывается так же, как и в случае титрования сильной кислоты сильным основанием по формулам

$$(2.8): \quad pH = 14 - \lg \left[ \frac{V_0 + V_T}{C_T V_T - C_0 V_0} \right] \quad \text{и} \quad (2.9): \quad pH = 14 - \lg \left[ \frac{C_T + f C_0}{C_T C_0 (f - 1)} \right].$$

### Пример 3.

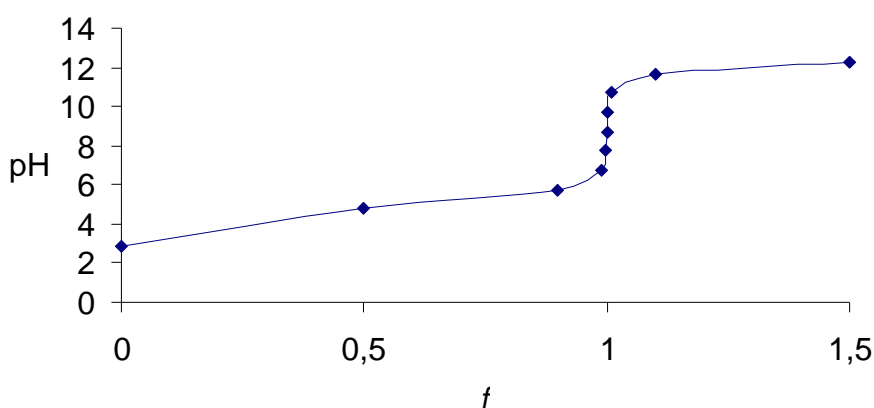
Построить кривую титрования 0,1М раствора  $CH_3COOH$  ( $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ) 0,1 М раствором  $NaOH$  в координатах  $pH - f$ .

Для расчета кривой титрования (рис. 2.4) составим следующую таблицу.

**Таблица 2.4** - Титрование слабой кислоты сильным основанием (координаты  $pH - f$ )

$f = V_T / V_{TЭ}$	Состав раствора	$pH$ -определяющие компоненты	Формула $pH$ ( $pH - f$ )	$pH$
0	$CH_3COOH, H_2O$	$CH_3COOH$	(2.15)	2,88
0,5	$CH_3COOH, CH_3COONa, H_2O$	$CH_3COOH, CH_3COONa$	(2.17)	4,76
0,9	$CH_3COOH, CH_3COONa, H_2O$	$CH_3COOH, CH_3COONa$	(2.17)	5,71

0,99	CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> COONa, H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH,CH <sub>3</sub> COONa	(2.17)	6,76
0,999	CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> COONa, H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH,CH <sub>3</sub> COONa	(2.17)	7,76
1	CH <sub>3</sub> COONa, H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COONa	(2.19)	8,73
1,001	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.9)	9,70
1,01	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.9)	10,70
1,1	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.9)	11,68
1,5	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	(2.9)	12,30



**Рис.2.4** .Кривая титрования 0.1М раствора CH<sub>3</sub>COOH 0.1М раствором NaOH

**Титрование слабого основания MOH сильной кислотой HA**

1) До начала титрования ( $V_T=0$ ) раствор содержит только слабое основание, автопротолизом воды можно пренебречь и при  $\alpha < 5\%$

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_B C_0}}, \text{ где } C_0 - \text{исходная молярная концентрация основания, } K_B -$$

константа диссоциации слабого основания. При построении кривой титрования пользуемся формулой

$$pH = 14 + \lg \sqrt{K_B C_0} \quad (2.20)$$

2) До точки эквивалентности имеем раствор, содержащий слабое основание и его соль, т.е. буферную смесь ( $C_{BOH}/C_{B^+}$ ):

$$[H^+] = \frac{K_w C_{B^+}}{K_b C_0}. \quad \text{Так как } C_0/C_{B^+} = (V_0 C_0 - V_T C_T)/V_T C_T = (1-f)/f, \text{ то}$$

$$[H^+] = \frac{K_w C_T V_T}{K_B (C_0 V_0 - C_T V_T)} \text{ или } [H^+] = \frac{K_w f}{K_B (1-f)} \text{ и для расчета кривой титрования}$$

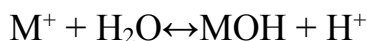
в координатах pH- $V_T$  пользуемся формулой

$$pH=14-\lg\left[\frac{C_T V_T}{K_B(C_0 V_0 - C_T V_T)}\right], \quad (2.21)$$

а для расчета кривой титрования в координатах  $pH-f$  используем формулу

$$pH=14+\lg\left[K_B \frac{(1-f)}{f}\right]. \quad (2.22)$$

3) В точке эквивалентности все основание оттитровано, величина  $pH$  определяется гидролизом соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:



$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w C_0 V_0}{K_b (V_0 + V_T)}}, \text{ и для расчета кривой титрования в координатах } pH-V_T$$

$$\text{используется формула } pH=7-0,5\lg\left[\frac{C_0 V_0}{K_b (V_0 + V_T)}\right]. \quad (2.23)$$

Чтобы исключить объемы участвующих в титровании веществ, из формулы (2.3)  $f=n_T/n_0=C_T V_T/C_0 V_0$  выразим  $V_T$  и подставим в (2.23). В результате получаем формулу для расчета  $pH$  в точке эквивалентности ( $f=1$ ) при построении кривой титрования в координатах  $pH-f$

$$pH=7-0,5\lg\left[\frac{C_T C_0}{K_b (C_T + C_0)}\right]. \quad (2.24)$$

4) После точки эквивалентности величина  $pH$  определяется избытком добавленного титранта (сильной кислотой) и  $pH$  рассчитывается так же, как и в случае титрования сильного основания сильной кислотой по формулам

$$(2.13): \quad pH=-\lg\left[\frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T}\right] \text{ и } (2.14): \quad pH=-\lg\left[\frac{C_T C_0 (f-1)}{C_T + f C_0}\right].$$

#### Пример 4.

Построить кривую титрования 0,1М раствора аммиака ( $K_b=1,76 \cdot 10^{-5}$ ) 0,1 М раствором HCl в координатах  $pH-f$ .

Для расчета кривой титрования (рис.2.5) составим таблицу.

**Таблица 2.5** - Титрование слабого основания сильной кислотой (координаты  $pH-f$ )

$f=V_T/V_{TЭ}$	Состав раствора	$pH$ -определяющие компоненты	Формула $pH(pH-f)$	$pH$
0	NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	(2.20)	11,12
0,5	NH <sub>3</sub> ,NH <sub>4</sub> Cl, H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl	(2.22)	9,25
0,9	NH <sub>3</sub> ,NH <sub>4</sub> Cl, H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl	(2.22)	8,29
0,99	NH <sub>3</sub> ,NH <sub>4</sub> Cl, H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl	(2.22)	7,25
0,999	NH <sub>3</sub> ,NH <sub>4</sub> Cl, H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl	(2.22)	6,25
1	NH <sub>4</sub> Cl, H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> Cl	(2.24)	5,27
1,001	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.14)	4,30

1,01	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.14)	3,30
1,1	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.14)	2,32
1,5	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	(2.14)	1,70

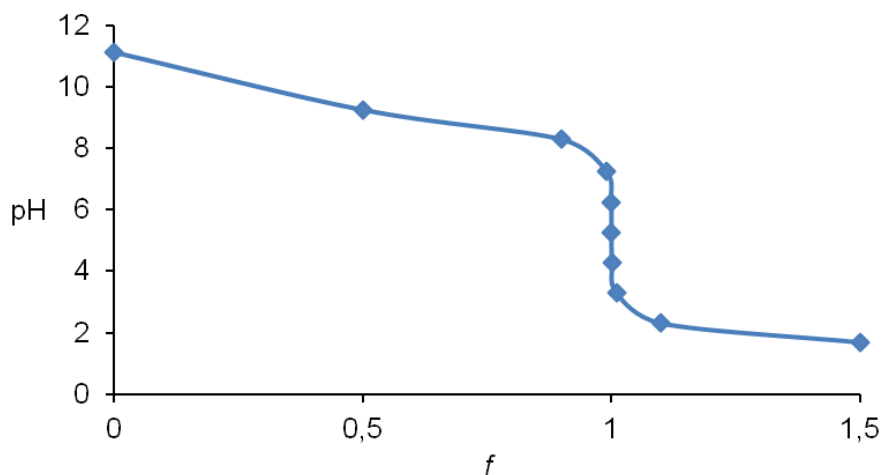


Рис.2.5. Кривая титрования 0,1М раствора NH<sub>3</sub> 0,1 М раствором HCl

### Кисотно-основные индикаторы

Цветные индикаторы в кислотно-основном титровании – это слабые органические кислоты и основания, протонированные и непротонированные формы которых различаются по окраске и структуре. Если концентрация одной из форм в 10 раз больше другой, интервал  $pH = pK_a \pm 1$  называют интервалом перехода окраски индикатора ( $K_a$  – константа кислотности индикатора).

Требования, предъявляемые к индикаторам:

- 1) сильное светопоглощение, 2) переход окраски должен быть контрастным,
- 3) область перехода окраски должна быть узкая (табл. 2.6).

**Таблица 2.6** – Характеристики часто используемых индикаторов [11]

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	$pK_a$	Изменение окраски
Метилловый оранжевый	3,1 – 4,4	3,36	Красная – желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,9 – 5,4	4,90	Желтая – синяя
Метилловый красный	4,4 – 6,2	5,00	Красная – желтая
Бромтимоловый синий	6,0 – 7,6	7,3	Желтая – синяя
Феноловый красный	6,4 – 8,2	8,00	Желтая – красная
Тимоловый синий	8,0 – 9,6	9,2	Желтая – синяя
Фенолфталеин	8,2 – 9,8	9,53	Бесцветная - малиновая

### 2.1.2. Индикаторные погрешности

Индикаторные погрешности вызваны различием показателя титрования ( $pT$ ) индикатора, т.е.  $pH$  раствора, при котором заканчивается титрование с выбранным индикатором, с величиной  $pH$  раствора в точке эквивалентности. Индикаторная погрешность является преобладающей в кислотно-основном титровании при визуальном определении точки эквивалентности. Различают следующие виды систематических погрешностей: 1) водородная ( $H^+$ - погрешность). 2) гидроксильная ( $OH^-$  - погрешность). 3) кислотная ( $HA$  – погрешность). 4) основная ( $BOH$  – погрешность).

Первый и второй виды погрешностей возникают при избытке в растворе сильных кислот или оснований. Третий и четвертый виды погрешностей возникают при избытке недотитрованных слабых кислот или оснований. Индикаторная погрешность титрования может быть положительной и отрицательной. Отрицательная погрешность титрования

( $\Delta_-$ ) определяется процентным содержанием неоттитрованной кислоты или основания в общем количестве титруемых кислот или оснований. Положительная погрешность титрования ( $\Delta_+$ ) определяется процентным отношением избытка титранта к общему количеству титруемых кислот или оснований.

#### *Расчет индикаторных погрешностей*

*Титрование сильной кислоты сильным основанием или наоборот*

В точке конца титрования для не очень разбавленных растворов можно пренебречь вкладом диссоциации воды в концентрацию  $H^+$  и использовать приближенные равенства  $[H^+]=10^{-pT}$  и  $[OH^-]=10^{-(14-pT)}$ , где  $pT$  – показатель титрования с выбранным индикатором.

При титровании *сильной кислоты* с учетом разбавления

$$\Delta(H^+), \% = -(1-f) \cdot 100 = -10^{-pT} \cdot \frac{(V_0 + V_T)}{C_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT < pH_{TЭ}, \quad (2.25)$$

$$\Delta(OH^-), \% = +10^{-(14-pT)} \cdot \frac{(V_0 + V_T)}{C_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT > pH_{TЭ}. \quad (2.26)$$

При титровании *сильного основания*

$$\Delta(OH^-), \% = -10^{-(14-pT)} \cdot \frac{(V_0 + V_T)}{C_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT > pH_{TЭ}. \quad (2.27)$$

$$\Delta(H^+), \% = +10^{-pT} \cdot \frac{(V_0 + V_T)}{C_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT < pH_{TЭ}. \quad (2.28)$$

**Пример 5.** Рассчитать погрешность титрования 15,0 мл 0,1000н. раствора  $HCl$  0,2000н. раствором  $NaOH$  с индикатором метиловым оранжевым ( $pT=4,0$ )

**Решение.** Величина рН в точке эквивалентности равна 7,0 при 25<sup>0</sup>С. Так как рТ < рН<sub>тэ</sub>, погрешность титрования определяется количеством неоттитрованной сильной кислоты. Расчет водородной погрешности проводим по формуле (2.25) при V<sub>Т</sub>=7,5 мл

$$\Delta(\text{H}^+), \% = -\frac{10^{-4} \cdot 22,5}{15,0 \cdot 0,10000} \cdot 100 = -0,15\% .$$

**Пример 6.** Рассчитать погрешность титрования 20,0 мл 0,0500 н. раствора НСІ 0,1000 н. раствором NaOH с индикатором фенолфталеином (рТ=9,0)

**Решение.** Поскольку рТ > рН<sub>тэ</sub>, раствор кислоты перетитрован и погрешность титрования определяется избытком добавленного титранта NaOH. По формуле (2.26) при V<sub>Т</sub>=C<sub>о</sub>V<sub>о</sub>/C<sub>Т</sub>=10.0мл находим

$$\Delta(\text{OH}^-), \% = +\frac{10^{-(14-9)} \cdot 30,0}{20,0 \cdot 0,0500} \cdot 100 = +0,03\% .$$

#### *Титрование слабой кислоты сильным основанием*

При выборе индикатора с рТ > рН<sub>тэ</sub>, где рН<sub>тэ</sub> ≠ 7 вследствие гидролиза образующейся соли, погрешность титрования определяется избытком добавленной щелочи, так как раствор слабой кислоты перетитрован. Для расчета гидроксильной погрешности титрования Δ(OH<sup>-</sup>) используется формула (2.26), как и при титровании сильной кислоты.

**Пример 7.** Вычислить погрешность титрования 0.1н. раствора СН<sub>3</sub>СООН (рK<sub>а</sub>=4,76) 0.1н. раствором NaOH в присутствии индикатора тимолфталеина (рТ=10,0).

**Решение.** В точке эквивалентности в растворе содержится гидролизующаяся соль ацетат натрия, рН<sub>тэ</sub> равен 8,73 (см. табл.2.5). Так как рТ > рН<sub>тэ</sub>, раствор кислоты перетитрован и гидроксильная погрешность титрования при V<sub>Т</sub>=V<sub>о</sub> равна

$$\Delta(\text{OH}^-), \% = +\frac{10^{-(14-10)} \cdot 2V_o}{0,1 \cdot V_o} \cdot 100 = +0,2\% .$$

Если при титровании слабой кислоты НА сильным основанием рТ < рН<sub>тэ</sub>, то в конце титрования недотитрована кислота НА. Равновесие между недотитрованной слабой кислотой НА и образовавшимся сопряженным основанием А<sup>-</sup> характеризуется константой диссоциации

$$K_{\text{НА}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{НА}]}, \text{ откуда } \frac{[\text{НА}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{НА}}} = \frac{10^{-\text{pT}}}{10^{-\text{pK}}} = \frac{a}{b}, \quad (2.29)$$

где pK = -lgK<sub>НА</sub>. Так как a+b=100%, то относительная кислотная погрешность титрования составляет

$$\Delta(\text{НА}), \% = -\frac{a}{a+b} \cdot 100 = -\frac{10^{-\text{pT}}}{10^{-\text{pT}} + 10^{-\text{pK}}} \cdot 100. \quad (2.30)$$

В примерах 5-7 индикаторы выбраны правильно (Δ ≤ 0,2%).

#### *Титрование слабого основания сильной кислотой*



При выборе индикатора с  $pH < pT_{тэ}$ , где  $pH_{тэ} \neq 7$ , погрешность титрования определяется избытком добавленной сильной кислоты, так как раствор слабого основания перетитрован. Для расчета водородной погрешности  $\Delta(H^+)$  используется формула (2.28), как и при титровании сильного основания.

**Пример 8.** Вычислить погрешность титрования 0,1н. водного раствора  $NH_3$  ( $K_6=1,76 \cdot 10^{-5}$ ) 0,1н. раствором  $HCl$  с индикатором метиловым оранжевым ( $pT=4,0$ ).

**Решение.** В точке эквивалентности водородный показатель  $pH_{тэ}$  определяется гидролизующимся хлоридом аммония и равен 5,27 (см. табл.2.6). При  $pT < pH_{тэ}$  раствор слабого основания перетитрован и погрешность титрования находим по относительному избытку добавленной сильной кислоты, используя формулу (2.28) при  $V_T = C_o V_o / C_T = V_o$

$$\Delta(H^+), \% = + \frac{10^{-4} \cdot 2V_o}{0,1V_o} \cdot 100\% = +0,2\% .$$

Если при титровании слабого основания  $MOH$  сильной кислотой  $pT > pH_{тэ}$ , то в конце титрования остается недотитрованное основание  $MOH$ . Равновесие между недотитрованным слабым основанием  $MOH$  и образовавшейся сопряженной кислотой  $B^+$  определяется константой диссоциации  $MOH$

$$K_{MOH} = \frac{[M^+] \cdot [OH^-]}{[MOH]}, \text{ откуда } \frac{[MOH]}{[M^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{MOH}} = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK}} = \frac{a}{b}, \quad (2.31)$$

где  $pK = -\lg K_{MOH}$ . Так как  $a+b = 100\%$ , то относительная основная погрешность титрования составляет

$$\Delta(MOH), \% = - \frac{a}{a+b} \cdot 100\% = - \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-(14-pT)} + 10^{-pK}} \cdot 100. \quad (2.32)$$

**Пример 9.** Вычислить погрешность титрования 0,1н. раствора  $NH_3$  ( $pK_b=4,75$ ) 0,1 н. раствором  $HCl$  с индикатором феноловым красным ( $pT=7,5$ ).

**Решение.** Величина  $pH_{тэ}$  определяется гидролизующимся хлоридом аммония и равна 5,27 (см. табл.2.5). При  $pT > pH_{тэ}$  раствор основания  $NH_3$  недотитрован. Рассчитаем содержание недотитрованного аммиака и основную погрешность

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{NH_3 \cdot H_2O}} = \frac{10^{-(14-7,5)}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = \frac{0,018}{1}.$$

Отсюда  $\Delta(NH_3 \cdot H_2O), \% = - \frac{0,018}{1,018} \cdot 100 = -1,76\%$ .

Выбранный индикатор непригоден, так как не обеспечивает точность титриметрических методов анализа (0,1–0,2%).

## 2.2. Осадительное титрование

Осадительное титрование (седиметрия)– это титриметрический метод анализа, в основе которого лежат реакции образования малорастворимых соединений (реакции осаждения).

*Требования, предъявляемые к реакциям осаждения в титриметрическом анализе:*

- 1) достаточно малая растворимость осадков;
- 2) быстрое образование осадков при добавлении титранта;
- 3) минимальное соосаждение примесей;
- 4) наличие индикатора, позволяющего фиксировать конец реакции.

### 2.2.1. Кривые осадительного титрования

В процессе титрования изменяется концентрация осаждаемого иона (X). Поэтому кривые титрования удобно строить в координатах “отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации осаждаемого иона” ( $p[X]$ ) в зависимости от степени оттитрованности ( $f$ ) или объема добавленного титранта ( $V$ ). В зависимости от стехиометрии осадка логарифмические кривые могут быть симметричными (если образуется осадок типа АВ) и асимметричными (если образуется осадок типа  $A_mB_n$ ).

Рассмотрим построение кривых титрования галогенид-ионов раствором  $AgNO_3$ . При построении кривой титрования выделяют следующие области кривой: до точки эквивалентности (стехиометричности), в точке эквивалентности, после точки эквивалентности.

*До точки эквивалентности ( $0 \leq f < 1$ ):* 
$$pX = -lgC_{0,X} - lg(1-f), \quad (2.33)$$

где  $C_{0,X}$ – исходная концентрация определяемого иона.

*В точке эквивалентности ( $f=1$ ):* 
$$pX = \frac{1}{2}pK_s^0, \quad (2.34)$$

где  $K_s^0$  – константа растворимости малорастворимого соединения.

*После точки эквивалентности ( $f > 1$ ):*

$$pX = pK_s^0 + lgC_{0,T} + lg(f-1), \quad (2.35)$$

где  $C_{0,T}$  – исходная концентрация титранта.

Результаты расчета кривых титрования приведены в табл. 2.7.

**Таблица 2.7** –Результаты расчета кривых титрования 0,01 М растворов NaCl, NaBr, NaI 0,01 М раствором  $AgNO_3$  в координатах  $pX-f$

$f$	Формула	pCl	pBr	pI
-----	---------	-----	-----	----

0,1	(2.33)	2,05	2,05	2,05
0,5	(2.33)	2,30	2,30	2,30
0,9	(2.33)	3,00	3,00	3,00
0,99	(2.33)	4,00	4,00	4,00
1	(2.34)	4,87	6,14	8,04
1,01	(2.35)	5,74	8,28	12,08
1,1	(2.35)	6,74	9,28	13,08
1,5	(2.35)	7,44	9,98	13,78

На основании табл.2.7. построены кривые титрования (рис.2.6.).

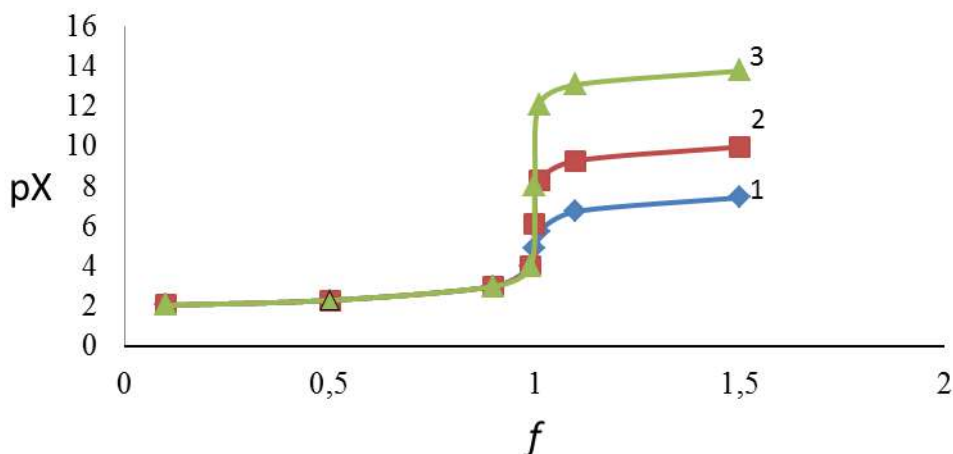
### ***Факторы, влияющие на величину скачка титрования***

1. Чем меньше произведение растворимости малорастворимого соединения, тем больше скачок титрования. Константы растворимости  $K_s^0$  галогенидов серебра представлены ниже:

Галогенид	AgCl	AgBr	AgI
$K_s^0$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-13}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$

Наибольший скачок титрования наблюдается на кривой титрования иодид-ионов (кривая 3, рис.2.6), так как иодид серебра имеет самую низкую среди галогенидов серебра константу растворимости.

2. Чем больше исходная концентрация титруемого иона, тем больше скачок титрования.



**Рис.2.6.** Кривые титрования 0.01 М растворов NaCl (1), NaBr(2), NaI(3) 0,01 М раствором AgNO<sub>3</sub>.

### 2.3. Комплексонометрическое титрование

Комплексометрия – это группа титриметрических методов анализа с использованием реакций комплексообразования.

*Химические реакции*, используемые в титриметрическом методе анализа, должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) реакция должна быть стехиометрична,
- 2) реакция должна сопровождаться достаточно большим уменьшением энергии Гиббса и иметь соответственно достаточно большую константу химического равновесия,
- 3) реакция должна протекать достаточно быстро.

Среди реакций с участием неорганических лигандов таким требованиям удовлетворяют реакции образования галогенидов ртути (II), фторидов алюминия, циркония, цианидов никеля, кобальта и цинка. Реакции с полидентантными органическими реагентами вполне удовлетворяют требованиям титриметрического анализа и широко используются в аналитической химии.

### Комплексонометрия

*Комплексонометрия, или комплексонометрическое титрование – это титриметрический метод анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования ионов металлов с полидентантными хелатообразующими органическими реагентами – комплексонами.*

В комплексонометрическом титровании наиболее часто применяют этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТУ, комплексон II) и

двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексон III).

Отличительной особенностью комплексонов является способность к образованию циклических комплексных соединений ( хелатов ) с ионами различных металлов. При образовании хелатов катион металла координируется за счет неподеленных электронных пар донорных атомов азота и за счет кислотных ацетатных групп. Молекула комплексона присоединяется к катиону металла посредством нескольких(до 6) связей так, чтобы наилучшим образом удовлетворить координационные и геометрические требования катиона металла [9].

Ионное состояние и способность к комплексообразованию с катионами металлов этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУ) зависят от pH раствора. Так, при pH 4–6 преобладает двухзарядный анион  $H_2Y^{2-}$ , при pH 7–10 – трехзарядный анион  $HY^{3-}$ , а четырехзарядный анион  $Y^{4-}$  – в сильнощелочном растворе при  $pH > 10.4$ . В сильноокислых средах доминируют протонированные формы  $H_5Y^+$  и  $H_6Y^{2+}$ .

Важной особенностью образующихся комплексов(хелатов) является их состав. *Вне зависимости от заряда катиона металла-комплексообразователя дентантность этилендиаминтетрауксусной кислоты всегда обеспечивает образование комплекса состава 1:1.* Это имеет большое значение для комплексонометрического титрования.

В реакцию с ЭДТУ лучше вступают негидролизированные катионы металлов. Поэтому pH раствора всегда необходимо строго контролировать. Существует *простое правило: чем легче ион металла гидролизуется, тем в более кислой среде протекает реакция его хелатообразования с ЭДТУ.* При известной мольной доле  $\alpha$  ( $Y^{4-}$ ) свободного аниона ЭДТУ полезно определять *условную константу устойчивости  $\beta'$*  хелата металла  $MY^{(n-4)+}$ , равную произведению константы устойчивости хелата  $\beta$  на мольную долю  $\alpha$  ( $Y^{4-}$ ) при заданной величине pH.

При визуальном определении конечной точки титрования используют металлоиндикаторы, изменяющие окраску в зависимости от концентрации иона металла. Наиболее широко применяются металлохромные индикаторы, содержащие в своих молекулах хромофорные группы (эриохромовый черный Т, мурексид и др.).

### **2.3.1. Влияние различных факторов на величину скачка титрования**

*Влияние констант устойчивости на скачок комплексонометрического титрования*

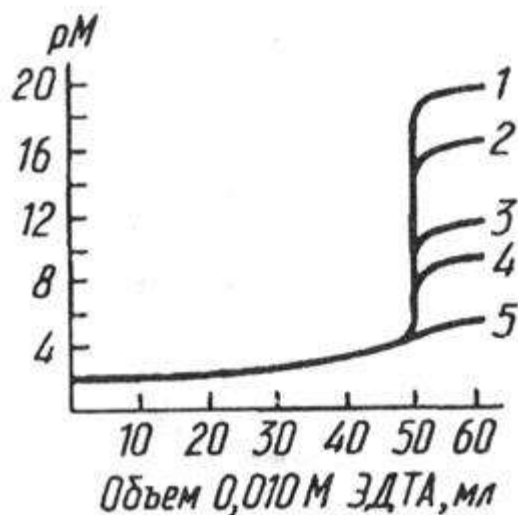


Рис.2.7. Кривые комплексометрического титрования 50,0 мл 0,0010 М раствора катионов при рН 6,0:

- 1 –  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\lg\beta = 25,1$ ;  $\lg\beta' = 20,4$ ); 2 –  $\text{Hg}^{2+}$  ( $\lg\beta = 21,8$ ;  $\lg\beta' = 17,1$ );  
 3 –  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\lg\beta = 16,5$ ;  $\lg\beta' = 11,8$ ); 4 –  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\lg\beta = 14,3$ ;  $\lg\beta' = 9,6$ );  
 5 –  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\lg\beta = 10,7$ ;  $\lg\beta' = 6,0$ )

Из рис.2.7 видно, что чем больше константа устойчивости комплекса металла  $\beta$  с ЭДТА и условная константа устойчивости  $\beta'$ , тем больше скачок титрования. В отсутствие конкурирующих лигандов при рН 6 фиксировать конечную точку титрования можно для всех представленных на рисунке ионов металлов, за исключением иона кальция.

#### Влияние рН на скачок титрования

Влияние рН на скачок комплексометрического титрования показано на примере кривых титрования катионов железа (III) и кальция раствором ЭДТА при различных значениях рН (рис.2.8, 2.9.). До точки эквивалентности значения  $pM = -\lg[M]$  зависят от степени конкурирующего комплексообразования. Увеличение значений рМ левых ветвей титрования ионов железа (III) при рН 3,4 и 5 по сравнению с кривыми титрования при рН 1 и 2 вызвано образованием гидроксокомплексов, и, как следствие, уменьшением мольной доли незакомплексованных ионов металла  $\alpha(M^{n+})$  (рис.2.8).

Для ионов кальция не характерно образование гидроксокомплексов и, как видно из рис.2.9., величина скачка на кривой титрования зависит от величины рН, определяющего состояние ЭДТА и значения  $\alpha(Y^{4-})$ . На ординаты левой ветви и точки эквивалентности влияет разбавление. Чем меньше начальная концентрация, тем больше значения ординат левой ветви кривой титрования и точки эквивалентности и тем меньше скачок на кривой титрования. Ордината точки эквивалентности зависит от

условных констант устойчивости комплексов  $MY^{(n-4)+}$ , а также от мольных долей  $\alpha(M^{n+})$  и  $\alpha(Y^{4-})$ .

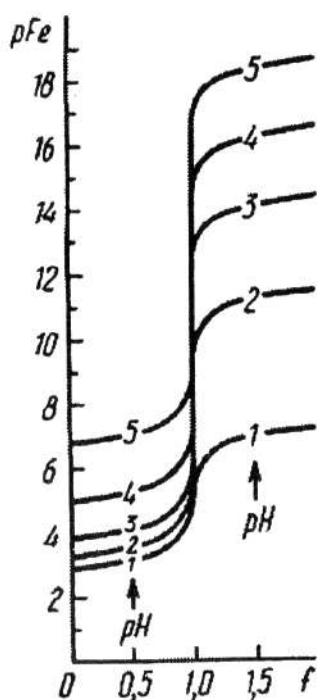


Рис. 2.8. Кривые комплексонометрического титрования ионов железа(III),  $C_{0,Fe} = 0.0010$  М.

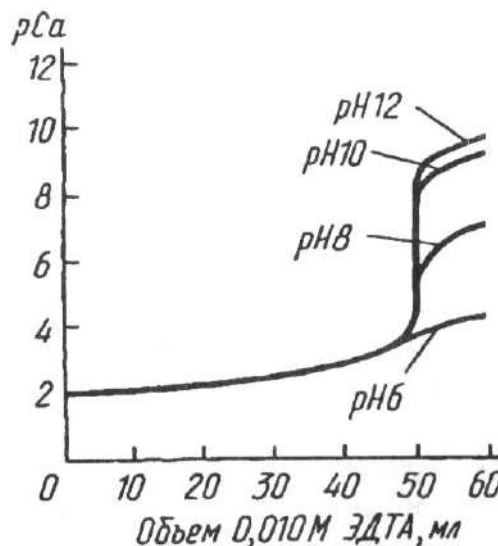


Рис.2.9.Кривые комплексонометрического титрования ионов кальция,  $C_{0,Ca} = 0.0010$  М.

В общем случае величина скачка на кривой комплексонометрического титрования иона металла тем больше, чем больше  $\alpha(M^{n+})$  и  $\alpha(Y^{4-})$ .

### 2.3.2. Решение типовых задач

1. Найти молярность, титр Т(ЭДТА) и титр по определяемому веществу Т(ЭДТА)/ MgO рабочего раствора ЭДТА, если на титрование цинка (11), полученного растворением в кислоте металлического цинка массой 0,0328 г, израсходовали 23,08 мл раствора ЭДТА.

**Решение.** В соответствии с законом эквивалентов  $n(\text{ЭДТА}) = n(\text{Zn})$ . Количество вещества титранта (моль) находим как  $n(\text{ЭДТА}) = C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 10^{-3}$ . Количество вещества цинка (моль) равно

$$n(\text{Zn}) = n(\text{Zn}^{2+}) = m(\text{Zn}) / M(\text{Zn}).$$

Приравнявая эти выражения, получаем

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{m(\text{Zn})}{[M(\text{Zn}) \cdot V(\text{ЭДТА})]} = \frac{0,0328}{65,38 \cdot 23,08 \cdot 0,001} = 0,0217 \text{ моль/л.}$$

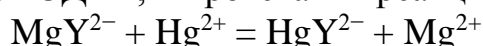
Титр раствора ЭДТА равен:

$$T(\text{ЭДТА}) = C(\text{ЭДТА}) \cdot m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) \cdot 10^{-3} = 0,0217 \cdot 372,24 \cdot 10^{-3} = 0,00810 \text{ г/мл.}$$

Находим титр раствора ЭДТА по MgO

$$T(\text{ЭДТА/MgO}) = \frac{T(\text{EDTA}) \cdot M(\text{MgO})}{M(\text{EDTA})} = \frac{0,00810 \cdot 40,31}{372,24} = 0,000877 \text{ г/мл.}$$

2. На титрование 10,0 мл раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  после добавления избытка  $\text{Na}_2\text{CaY}$ , где  $\text{Y}^{4-}$  – анион ЭДТА, и протекания реакции замещения



израсходовано 18,50 мл 0,030 М раствора ЭДТА ( $K = 1,055$ ). Вычислить концентрацию (г /л) раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

**Решение.** При титровании по методу замещения

$$n(\text{Hg}^{2+}) = n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{ЭДТА}),$$

где  $n$  – количество вещества ( моль). С учетом условия задачи число моль ЭДТА равно

$$n(\text{ЭДТА}) = C(\text{ЭДТА}) \cdot K \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 10^{-3}.$$

Затем находим массу определяемого вещества  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

$$m(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = C(\text{ЭДТА}) \cdot K \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)$$

и концентрацию исходного раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

$$C_0(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = m(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) / V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,030 \cdot 1,055 \cdot 18,50 \cdot 10^{-3} \cdot 324,6 \cdot 1000 / 10,0 \text{ г /л} = 19,01 \text{ г /л.}$$

## 2.4. Окислительно-восстановительное титрование

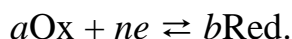
### *Окислительно-восстановительные реакции и равновесия*

Реакции с изменением степени окисления атомов, входящих в состав участвующих в реакции веществ, называются окислительно-восстановительными. Степень окисления (с.о.) - это условный электрический заряд, который приобретает атом в молекуле в результате смещения электронной плотности от атома с меньшей электроотрицательностью к атому с большей электроотрицательностью.

Процесс присоединения электронов к атому называется *восстановлением*. Вещество, в состав которого входит восстанавливающийся атом, называется *окислителем*. В процессе восстановления вещество из окисленной формы (Ox) переходит в восстановленную форму (Red) с понижением степени окисления атома, изменяющего степень окисления. Процесс отдачи электрона атомом называется *окислением*. Вещество, в состав которого входит окисляющийся атом, называется *восстановителем*. В процессе окисления вещество из



восстановленной формы (RED) переходит в окисленную форму (OX) с повышением степени окисления атома, изменяющего степень окисления



### ***Оценка окислительно-восстановительной способности***

Как окислители, так и восстановители обладают различной силой и активностью. Количественной характеристикой силы окислителя и восстановителя является окислительно-восстановительный потенциал соответствующей окислительно-восстановительной пары ОВП ( $E_{Ox/Red}$ ). Так, для термодинамически обратимой редокс-системы  $aOx + ne \rightleftharpoons bRed$  при отсутствии смешанных потенциалов можно использовать уравнение Нернста

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Ox})^a}{(a_{Red})^b}$$

Для упрощения расчетов активности обеих форм ОВП в разбавленных растворах можно заменить их молярными концентрациями. Тогда для 25°C уравнение Нернста примет вид

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

В стандартном состоянии  $[Ox] = [Red] = 1$  моль / л;  $E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0$

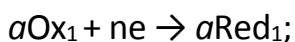
*Чем выше стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары(ОВП), тем более сильным окислителем является окисленная форма и более слабым восстановителем — восстановленная форма.*

При стандартных условиях каждая ОВП с более высоким стандартным потенциалом является окислителем по отношению к ОВП с меньшим стандартным потенциалом. Приблизительно направление и полноту самопроизвольной окислительно-восстановительной реакции оценивают по алгебраической разности стандартных потенциалов конкретных ОВП..

#### **2.4.1. Расчет окислительно-восстановительных равновесий**

Допустим, что окислительно-восстановительная реакция протекает по схеме:  $aOx_1 + bRed_2 \rightarrow aRed_1 + bOx_2$ .

Запишем окислительно-восстановительные полуреакции сопряженных ОВП:



Для полуреакции окислителя

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} + \frac{0,059}{n} \lg \left( \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right)^a,$$

для полуреакции восстановителя

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} + \frac{0,059}{n} \lg \left( \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^b.$$

В состоянии равновесия реакции окисления-восстановления

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2},$$

$$E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} + \frac{0,059}{n} \lg \left( \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right)^a = E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} + \frac{0,059}{n} \lg \left( \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^b$$

Преобразуем последнее равенство:

$$E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^b [\text{Red}_1]^a}{[\text{Red}_2]^b [\text{Ox}_1]^a}.$$

Выражение под знаком логарифма является концентрационной константой равновесия  $K_c$  рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции. Поэтому из последнего уравнения следует:

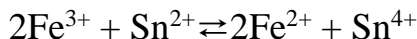
$$\lg K_c = \frac{n(E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2})}{0,059}. \quad (2.36)$$

Если в окислительно-восстановительных полуреакциях (ОВП) участвуют разные числа электронов, то величина  $n$  равна наименьшему общему кратному чисел электронов.

Константа равновесия реакции является количественной характеристикой состояния равновесия и полноты протекания (степени превращения). Используя величину константы равновесия реакции, можно рассчитать равновесные концентрации компонентов ОВП.

**Пример 1.** Рассчитать молярные концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в водном растворе после установления равновесия реакции между 0,2 М раствором  $\text{FeCl}_3$  и 0,2 М раствором  $\text{SnCl}_2$  в 1М растворе  $\text{HCl}$ .

**Решение.** Рассчитаем константу равновесия



сначала из величин стандартных потенциалов ОВП с учетом того, что в реакции участвуют два электрона для каждой ОВП:

$$\lg K_c = \frac{2(E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}})}{0,059} = \frac{2(0,77 - 0,15)}{0,059} = 21,0.$$

Более корректно использовать для расчета измеренные в 1М растворе  $\text{HCl}$  реальные потенциалы  $E^{01}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,70\text{В}$ ,  $E^{01}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.14\text{ В}$  [3].

Тогда найдем  $K_c = 9.6 \cdot 10^{18}$ .

Обозначим равновесную молярность  $[\text{Fe}^{3+}] = x$ . С учетом стехиометрии реакции  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 - x$ ,  $[\text{Sn}^{4+}] = 0,1 - 0,5x$ ,  $[\text{Sn}^{2+}] = 0,1 + 0,5x$ . Так как  $K_c \gg 1$  и  $x \ll 0,2\text{М}$ , по формуле для  $K_c$  при  $K_c = 9,6 \cdot 10^{18}$  находим  $x = [\text{Fe}^{3+}] = 6,5 \cdot 10^{-11}\text{М}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2\text{ М}$ ,  $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Sn}^{4+}] = 0,1\text{М}$ .

#### 2.4.2. Влияние химического взаимодействия компонентов ОВП на их редокс-потенциал

В реальных условиях химического анализа нередко редокс-реакции сопровождаются конкурирующими реакциями образования и разрушения малорастворимых, комплексных, малодиссоциирующих и газообразных веществ, а также с потреблением в ходе реакций  $\text{H}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -ионов.

Если окисленная или восстановленная форма вещества находится в равновесии с малорастворимым осадком, комплексным ионом или малодиссоциирующим соединением, то ее концентрация, а следовательно, и стандартный потенциал соответствующей ОВП в растворе, будут определяться величиной константы равновесия реакции  $K_c$  ( $K_s$ ,  $K_{\text{нест}}$ ,  $K_{\text{дис}}$ ). При этом концентрации всех остальных компонентов, участвующих в реакции, принимаются равными 1 моль / л. При химическом связывании Ох или Red-формы происходит значительное уменьшение концентрации (активности) потенциалопределяющей окисленной или восстановленной форм вещества, что приводит к уменьшению или увеличению потенциала ОВП.

Предположим, что в связанном в молекулы или ионы состоянии находится окисленная форма вещества  $Ox$  и окислительно-восстановительный процесс описывается уравнением  $OxAn + me \rightleftharpoons Red + An$ .

Для расчета потенциала пары  $OxAn/Red$  с учетом восстановления и связывания окисленной формы вещества используем уравнение

$$E_{OxAn/Red} = E_{OxAn/Red}^0 + \frac{0,059}{m} \lg \frac{[Ox]}{[Red][An]}$$

Так как окислитель находится в связанном состоянии, его концентрацию можно вычислить исходя из значения концентрационной константы диссоциации  $OxAn$ :  $K_c = \frac{[Ox][An]}{[OxAn]}$ .

Выразим концентрацию  $[Ox]$  через  $K_c$  и подставим ее в уравнение для расчета потенциала  $E$  пары  $OxAn / Red$ :

$$E_{OxAn/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{m} \lg \frac{K_c [OxAn]}{[Red][An]^2}$$

При условии  $[OxAn] = [Red] = [An] = 1$  моль / л потенциал пары  $OxAn / Red$  принимает свое стандартное значение и может быть выражен соотношением

$$E_{OxAn/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{m} \lg K_c \quad (2.37)$$

Если в химически связанном состоянии находится восстановленная форма вещества, то аналогичным способом можно показать, что

$$E_{Ox/RedAn}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_c} \quad (2.38)$$

Подобный способ корректировки стандартных потенциалов ОВП можно использовать также для реакций протонирования анионов с образованием слабых кислот.

Если протонированию подвергается окисленная форма вещества ( $An_{Ox} + H^+ \rightleftharpoons HAn_{Ox}$ ), то

$$E_{HAn_{Ox}/An_{Red}}^0 = E_{An_{Ox}/An_{Red}}^0 + \frac{0,059}{m} \lg K_{HAn_{Ox}} \quad (2.39)$$

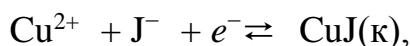
а если восстановленная форма, то

$$E_{\text{AnOx}/\text{HAnRed}}^0 = E_{\text{AnOx}/\text{AnRed}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_{\text{HAnRed}}}. \quad (2.40)$$

Если в окислительно-восстановительной реакции участвуют ОВП, реальный стандартный потенциал которых значительно изменяется при изменении рН реакционной смеси, то может измениться направление окислительно-восстановительной реакции.

Так, реакция  $2\text{NO}_2^- + 2\text{J}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{J}_2 + 2\text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  в нейтральной среде не протекает, а в кислой среде идет с выделением газообразного оксида NO.

**Пример 2.** Рассчитать стандартный потенциал полуреакции



исходя из величин  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,153 \text{ В}$ ,  $K_S(\text{CuJ}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ .

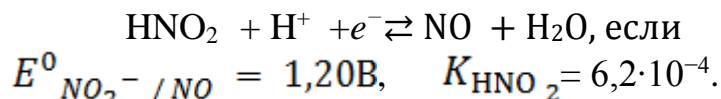
**Решение.** Полуреакцию  $\text{Cu}^{2+} + \text{J}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuJ}(\text{к})$  можно получить сложением двух полуреакций



По формуле (2.38) находим

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuJ}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - 0,059 \lg K_S(\text{CuJ}) = 0,153 + 0,706 = 0,859 \text{ В}.$$

**Пример 3.** Вычислить стандартный потенциал полуреакции



**Решение.** С учетом протонирования окисленной формы по уравнению (2.39) находим

$$E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^0 = E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^0 + 0,059 \lg K_{\text{HNO}_2} = 1,20 + 0,059 \lg 6,2 \cdot 10^{-4} = 1,01 \text{ В}.$$

При протонировании окисленной формы окислительная способность пары  $\text{NO}_2^- / \text{NO}$  понижается.

### 2.4.3 .Расчет кривых окислительно-восстановительного титрования

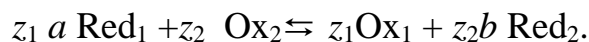
В процессе титрования изменяется потенциал ОВП. Поэтому кривые титрования удобно строить в координатах “потенциал ОВП” ( $E$ ) в зависимости от степени оттитрованности ( $f$ ) или объема добавленного титранта ( $V_T$ ).

Наиболее важным участком на кривой окислительно-восстановительного титрования является область скачка редокс-потенциала  $\Delta E$  вблизи точки эквивалентности ( $\pm 0,1$  мл титранта).

Область скачка потенциала на кривой титрования можно заметно расширить посредством изменения реальных значений  $E^{01}$  в результате связывания компонентов реакции в комплексные, малорастворимые или слабодиссоциирующие вещества.

Например, при связывании  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов в прочные комплексные ионы  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  концентрация  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов значительно снижается. В соответствии с уравнением Нернста потенциал  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  в любой точке кривой титрования до перегиба будет иметь меньшую величину, чем в отсутствие иона-комплексобразователя. Вследствие этого скачок редокс-потенциала на кривой титрования начнется при более низких значениях  $E$ , и его область значительно расширится (см. пример 4).

Без учета реакций, влияющих на значение  $E^0$ , общая схема процессов в редокс-титриметрии может быть представлена согласно [9,14] следующим образом:



Для расчета потенциалов ОВП, реагирующих по схеме (2.41), можно использовать уравнения Нернста:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]^a}, \quad (2.42)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]^b}. \quad (2.43)$$

Окислительно-восстановительные (редокс-)свойства веществ в растворе в процессе титрования непрерывно изменяются вследствие изменения их концентраций. В каждый момент титрования в анализируемом растворе присутствуют обе ОВП и редокс-системы можно характеризовать потенциалом каждой из ОВП, поскольку при любом установившемся равновесии  $E_1 = E_2$ .

Для упрощения расчетов до точки эквивалентности изменение редокс-свойств анализируемого раствора удобно характеризовать изменением редокс-потенциала титруемой ОВП ( $E_1$ ), а в точке эквивалентности (стехиометричности) — потенциалом  $E_{\text{ТЭ}} = E_1 = E_2$ . После точки эквивалентности окислительно-восстановительные свойства раствора

будут определяться избытком титранта и, следовательно, потенциалом его ОВП ( $E_2$ ).

### **Расчет потенциалов ОВП до точки эквивалентности**

До точки эквивалентности редокс-свойства раствора в ходе титрования восстановителя  $\text{Red}_1$  характеризуют потенциалом пары  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  (2.42).

Молярные концентрации  $[\text{Ox}_1]$  и  $[\text{Red}_1]$  рассчитывают в соответствии с законом эквивалентов исходя из молярных концентраций эквивалента  $C_0$  и  $C_T$  (нормальностей) и объемов реагирующих веществ, их факторов эквивалентности и величины разбавления титруемого раствора:

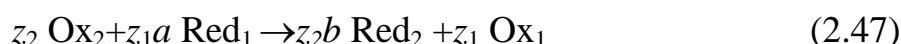
$$[\text{Ox}_1] = f_{\text{эKB, Ox}_1} \cdot \frac{C_T V_T}{V_0 + V_T} = f_{\text{эKB, Ox}_1} \frac{f C_0 V_0}{V_0 + V_T}, \quad (2.44)$$

$$[\text{Red}_1] = f_{\text{эKB, Red}_1} \cdot \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T} = f_{\text{эKB, Red}_1} \frac{(1-f) C_0 V_0}{V_0 + V_T}. \quad (2.45)$$

Тогда отношение молярных концентраций компонентов пары  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  можно выразить равенством [9,14]

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]^a} = \frac{f_{\text{эKB, Ox}_1}}{f_{\text{эKB, Red}_1}^a} \cdot \frac{f}{(1-f)^a} \cdot \left( \frac{V_0 + V_T}{C_0 V_0} \right)^{a-1} \quad (2.46)$$

При титровании окислителя  $\text{Ox}_2$  восстановителем по схеме



окислительно-восстановительные свойства раствора характеризуют потенциалом ОВП  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  согласно формуле (2.43), а отношение молярных концентраций окс- и ред-форм пары  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  определяется выражением

$$\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]^b} = \frac{f_{\text{эKB, Ox}_2}}{f_{\text{эKB, Red}_2}^b} \cdot \frac{1-f}{f^b} \cdot \left( \frac{V_0 + V_T}{C_0 V_0} \right)^{b-1}. \quad (2.48)$$

Потенциалы ОВП  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  или  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  рассчитывают после подстановки величин  $[\text{Ox}_1]/[\text{Red}_1]^a$  или  $[\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2]^b$  под знак логарифма в уравнениях (2.42) и (2.43) соответственно.

### **Расчет потенциалов редокс-систем в точке эквивалентности**

В точке эквивалентности потенциал всей редокс-системы принимают равным  $E_{TЭ} = E_1 = E_2$ . При отсутствии смешанных потенциалов для

обратимых ОВП, реагирующих по схеме (2.41), величины потенциалов можно представить уравнениями (2.42) и (2.43). Умножив эти уравнения на  $n$  и  $m$  соответственно и сложив их почленно, получим согласно [9,14]:

$$E_{T \text{ э}} = \frac{nE_1^0 + mE_2^0}{n + m} + \frac{0,059}{n + m} \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1]^a [\text{Red}_2]^b}. \quad (2.49)$$

Для простых моноядерных полуреакций окислителя и восстановителя  $a = b = 1$ . Тогда  $[\text{Red}_1] = \frac{z_1}{z_2} [\text{Ox}_1]$  и  $[\text{Red}_2] = \frac{z_2}{z_1} [\text{Ox}_2]$ . При подстановке этих значений  $[\text{Red}_1]$  и  $[\text{Red}_2]$  в уравнение (2.49) под знак логарифма получим выражение, равное единице. Таким образом, значение  $E_{T \text{ э}}$  для моноядерных полуреакций можно рассчитать по формуле

$$E_{T \text{ э}} = \frac{nE_1^0 + mE_2^0}{n + m}. \quad (2.50)$$

Для симметричных кривых титрования (например,  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ )  $m = n$ , и в точке эквивалентности, совпадающей с точкой перегиба кривой титрования  $E_{T \text{ э}} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$ . При  $n \neq m$  кривые титрования несимметричны и точка эквивалентности (стехиометричности) смещена при  $n > m$  к левой ветви, а при  $n < m$  к правой. Если в реакции участвуют полиядерные частицы ОВП ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{J}_2/2\text{J}^-$  и др.) расчет  $E_{T \text{ э}}$  усложняется (см. пример 3 и [9,11,14]).

### **Расчет потенциалов ОВП после точки эквивалентности**

После точки эквивалентности при избытке титранта изменение окислительно-восстановительных свойств раствора удобно описывать изменением потенциала этой пары. Если титрантом является окислитель  $\text{Ox}_2$ , его потенциал выражается уравнением (2.43).

Избыточную молярную концентрацию титранта  $\text{Ox}_2$  можно рассчитать исходя из молярных концентраций эквивалента (нормальностей)  $C_0$  и  $C_T$  реагирующих компонентов редокс-системы:

$$[\text{Ox}_2] = f_{\text{экр, Ox}_2} \cdot \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T} = f_{\text{экр, Ox}_2} \cdot \frac{C_0 V_0 (f - 1)}{V_0 + V_T}. \quad (2.51)$$

В соответствии с законом эквивалентов равновесная молярная концентрация восстановленной формы титранта  $[\text{Red}_2]$  связана с молярными концентрациями эквивалента реагентов следующим образом:



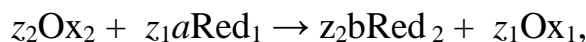
$$[\text{Red}_2] = f_{\text{экв, Red}_2} \cdot \frac{C_T V_{T\text{э}}}{V_0 + V_T} = f_{\text{экв, Red}_2} \cdot \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_T}. \quad (2.52)$$

Если кривую титрования представить в виде зависимости потенциала редокс-системы  $E$  от степени оттитрованности  $f$ , величину  $[\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2]^b$  можно рассчитать [9,14] по уравнению

$$\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]^b} = \frac{f_{\text{экв, Ox}_2}}{f_{\text{экв, Red}_2}^b} \cdot (f - 1) \left( \frac{V_0 + V_T}{C_0 V_0} \right)^{b-1}. \quad (2.53)$$

Вычисленные значения  $\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]^b}$  подставляют в уравнение (2.43) под знак логарифма и рассчитывают величину потенциала ОВП.

Если титруют окислитель восстановителем по схеме



после точки эквивалентности в растворе будут присутствовать избыток восстановленной формы титранта  $\text{Red}_1$  и соответствующие равновесные концентрации его окисленной формы  $\text{Ox}_1$ . Потенциал этой пары описывается уравнением (2.42).

Равновесную молярную концентрацию  $[\text{Ox}_1]$  можно выразить через молярные концентрации эквивалента и объемы реагирующих растворов

$$[\text{Ox}_1] = f_{\text{экв, Ox}_1} \cdot \frac{C_T V_{T\text{э}}}{V_0 + V_T} = f_{\text{экв, Ox}_1} \cdot \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_T}. \quad (2.54)$$

Избыточную молярную концентрацию  $\text{Red}_1$  вычисляют по формуле

$$[\text{Red}_1] = f_{\text{экв, Red}_1} \cdot \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T} = f_{\text{экв, Red}_1} \cdot \frac{C_0 V_0 (f - 1)}{V_0 + V_T}. \quad (2.55)$$

При построении кривой титрования в виде зависимости редокс-потенциала системы от степени оттитрованности  $f$ , величину  $[\text{Ox}_1]/[\text{Red}_1]^a$  рассчитывают, используя выражение из [9,14]:

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]^a} = \frac{f_{\text{экв, Ox}_1}}{f_{\text{экв, Red}_1}^a} \cdot \frac{1}{(f - 1)^a} \left( \frac{V_0 + V_T}{C_0 V_0} \right)^{a-1}. \quad (2.56)$$

При выполнении заданий по расчету кривых титрования необходимо в схеме реакции типа (2.41) определить коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $z_1$ ,  $z_2$ , а затем преобразовать общие расчетные уравнения в упрощенные уравнения частного типа.

Если в реакции окислителя или восстановителя участвуют  $\text{H}^+$ - или  $\text{OH}^-$ -ионы или в условии задания даны значения  $E^0$  для сопряженной формы,

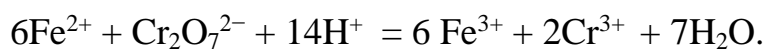
а не для редокс-пары, участвующей в данной конкретной реакции, следует провести соответствующую корректировку значений  $E^0$  в  $E^{01}$ .

**Пример 4.** Титруют 15,0 мл 0,01 М раствора  $\text{FeSO}_4$  раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с молярной концентрацией эквивалента  $C(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02$  моль/л при  $\text{pH} = 1$ . Рассчитать и построить кривые титрования:

- а) чистого раствора  $\text{FeSO}_4$ ;
- б) раствора  $\text{FeSO}_4$ , содержащего 0,06 моль/л  $\text{NaF}$ ;
- в) раствора  $\text{FeSO}_4$ , содержащего 1,2 моль/л  $\text{F}^-$ -ионов.

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}, \quad E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ В} \quad \text{и} \quad K_{[\text{FeF}_6]^{3-}} = 7,9 \cdot 10^{-17} ..$$

**Решение.** При отсутствии фторид-ионов редокс-реакция происходит по схеме



Скорректируем стандартное значение потенциала пары  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$  с учетом  $\text{pH}$  раствора:

$$E^{01} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} - \frac{0,059}{6} \cdot 14 \text{pH} = 1,33 - \frac{0,059}{6} \cdot 14 \cdot 1 = 1,19 \text{ В}.$$

1. До точки эквивалентности свойства раствора (а) определяются потенциалом редокс-пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{f}{1-f}. \quad (\text{a})$$

После точки эквивалентности свойства раствора определяются потенциалом пары  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ , для расчета которого используем

формулы (2.43) и (2.53) при  $b = 2$ ,  $f_{\text{экв}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{1}{6}$ ;  $f_{\text{экв}, \text{Cr}^{3+}} = \frac{1}{3}$  и  $\text{pH} = 1$ :

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,19 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{f_{\text{экв}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{f_{\text{экв}, \text{Cr}^{3+}}^2} \cdot \frac{(f-1)}{1} \cdot \frac{V_0 + V_{\text{т}}}{C_0 V_0}.$$

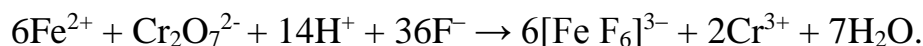
В частности, при  $f=1,10$  в этом примере

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,19 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1/6}{(1/3)^2} \cdot \frac{(1,1-1)}{1} \cdot \frac{(15,0+8,25)}{0,01 \cdot 15,0} = 1,20 \text{ В}.$$

В точке эквивалентности потенциал редокс-системы (а) можно рассчитать по уравнению (2.50):

$$E_{TЭ} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 6E^{01}_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}}{7} = 1,13 \text{ В.}$$

Если в титруемом растворе присутствуют  $F^-$ -ионы, то они связывают ионы железа (III), образуемые в ходе титрования, в прочные комплексные ионы  $[FeF_6]^{3-}$  по реакции



Исходя из математического выражения константы нестойкости  $[FeF_6]^{3-}$ -иона можно рассчитать приближенно равновесную концентрацию  $Fe^{3+}$ -ионов по формуле

$$[Fe^{3+}] = \frac{K_{[FeF_6]^{3-}}}{C_{F^-}^6} \cdot C_{[FeF_6]^{3-}}. \quad (2.57)$$

Величину  $C_{[FeF_6]^{3-}}$  можно рассматривать как концентрацию всего железа (III), образовавшегося в данный момент титрования пропорционально степени оттитрованности  $f$ , а концентрацию  $C_{F^-}$  приближенно считать постоянной величиной в процессе титрования. Тогда потенциал пары  $[FeF_6]^{3-} / Fe^{2+}$ , характеризующий свойства титруемого раствора до точки эквивалентности, можно вычислить по формуле

$$E_{[FeF_6]^{3-}/Fe^{2+}} = E^{01}_{[FeF_6]^{3-}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg \frac{f}{1-f}, \quad (2.58)$$

где 
$$E^{01}_{[FeF_6]^{3-}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg \frac{K_{[FeF_6]^{3-}}}{C_{F^-}^6}.$$

2. При условии  $C_{F^-} = 0,06$  моль/л

$$E^{01}_{[FeF_6]^{3-}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{7,9 \cdot 10^{-17}}{(0,06)^6} = 0,25 \text{ В.}$$

Тогда потенциал пары  $[FeF_6]^{3-} / Fe^{2+}$  до точки эквивалентности вычисляется по формуле

$$E_{[FeF_6]^{3-}/Fe^{2+}} = 0,25 + 0,059 \lg \frac{f}{1-f}. \quad (6)$$

В точке эквивалентности потенциал редокс-системы равен

$$E_{\text{тэ}} = \frac{0,25 + 6 \cdot 1,19}{7} = 1,06 \text{ В.}$$

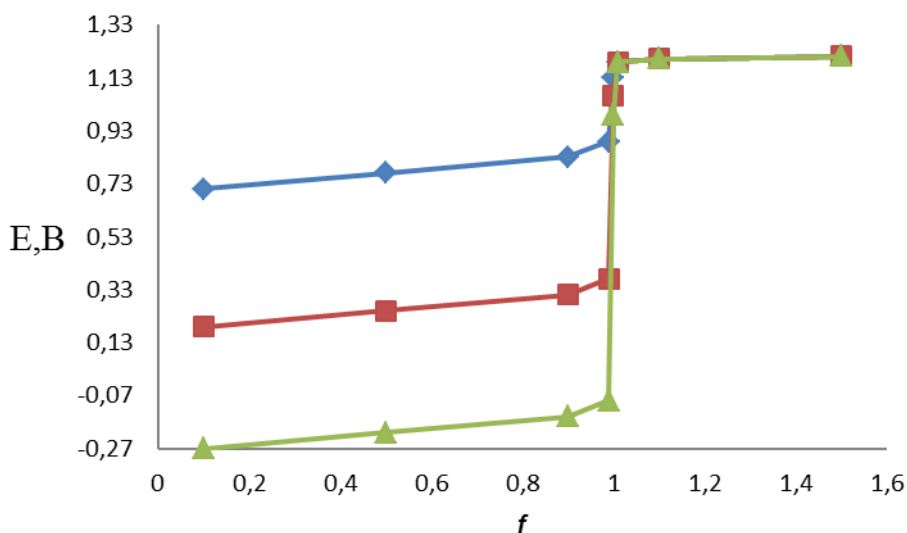
2. При условии  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 1,2$  моль / л  $E^{01} = -0,21\text{В}$  и потенциал до точки эквивалентности вычисляется по формуле

$$E_{[\text{FeF}_6]^{3-}/\text{Fe}^{2+}} = -0,21 + 0,059 \lg \frac{f}{1-f}. \quad (\text{в})$$

В точке эквивалентности потенциал редокс-системы равен

$$E_{\text{тэ}} = \frac{-0,21 + 6 \cdot 1,19}{7} = 0,99 \text{ В.}$$

Результаты расчетов кривых титрования представлены на рис.2.10 (кривые *а, б, в*) и в табл. 2.8. Кривые дихроматометрического титрования железа (II) несимметричны, но в отличие от перманганатометрического титрования наблюдается соответствие теоретических и экспериментальных кривых [13].



**Рис.2.10.** Кривые титрования растворов  $\text{FeSO}_4$  раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :  
*а* –раствор чистой соли  $\text{FeSO}_4$ ; *б* –раствор, содержащий 0,06 моль / л  $\text{NaF}$ ; *в* – раствор, содержащий 1,2 моль / л  $\text{NaF}$ .

**Таблица 2.8** - Результаты расчета кривых титрования растворов железа (II) дихроматом калия при  $\text{pH}=1$

$f$	$E, \text{ В}$		
	Чистый раствор $\text{FeSO}_4$	Раствор $\text{FeSO}_4 + 0,06\text{M NaF}$	Раствор $\text{FeSO}_4 + 1,2\text{M NaF}$

0,10	0,71	0,19	- 0,27
0,50	0,77	0,25	- 0,21
0,90	0,83	0,31	- 0,15
0,99	0,89	0,37	- 0,09
1,00	1,13	1,06	0,99
1,01	1,19	1,19	1,19
1,10	1,20	1,20	1,20
1,50	1,21	1,21	1,21

#### 2.4.4. Погрешности окислительно-восстановительного титрования

Допустимую погрешность титрования принимают обычно равной  $\pm 1\%$  или  $0,1\%$  от исходного количества  $n^0$  анализируемого вещества. В пределах допустимой погрешности измерения  $n^0$  наблюдают скачок потенциала на кривых титрования « редокс-потенциал  $E$  – степень оттитрованности  $f$  » соответственно от значения  $E$  при  $f = 99$  (99,9)% до значения  $E$  при  $f = 101$  (100,1)%. Так как отношение молярных концентраций веществ пропорционально отношению их мольных долей, то величины  $[Ox_1]/[Red_1]$  и  $[Ox_2]/[Red_2]$  в уравнениях (2.46) и (2.53) можно заменить соответственно на  $f/(100-f)$  до точки эквивалентности и  $(f-100)/100$  после точки эквивалентности (титрование восстановителя  $Red_1$  окислителем  $Ox_2$  при  $a=b=1$ ). Концентрация титруемого раствора не влияет на кривую титрования “  $E - f$  ”, если число частиц окисленной и восстановленной форм одинаково. Изменения числа частиц ( $a \neq 1$  или  $b \neq 1$ ), например, для пар  $2S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$  или  $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ , необходимо учитывать в расчете кривых и погрешностей титрования. Величина скачка титрования  $\Delta E$  зависит в основном от разности реальных стандартных потенциалов реагирующих редокс-пар ( $E^{01}_2 - E^{01}_1$ ). При погрешности до  $\pm 1\%$  скачок титрования начинается при потенциале

$$E = E_1^{01} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{99}{100-99} = E_1^{01} + \frac{0,118}{n}$$

и кончается при потенциале

$$E = E_2^{01} + \frac{0,059}{m} \lg \frac{101-100}{100} = E_2^{01} - \frac{0,118}{m}$$

Величина скачка при погрешности до  $\pm 1\%$ :

$$\Delta E = \Delta E^{01} - \frac{0,118}{n} - \frac{0,118}{m}$$

Отсюда следует, что с погрешностью до  $\pm 1\%$  редоксметрическое титрование возможно при выполнении условия

$$\Delta E^{01} > \frac{0,118}{n} + \frac{0,118}{m}$$

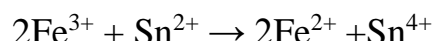
Поскольку правая часть неравенства имеет наибольшее значение при  $n=m=1$ , то при погрешности до  $\pm 1\%$  получаем:  $\Delta E^{01} > 0,24B$ .

Таким образом, если разность реальных стандартных потенциалов реагирующих редокспар больше 0,24 В, то при любых значениях  $n$  и  $m$  редоксметрические титрования возможны с погрешностью до  $\pm 1\%$ . Аналогично можно показать [13], что с погрешностью до  $\pm 0,1\%$  титрования возможны при  $\Delta E^{01} > 0,35B$ .

**Пример 4**. Для титрования раствора Fe(III) раствором Sn(II) в кислой среде рассчитать скачок титрования с погрешностью определения  $\pm 1\%$ .

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77B, \quad E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15B$$

**Решение.** Для расчета скачка титрования окислителя  $\text{Fe}^{3+}$  восстановителем  $\text{Sn}^{2+}$



используем формулы (2.48) при  $b=1$  и (2.56) при  $a=1$ :

$$E_{99\%} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{(100-99)}{99} = 0,77 - 0,12 = 0,65B$$

$$E_{101\%} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{100}{(101-100)} = 0,15 + 0,06 = 0,25B$$

$$\Delta E = 0,65 - 0,21 = 0,44B.$$

**Пример 5.** Вычислить погрешность титрования железа (II) раствором дихромата калия при  $\text{pH}=1$  с дифениламином в отсутствие фосфорной кислоты, если  $E^{01}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,70 B$ ,  $E^{01}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,19B$ ,  $E^0(\text{дифениламин}) = 0,76B$ .

**Решение.** Для реакции  $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  потенциал в точке эквивалентности равен  $E_{\text{ТЭ}} = \frac{0,70 + 6 \cdot 0,19}{7} = 1,12 B$ .

Так как титрование прекращают при  $E^0(\text{Ind}) < E_{\text{ТЭ}}$ , то останется неоттитрованным  $x\%$  железа (II);

$$0,76 = 0,70 + 0,059 \lg \frac{(100-x)}{x}, \quad 0,059 \lg \frac{(100-x)}{x} = 0,06, \quad x = -8,8\%$$

Погрешность титрования недопустимо большая. Для уменьшения погрешности титрование проводят в присутствии фосфорной кислоты, образующей бесцветный комплекс  $[\text{FeHPO}_4]^+$  с понижением потенциала редокс-пары.

### 3. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

#### ЗАДАНИЕ № 1

##### ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

##### Вариант 1

1. Какую навеску смеси, содержащей по массе 30%  $\text{MgSO}_4$  и 70%  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , надо взять для осаждения и получения 0,30 г прокаленного осадка  $\text{BaSO}_4$  ?
2. Вычислить гравиметрический фактор (пересчета) при определении калия по схеме  $\text{K} \rightarrow \text{K}_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt}$ .
3. Рассчитать растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (моль/л, г/л) в чистой воде и в 0,1М растворе  $\text{KNO}_3$ . Константа растворимости  $K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ .
4. Вычислить pH начала и практически полного осаждения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $K_s^0 = 6,0 \cdot 10^{-10}$ ) из 0,01М раствора хлорида магния.

##### Вариант 2

1. Какую навеску смеси, содержащей по массе 90%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  и индифферентные примеси, следует взять для получения 0,15 г прокаленного осадка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ?
2. После прокаливания навески доломита 0,3680 г получена смесь  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  массой 0,1830 г. Найти содержание  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в образце (г, масс.%).
3. Рассчитать растворимость  $\text{BaSO}_4$  (моль/л, г/л) в чистой воде и в 0,05М растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  $K_s^0(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ . Решать с учетом ионной силы раствора.
4. Может ли образоваться осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ( $K_s^0 = 2,3 \cdot 10^{-9}$ ) в растворе с молярностью  $10^{-3}$  М по  $\text{CaCl}_2$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$  М по  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 0,5М по  $\text{HCl}$ ?

##### Вариант 3

1. Сколько мл серной кислоты ( $d = 1,05 \text{ г/см}^3$ ,  $w = 7,706\%$  мас.) требуется для осаждения бария из раствора, содержащего 0,40 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ?
2. Из навески 0,4267 г сплава получено 0,0294 г  $\text{PbO}_2$ , 0,3245 г  $\text{PbSO}_4$  и 0,2304 г  $\text{SnO}_2$ . Вычислить массовую долю свинца и олова в сплаве.
3. Во сколько раз растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (г/л) в 0,02 М водном растворе  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  меньше, чем в воде?  $K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ . Решать с учетом ионной силы раствора.
4. При какой минимальной концентрации  $\text{HCl}$  не образуется осадок  $\text{CaF}_2$  ( $K_s^0 = 4 \cdot 10^{-11}$ ) в водном растворе с молярностью 0,02М по  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и 0,01 М по  $\text{KF}$  ?

#### Вариант 4

1. Какой объем 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  требуется для осаждения хлорид-ионов из 10,0 мл 2%-го раствора  $\text{NaCl}$  ( $d = 1,012 \text{ г/см}^3$ ) ?
2. Из образца технического сульфида натрия окислением и последующей обработкой получено 0,4530 г  $\text{BaSO}_4$ . Вычислить массу сульфида натрия и серы в образце.
3. Вычислить растворимость (г/л)  $\text{SrSO}_4$  ( $K_s^0 = 3,2 \cdot 10^{-7}$ ) в 0,01 М водном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  без учета и с учетом солевого эффекта.
4. При какой минимальной концентрации  $\text{HCl}$  не будет выделяться осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ( $K_s^0 = 2,3 \cdot 10^{-9}$ ) из водного раствора, содержащего 0,01 моль/л  $\text{CaCl}_2$  и 0,1 моль/л  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ?

#### Вариант 5

1. Какую навеску смеси, состоящей по массе из 40%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и 60 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , следует взять для получения 0,2 г прокаленного осадка  $\text{BaSO}_4$  при гравиметрическом анализе?
2. Для анализа взяли 0,2301 г технического сульфата натрия и после обработки хлоридом бария получили 0,3350 г  $\text{BaSO}_4$ . Вычислить массовую долю  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  во влажной и сухой навеске соли, если влажность составляет 4,25%.
3. Вычислить растворимость (г/л)  $\text{PbI}_2$  ( $K_s^0 = 1,1 \cdot 10^{-9}$ ) в чистой воде и в 0,05 М растворе  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .
4. Произойдет ли осаждение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $K_s^0 = 6,0 \cdot 10^{-10}$ ), если к смеси равных объемов 0,2 М раствора  $\text{MgSO}_4$  и 0,2 М раствора  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  добавить  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и довести концентрацию этой соли до 0,3 М?

#### Вариант 6

1. Достаточно ли трехкратного промывания на фильтре осадка гидроксида железа(III) порциями промывной жидкости по 10 мл для очистки от примеси хлорида калия, концентрация которого в исходном растворе 0,1 М, а объем удерживаемой жидкости 1 мл ?
2. Анализ речной воды дал следующие результаты (мг/л):  $\text{Ca}^{2+} - 61,6$ ;  $\text{Mg}^{2+} - 13,7$ ;  $\text{HCO}_3^- - 219,6$ ;  $\text{SO}_4^{2-} - 46,5$ ;  $\text{Cl}^- - 17,9$ . Имеющиеся ионы натрия непосредственно не определяли. Вычислить массовую концентрацию (мг/л) ионов натрия в пробе воды.
3. Вычислить растворимость (моль/л, г/л)  $\text{CaSO}_4$  ( $K_s^0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ) в 0,02 М водном растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с учетом влияния ионной силы раствора.
4. Водный раствор объемом 0,5 л содержит 10 мг  $\text{Ba}^{2+}$  и 10 мг  $\text{Ag}^+$ . Какая соль выпадет в осадок раньше, если к этому раствору прибавлять по каплям  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  ?  $K_s^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ .  $K_s^0(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$ .



### Вариант 7

1. Сколько раз следует промыть водой порциями по 10 мл осадок  $\text{BaSO}_4$ , полученный осаждением  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов из 0,01M раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  100%-ным избытком  $\text{BaCl}_2$ , если концентрация оставшихся в осадке  $\text{NaCl}$  и  $\text{BaCl}_2$  не должна превышать  $3 \cdot 10^{-7}$  M? Объем оставшейся на фильтре воды равен 1 мл.
2. В растворе, приготовленном из  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и воды, железо(II) окислили азотной кислотой до железа(III), затем осадили его в виде гидроксида железа(III) и прокалили, получив осадок массой 0,25 г. Составить уравнения реакций и вычислить содержание (г) в исходном растворе Fe(II) и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
3. Вычислить массовую концентрацию (мг/л)  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $K_s^0 = 6 \cdot 10^{-39}$ ), иона бария и фосфат-иона в насыщенном водном растворе.
4. Выделится ли осадок  $\text{CaF}_2$  ( $K_s^0 = 4 \cdot 10^{-11}$ ) в растворе 0,02M по  $\text{CaCl}_2$ , 0,8M по  $\text{HCl}$  и 0,1 M по  $\text{KF}$  ?

### Вариант 8

1. Какое максимальное количество воды можно использовать для промывания осадка  $\text{BaSO}_4$  массой 0,5000 г при гравиметрическом анализе с погрешностью 0,1% ?
2. Для анализа взято 0,1534 г технического сульфата натрия с влажностью 4,25%. и после обработки хлоридом бария получено 0,2233 г сульфата бария. Найти массовую долю ( $w$ , %)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  во влажной и сухой навеске соли.
3. Рассчитать солевой эффект  $\text{KCl}$  (7,5 г/л) на растворимость  $\text{BaSO}_4$  ( $K_s^0 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ) в воде.
4. Выделится ли осадок  $\text{MgF}_2$  ( $K_s^0 = 6,5 \cdot 10^{-9}$ ) в растворе 0,01M по  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , 0,3M по  $\text{HNO}_3$  и 0,1M по  $\text{KF}$ ?

### Вариант 9

1. Сколько граммов осадка теряется при промывании осажденного гидрата  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  а) водой, 250 мл и б) таким же объемом 0,1 % - раствора оксалата аммония?  $K_s^0 (\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ .
2. Для анализа смеси химически чистых  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  была взята навеска 0,6268 г и обработана избытком серной кислоты. Прокаленный осадок сульфата кальция и стронция весил 0,8168 г. Найти процентный по массе состав смеси.
3. Вычислить растворимость (г/л)  $\text{CaF}_2$  ( $K_s^0 = 4 \cdot 10^{-11}$ ) в чистой воде и в 0,03M растворе  $\text{KCl}$ .
4. При какой минимальной концентрации ионов  $\text{H}^+$  не будет выделяться осадок  $\text{FeS}$  ( $K_s^0 = 5 \cdot 10^{-18}$ ) в растворе (0,1 M  $\text{FeCl}_2$  + 0, 1 M  $\text{Na}_2\text{S}$ ) ?

### Вариант 10

1. Какой объем азотной кислоты ( $d = 1,43 \text{ г/см}^3$ ,  $w = 74,1 \%$  мас.) требуется для окисления и растворения навески  $\text{FeS}$  массой  $0,6010 \text{ г}$ ? Составить уравнение реакции при допущении образования  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NO}_2$ .
2. Для анализа смеси чистых  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  была взята навеска  $0,6566 \text{ г}$  и прокалена. Масса прокаленного осадка  $0,4186 \text{ г}$ . Найти процентное по массе содержание карбонатов в исходной смеси.
3. Рассчитать растворимость (г/л)  $\text{CaF}_2$  ( $K_s^0 = 4 \cdot 10^{-11}$ ) в чистой воде и в  $0,05 \text{ М}$  растворе  $\text{HNO}_3$ .
4. Определить pH начала и практически полного осаждения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $K_s^0 = 6,3 \cdot 10^{-38}$ ) из  $0,1 \text{ М}$  раствора  $\text{FeCl}_3$ .

### Вариант 11

1. Определить относительную погрешность анализа, вызванную промыванием  $220,0 \text{ мг}$  осадка  $\text{BaSO}_4$  ( $K_s^0 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ )  $500 \text{ мл}$  чистой воды.
2. Какую навеску смеси, содержащей по массе  $60\%$   $\text{CoSO}_4$  и  $40\%$   $\text{MgSO}_4$ , следует взять для получения  $0,5 \text{ г}$  прокаленного осадка  $\text{BaSO}_4$ ?
3. Рассчитать растворимость (г/л)  $\text{AgCl}$  ( $K_s^0 = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ) в  $0,02 \text{ н.}$  растворе  $\text{CaCl}_2$  с учетом влияния ионной силы раствора.
4. Как изменится растворимость (г/л)  $\text{MgF}_2$  ( $K_s^0 = 6,5 \cdot 10^{-9}$ ) при увеличении pH от 2 до 4?

### Вариант 12

1. Какая избыточная массовая концентрация  $\text{NH}_4\text{F}$  (г/л) необходима для практически полного осаждения  $\text{Ca}^{2+}$  в виде  $\text{CaF}_2$  ( $K_s^0 = 4 \cdot 10^{-11}$ )?
2. Смесь чистых  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$  содержит по массе  $55,25\%$  серебра. Найти массовые доли каждой соли в смеси.
3. Какая масса  $\text{SrSO}_4$  ( $K_s^0 = 3,2 \cdot 10^{-7}$ ) превратится в  $\text{SrCO}_3$  ( $K_s^0 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ) при карбонизации осадка в  $10 \text{ мл}$   $0,2 \text{ н.}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
4. К  $20 \text{ мл}$  раствора, содержащего  $20 \text{ мг}$   $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и  $15 \text{ мг}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$ , прибавляют малыми порциями  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Какая соль будет осаждаться первой:  $\text{PbCrO}_4$  ( $K_s^0 = 1,8 \cdot 10^{-14}$ ) или  $\text{PbSO}_4$  ( $K_s^0 = 1,6 \cdot 10^{-8}$ )?

### Вариант 13

1. Какой должна быть массовая концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (г/л) в промывной воде, чтобы в  $200 \text{ мл}$  ее растворилось не более  $0,20 \text{ мг}$  осадка  $\text{BaSO}_4$  ( $K_s^0 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ )?
2. При анализе  $0,6530 \text{ г}$  вещества получено  $0,2825 \text{ г}$  смеси  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ . Масса осадка  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , полученного из этой смеси, составила  $0,1536 \text{ г}$ . Найти массовые доли  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{MgO}$  в исходном веществе.
3. Растворится ли  $0,1 \text{ г}$  осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $K_s^0 = 6,0 \cdot 10^{-10}$ ) в  $100 \text{ мл}$   $0,5 \text{ М}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$ ?

4. Сколько раз нужно обработать 1 г осадка  $\text{BaSO}_4$  ( $K_s^0 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ) 2М раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , чтобы полностью перевести его в  $\text{BaCO}_3$  ( $K_s^0 = 4 \cdot 10^{-10}$ ) при расходе на одну обработку 5 мл этого раствора соды?

#### Вариант 14

1. Найти число молекул воды в кристаллогидрате хлорида магния, если из навески его массой 0,7500 г получили 0,4107 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .
2. Какую навеску вещества, содержащего по массе 30%  $\text{KCl}$  и 20%  $\text{NaCl}$ , следует взять для определения хлорида в виде  $\text{AgCl}$  массой 0,7500 г?
3. Рассчитать растворимость  $\text{BaSO}_4$  ( $K_s^0 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ) в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с учетом ионной силы раствора.
4. Может ли выпасть осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $K_s^0 = 6,0 \cdot 10^{-10}$ ) при действии на 0,2М раствор  $\text{MgSO}_4$  равным объемом: а) 0,2 М раствора  $\text{NH}_3$ , б) буферного раствора (0,2 М  $\text{NH}_3$  + 2М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )?

#### Вариант 15

1. Какой объем 0,1200 М раствора  $\text{AgNO}_3$  необходим для осаждения хлорида серебра из навески  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  массой 0,2191 г?
2. 0,2650 г химически чистого хлорида натрия превратили количественно в сульфат натрия и из последнего получили осадок  $\text{BaSO}_4$ . Вычислить массы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{BaSO}_4$ .
3. Как изменится растворимость (моль/л, г/л)  $\text{CaCO}_3$  ( $K_s^0 = 3,8 \cdot 10^{-9}$ ) при увеличении рН водного раствора от 4 до 7?
4. Какой объем 2М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  следует добавить к 0,5 г осадка  $\text{BaCO}_3$  ( $K_s^0 = 4 \cdot 10^{-10}$ ), чтобы перевести его в раствор?

### ЗАДАНИЕ №2

#### ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

##### Вариант 1

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах:

208,4; 0,0015; 702;  $1,25 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,30 \cdot 10^{-3}$ ; 21,00 ?

- б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна третья

значащая цифра: 0,005382; 12,36; 1,0345;  $28,572 \cdot 10^{-5}$ .

- в) Вычислить и округлить результат:

$$\frac{(1,2 + 0,085) \cdot 14,507}{3,00}$$

г) Из навески 1,2435г  $K_2Cr_2O_7$  надо приготовить 0,5 л раствора.

Какова должна быть точность измерения объема раствора, чтобы она соответствовала погрешности взвешивания навески ( $\pm 0,0003$ г)?

Рассчитать с достаточной точностью нормальность и титр раствора.

2. Построить кривую титрования 0,2 М раствора  $HNO_2$  ( $K_a = 6,9 \cdot 10^{-4}$ ) 0,1М раствором NaOH по расчетным данным для степени

оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f=0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f=1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.

3. Вычислить индикаторную погрешность титрования 0,2 М раствора  $HCOOH$  ( $K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ) 0,1М раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым (рТ=4).

4. Для 0,0984н. раствора HCl вычислить титр по HCl, титр по CaO, титр по  $NH_3$ .

## Вариант 2

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах:

3,00; 18,0045; 0,0014;  $1,15 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,00 \cdot 10^3$  ?

б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 4,038; 735;  $1,18 \cdot 10^5$ ; 0,00384.

в) Вычислить и округлить результат:

$$\frac{6,58 \cdot 0,0107 \cdot 64,38}{10,00} + \frac{1,2 \cdot 0,207}{0,4}$$

г) При определении содержания фосфора в образце навески по 1,2 г взвешивались с точностью  $\pm 0,01$ г. Достаточно ли такая точность взвешивания, если при анализе может теряться до 2% фосфора?

2. Построить кривую титрования 0,15 М раствора  $NH_3 \cdot H_2O$  ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) 0,2 М раствором HCl по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f=0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f=1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.

3. Вычислить погрешность титрования 0,04 М раствора диэтиламина  $(C_2H_5)_2NH$  ( $K_b = 9,6 \cdot 10^{-4}$ ) 0,1 М раствором HCl с индикатором нейтральным красным ( $pT = 7$ ).
4. Из 1,8443 г  $Na_2CO_3$  приготовили раствор в мерной колбе на 250,0 мл. Рассчитать: а) молярность, б) нормальность, в) титр, г) титр по HCl.

### Вариант 3

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах: 0,0008; 24,0003;  $1,22 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,56 \cdot 10^4$ ; 204,00 ?

б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра:

24,1836; 0,0015375;  $4,8054 \cdot 10^5$ ; 18,000.

в) Вычислить и округлить результат:

$$\frac{(2,38 - 1,0183) \cdot 137,08}{1,2 \cdot 10^3}$$

г) Из навески 26,18 г  $Na_2CO_3$  надо приготовить 3 литра раствора.

1) Какова должна быть точность измерения объема раствора, чтобы она соответствовала погрешности взвешивания навески ( $\pm 0,01$ г)?

2) Рассчитать с достаточной точностью молярность и титр раствора.

2. Построить кривую титрования 0,08 М раствора HCOOH ( $K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ) 0,16 М раствором KOH по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f = 0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f = 1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
3. Можно ли титровать 0,002 М раствор HCl 0,002 М раствором KOH с индикатором метиловым красным ( $pT = 5$ ), если точность титрования  $\pm 0,1\%$  ?
4. 19,6 г NaOH растворили в воде, объем раствора довели до 200 мл. Плотность раствора оказалась равной 1,09 г/мл. Вычислить:

- а) массовую долю NaOH, б) нормальность раствора, в)  $T_{\text{NaOH}}$ ,  
 г)  $T_{\text{NaOH}/\text{CaO}}$ .

#### Вариант 4

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах:  
 $1,4 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,40 \cdot 10^{-6}$ ; 139,04; 0,0032; 18,000;  $2,0 \cdot 10^3$  ?
- б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 548,3;  $1,86 \cdot 10^{-5}$ ; 0,0238; 15,00.

- в) Вычислить и округлить результат:

$$\frac{15,00 \cdot 0,1017 \cdot 0,2500(44,26 - 1,2)}{4,2 \cdot 100,0}$$

- г)  $(0,0324 \pm 0,0003)$  г вещества были растворены в  $(50,0 \pm 0,1)$  мл воды.

Определить титр этого раствора и относительную погрешность при его вычислении.

2. Построить кривую титрования 0,05 М раствора HF ( $K_a = 6,6 \cdot 10^{-4}$ ) 0,1 М раствором KOH по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f = 0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f = 1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, pH-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
3. Вычислить индикаторную погрешность титрования 0,2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) 0,05 М раствором NaOH с фенолфталеином ( $pT = 9$ ).
4. При стандартизации раствора нитрата серебра по стандартному раствору хлорида натрия на титрование 20 мл раствора нитрата серебра в присутствии индикатора хромата калия затрачено 19,85 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,0512 моль/л. Вычислите молярную концентрацию, титр и массу нитрата серебра в анализируемом растворе.

#### Вариант 5

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах:  
 234,5; 0,00014; 703;  $3,50 \cdot 10^4$ ; 19,00;  $1,5 \cdot 10^{-6}$  ?

б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 43,1824;  $1,814 \cdot 10^{-8}$ ; 304,0; 0,01452.

в) Вычислить и округлить результат:

$$\frac{(12,1 + 12,08 + 12,11) \cdot 0,0946 \cdot 100 \cdot 58}{15,00}$$

г) При определении содержания серы в образце навески по 0,02г взвешивали с точностью  $\pm 0,0002$ г. Достаточно ли такая точность взвешивания, если при анализе может теряться до 0,05% серы?

2. Построить кривую титрования 0,3М раствора  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) 0,15 М раствором  $\text{HCl}$  по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f=0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f=1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
3. Вычислить погрешность титрования 0,1 М раствора азотистоводородной кислоты  $\text{HN}_3$  ( $K_a = 2,6 \cdot 10^{-5}$ ) 0,05 М раствором  $\text{NaOH}$  с индикатором метиловым красным ( $pT = 5$ ).
4. 18,42 мл раствора  $\text{NaOH}$  количественно взаимодействуют с 1,1024г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Вычислить: а)  $N_{\text{NaOH}}$ , б)  $T_{\text{NaOH}}$ , в)  $T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ .

### Вариант 6

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах: 300,0;  $1,40 \cdot 10^2$ ;  $3,50 \cdot 10^3$ ; 0,0008; 170,02;  $0,0120 \cdot 10^4$ ?

б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна вторая значащая цифра: 0,00175;  $4,72 \cdot 10^6$ ; 804,28;  $1,74 \cdot 10^{-7}$ .

в) Вычислить и округлить результат :

$$\frac{(14,1 - 3,018) \cdot 0,0984 \cdot 50,0}{20,0}$$

г) Из навески 0,0682г  $\text{CuSO}_4$  надо приготовить 1 литр раствора. Какова должна быть точность измерения объема раствора, чтобы она соответствовала точности взятия навески ( $\pm 0,0003$ г) ?  
Рассчитать с достаточной точностью молярность и титр раствора.

2. Построить кривую титрования 0,04 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) 0,02 М раствором  $\text{KOH}$  по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$  : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f=0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f=1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
3. Вычислить погрешность титрования 0,03н.  $\text{HCOOH}$  ( $K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ) 0,09 М раствором  $\text{NaOH}$  с индикатором метиловым красным (рТ = 5,5).
4. Титр  $\text{HCl}$  по  $\text{CaO}$  равен 0,004854 г / мл. Сколько миллилитров этой кислоты требуется для нейтрализации 0,342 г  $\text{CaO}$ ?

### Вариант 7

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах:  $1,3 \cdot 10^7$ ; 0,00234; 0,0340;  $1,35 \cdot 10^{-4}$ ; 2,0043 ?

б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 0,042038; 17,25;  $4,342 \cdot 10^6$ ; 50,027.

в) Вычислить и округлить результат:

$$\frac{(2,8 - 0,018) \cdot 13,304}{5,000}$$

г) Из навески 53,18 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  надо приготовить четыре литра раствора :  
 1) Какова должна быть точность измерения объема раствора, чтобы она соответствовала погрешности взвешивания навески ( $\pm 0,01$  г) ? Рассчитать с достаточной точностью молярность и титр раствора.

2. Построить кривую титрования 0,15М раствора  $\text{HNO}_2$  ( $K_a = 6,9 \cdot 10^{-4}$ ) 0,20 М раствором  $\text{KOH}$  по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$  : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f = 0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f = 1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
3. Вычислить индикаторную погрешность титрования 0,12 М раствора азотистоводородной кислоты  $\text{HN}_3$  ( $K_a = 2,6 \cdot 10^{-5}$ ) 0,15 М раствором  $\text{KOH}$  с индикатором тимолфталеином (рТ = 10).



4. 22,53 мл КОН количественно взаимодействуют с 0,9846г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислить: а) нормальность раствора, б)  $T_{\text{КОН}}$ , в)  $T_{\text{КОН}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ .

### Вариант 8

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах: 14,00024;  $1,2 \cdot 10^4$ ;  $4,00 \cdot 10^{-5}$ ; 0,0034; 3,0004 ?
- б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна вторая значащая цифра: 428;  $1,345 \cdot 10^6$ ; 0,03048; 14,6

в) Вычислить и округлить результат:

$$\frac{2,4 \cdot 0,422}{0,3} + \frac{4,34 \cdot 0,0206 \cdot 45,18}{15,36}$$

- г) При определении содержания серы в образце навески по 0,4г взвешивались с точностью  $\pm 0,0003\text{г}$ . Достаточно ли такая точность взвешивания, если при анализе может теряться до 0,01% серы?
2. Построить кривую титрования 0,2М раствора  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) 0,05 М раствором НВг по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f=0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f=1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
3. Вычислить индикаторную погрешность титрования 0,05 М раствора диэтиламина  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  ( $K_b = 9,6 \cdot 10^{-4}$ ) 0,06 М раствором НВг с индикатором бромфеноловым синим ( $pT = 3,8$ ).
4. Титр НВг по СаО равен 0,003753 г/мл. Сколько миллилитров этой кислоты требуется для нейтрализации 0,2544 г СаО ?

### Вариант 9

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах: 15,0034; 18,00; 0,0012;  $1,36 \cdot 10^5$ ; 0,4100 ?
- б) Округлить числа, учитывая, что недостоверна четвертая значащая цифра: 53,4462; 26,008;  $1,5634 \cdot 10^{-7}$ ; 0,018378.
- в) Вычислить и округлить результат :

$$\frac{(3,42 - 1,1518) \cdot 236,43}{2,0 \cdot 10^{-3}}$$

- г) Из навески 18,4216г  $K_3PO_4$  надо приготовить 2 литра раствора:  
 1) Какова должна быть точность измерения объема раствора, чтобы она соответствовала погрешности взвешивания навески ( $\pm 0,0002$ г)?  
 2) Рассчитать с достаточной точностью нормальность и титр раствора.
2. Построить кривую титрования 0,04 М раствора гидразина  $N_2H_4 \cdot H_2O$  ( $K_b=1,2 \cdot 10^{-6}$ ) 0,02 М раствором HCl по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f = 0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f = 1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
3. Вычислить индикаторную погрешность титрования 0,02 М раствора  $CH_3COOH$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) 0,04 М раствором КОН с индикатором бромтимоловым синим ( $pT = 6,8$ ).
4. Вычислить  $T_{HBr}$  и  $T_{HBr}/Na_2CO_3$ , если на титрование 0,1643г  $Na_2CO_3$  расходуется 15,43 мл раствора HBr.

### Вариант 10

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах : 0,0004; 0,4000 ;  
 $4,000 \cdot 10^{-4}$ ; 2,0036; 43,00 ?
- б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна вторая значащая цифра:  $1,345 \cdot 10^4$ ; 0,00184; 20,04;  $2,36 \cdot 10^{-5}$ ?
- в) Вычислить и округлить результат:

$$\frac{12,43 \cdot 0,0985 \cdot 0,2004(18,03 + 2,3)}{5,3 \cdot 17,93}$$

- г)  $(0,2418 \pm 0,0002$ г) вещества были растворены в  $100,0 \pm 0,1$ мл воды. Определить титр этого раствора и относительную погрешность при его вычислении.
2. Построить кривую титрования 0,05 М раствора  $HCOOH$  ( $K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ) 0,1 М раствора КОН по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для

каждого участка кривой титрования ( $f=0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f=1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.

3. Можно ли титровать 0,05 М раствор HCl 0,05 М раствором КОН с индикатором фенолфталеином ( $pT = 9$ ), если точность титрования  $\pm 0,1\%$  ?
4. 14,23г КОН растворили в воде , объем раствора довели до 250 мл. Плотность раствора оказалась равной 1,07г/мл. Вычислить :  
а) массовую долю КОН. б) нормальность раствора в)  $T_{\text{KOH}}$  ,  $T_{\text{KOH}/\text{CaO}}$ .

### Вариант 11

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах:

216,41 ; 0,00256 ; 8102 ;  $5,251 \cdot 10^{-4}$  ;  $11,30 \cdot 10^{-3}$  ; 521,00 ?

- б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 0,008385 ; 35,341 ; 10,0346 ;  $18,5723 \cdot 10^{-5}$ .

- в) Вычислить и округлить результат:

$$\frac{(7,2476 - 0,095) \cdot 13,501}{31,00}$$

- г) Из навески 2,2435г  $K_2Cr_2O_7$  надо приготовить 1,0 л раствора. Какова должна быть точность измерения объема раствора, чтобы она соответствовала погрешности взвешивания навески ( $\pm 0,0003$ г)?

Рассчитать с достаточной точностью нормальность и титр раствора.

2. Построить кривую титрования 0,2 М раствора **пропионовой кислоты**  $C_2H_5COOH$  ( $K_a = 1,3 \cdot 10^{-5}$ ) 0,1М раствором NaOH по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$  : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f=0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f=1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
3. Вычислить индикаторную погрешность титрования 0,1 М раствора муравьиной кислоты ( $K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ) 0,1М раствором NaOH с индикатором метиловым красным ( $pT=5$ ).

4. Азотнокислый раствор нитрата серебра объемом 20 мл оттитровали стандартным 0,0500 моль/л раствором тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в присутствии индикатора железоаммонийных квасцов до появления розовой окраски раствора. На титрование израсходовано 21,45 мл титранта. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу серебра(1) в анализируемом растворе.

### Вариант 12

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах:  
 53,001; 8,000; 0,00314;  $81,15 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,001 \cdot 10^3$  ?  
 б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра:  
 14,0389; 9356;  $1,189 \cdot 10^5$ ; 0,0038497.  
 в) Вычислить и округлить результат:  

$$\frac{(6,518 - 0,01107) \cdot 64,38}{10,00} + \frac{11,2 \cdot 0,207}{0,9}$$
  
 г) При определении содержания серы в образце навески по 1,5 г взвешивались с точностью  $\pm 0,01$ г. Достаточна ли такая точность взвешивания, если при анализе может теряться до 1% серы?
2. Построить кривую титрования 0,1 М раствора этиламина  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  ( $K_b = 6,5 \cdot 10^{-4}$ ) 0,1 М раствором  $\text{HCl}$  по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f=0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f=1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
3. Вычислить погрешность титрования 0,15 М раствора диэтиламина  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  ( $K_b = 9,6 \cdot 10^{-4}$ ) 0,1 М раствором  $\text{HCl}$  с индикатором феноловым красным ( $pT = 8$ ).
4. При argentометрическом определении хлорид-ионов на титрование 20 мл раствора хлорида натрия затрачено 18 мл стандартизованного раствора нитрата серебра с концентрацией 0,0459 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию, титр раствора хлорида натрия и массу хлорида натрия в растворе.

### Вариант 13

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах:  
 0,00081; 25,0009;  $11,22 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,50 \cdot 10^4$ ; 6204,00 ?

б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 94,1836 ; 0,0015307 ;  $97,8054 \cdot 10^5$  ; 618,000.

в) Вычислить и округлить результат:

$$\frac{(1,38 + 1,0183) \cdot 237,08}{1,22 \cdot 10^3}$$

г) Из навески 13,18 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  надо приготовить 1,5 литра раствора. Какова должна быть точность измерения объема раствора, чтобы она соответствовала погрешности взвешивания навески ( $\pm 0,02\text{г}$ )? Рассчитать с достаточной точностью нормальность, молярность и титр раствора.

2. Построить кривую титрования 0,08 М раствора капроновой кислоты  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$  ( $K_a = 1,3 \cdot 10^{-5}$ ) 0,16 М раствором КОН по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f = 0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f = 1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
3. Можно ли титровать 0,03 М раствор HCl 0,02 М раствором КОН с индикатором бромтимоловым синим ( $pT=7,3$ ), если точность титрования  $\pm 0,1\%$ .
4. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента нитрата ртути (1)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  при определении иодид-ионов методом осадительного меркурометрического титрования.

### Вариант 14

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах:  
 $5,4 \cdot 10^{-6}$ ;  $9,410 \cdot 10^{-6}$ ; 839,004; 0,00332; 18,1000;  $2,00 \cdot 10^3$  ?

б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 548,23;  $1,8996 \cdot 10^{-5}$ ; 0,00238; 15,100.

в) Вычислить и округлить результат:

$$\frac{153,00 \cdot 0,01017 \cdot 0,20500(44,261 - 1,2)}{4,2 \cdot 100,0}$$

- г)  $(0,1324 \pm 0,0001)$  г вещества были растворены в  $(50,0 \pm 0,1)$  мл воды. Определить титр этого раствора и относительную погрешность при его вычислении.
2. Построить кривую титрования 0,05 М раствора бензойной кислоты  $C_6H_5COOH$  ( $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$ ) 0,1М раствором КОН по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f=0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f=1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
  3. Вычислить индикаторную погрешность титрования 0,1 М раствора  $CH_3COOH$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) 0,1 М раствором NaOH с тимолфталеином ( $pT = 9,6$ ).
  4. При комплексонометрическом определении цинка оттитровали 20 мл анализируемого раствора, содержащего соль цинка в аммиачном буфере, стандартным 0,0250 моль/л раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в синюю. На титрование израсходовали 15 мл титранта. Определите молярную концентрацию, титр и массу  $Zn^{2+}$  в анализируемом растворе.

### Вариант 15

1. а) Сколько значащих цифр содержится в числах:  
2034,5 ; 0,0141 ; 903 ;  $3,500 \cdot 10^4$  ; 69,00 ;  $10,5 \cdot 10^{-6}$  ?
- б) Округлить следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 483,1824 ;  $1,8914 \cdot 10^{-8}$  ; 304,00 ; 0,010452.
- в) Вычислить и округлить результат:  

$$\frac{(12,19 - 11,08 + 12,11) \cdot 0,946 \cdot 200 \cdot 58}{16,00}$$
- г) При определении содержания азота в образце навески по 0,02г взвешивали с точностью  $\pm 0,0001$ г. Достаточно ли такая точность взвешивания, если при анализе может теряться до 0,05% азота?

2. Построить кривую титрования 0,1М раствора  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) 0,15 М раствором  $\text{HClO}_4$  по расчетным данным для степени оттитрованности  $f$ : 0; 0,50; 0,90; 0,99; 1,00; 1,01; 1,10; 1,50. Для каждого участка кривой титрования ( $f=0$ ;  $0 < f < 1$ ;  $f=1$ ;  $f > 1$ ) привести состав раствора, рН-определяющий компонент, константы равновесия, расчетные формулы.
3. Вычислить погрешность титрования 0,1 М раствора азотисто-водородной кислоты  $\text{HN}_3$  ( $K_a = 2,6 \cdot 10^{-5}$ ) 0,09 М раствором  $\text{NaOH}$  с индикатором метиловым оранжевым ( $pT = 4$ ).
4. Рассчитайте молярную массу эквивалента нитрата ртути (II)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в реакции с хлоридом натрия при определении хлорид-ионов методом комплексиметрического титрования.

### ЗАДАНИЕ № 3

#### МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

##### Вариант 1

1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,2\%$ , считая рН раствора в ходе титрования постоянным, если 20 мл 0,04н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  титруют 0,2н. водно-йодидным раствором  $\text{I}_2$  при рН=5. Какой индикатор обычно используют в йодометрии?  $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ ,  $E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ В}$ .
2. Найти равновесную концентрацию ионов  $\text{Sn}^{2+}$  в растворе, полученном после добавления избытка металлического олова к 0,1М раствору  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .
3. Вычислить скачок титрования 15,0мл 0,2М раствора  $\text{FeSO}_4$  0,02М раствором  $\text{KMnO}_4$  с погрешностью  $\pm 0,1\%$ :

$$\begin{aligned} & \text{а) рН=0,} & \text{б) рН=2} \\ E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= 0,77 \text{ В,} & E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= 1,51 \text{ В.} \end{aligned}$$

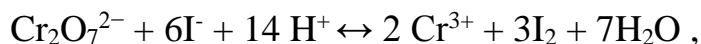
##### Вариант 2

1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,1\%$ , считая рН раствора в ходе титрования постоянным, если 10,0мл 0,02н. раствора  $\text{FeSO}_4$  титруют 0,05н. раствором  $\text{KMnO}_4$  при рН=2.

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}, \quad E^{\circ}(\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}.$$

Нужен ли индикатор для определения конца титрования? Для чего иногда при титровании  $\text{FeSO}_4$  раствором  $\text{KMnO}_4$  добавляют  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ?

2. Рассчитать величину константы равновесия при  $25^{\circ}\text{C}$ , определить направление и оценить полноту протекания реакции:

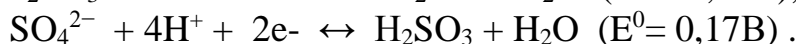


если  $\text{pH}=3$ ,  $[\text{I}^{-}]=0,1$  моль/л,  $E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+})=1,33\text{В}$ ,  $E^{\circ}(\text{I}_2/2\text{I}^{-})=0,54\text{В}$ .

3. Вычислить стандартный потенциал полуреакции



исходя из стандартных потенциалов полуреакций:



### Вариант 3

1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,5\%$ , считая  $\text{pH}$  раствора в ходе титрования постоянным, если  $25,0\text{мл}$   $0,02\text{н}$ . раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  титруют  $0,04\text{н}$ . раствором  $\text{KMnO}_4$  при  $\text{pH}=1$ .

$$E^{\circ}(\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{В}, \quad E^{\circ}(2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,49 \text{ В}.$$

Почему при прибавлении первых капель  $\text{KMnO}_4$  раствор обесцвечивается медленно?

2. При каком  $\text{pH}$  в системе  $\text{MeOH} \downarrow + \text{H}^{+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Me} + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+}$  отношение  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  равно единице?

$$E^{\circ}(\text{MeOH}/\text{Me}) = 0,778\text{В}, \quad E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}.$$

3. Вычислить стандартный потенциал полуреакции



используя следующие величины:  $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0,799\text{В}$ ,  $K_s^{\circ}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1 \cdot 10^{-12}$ .

### Вариант 4

1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,1\%$ , считая  $\text{pH}$  раствора в ходе титрования постоянным, если  $50,0\text{мл}$   $0,05\text{н}$ . раствора  $\text{FeSO}_4$  титруют  $0,03\text{н}$  раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при  $\text{pH}=2$ . Какой индикатор обычно применяют в методах дихроматометрии?



$$E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{В}, \quad E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{В}.$$

2. Навеску 0,1450 г известняка растворили в соляной кислоте, затем  $\text{Ca}^{2+}$  осадили в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Промытый осадок обработали разбавленной серной кислотой и оттитровали 18,5 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с титром по  $\text{CaCO}_3$  0,00600 г/мл. Найти массовую долю  $\text{CaCO}_3$  в известняке.
3. Почему ртуть не растворяется в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но растворяется в  $\text{HI}$  с выделением водорода? Ответ обосновать вычислениями, считая условия протекания реакции стандартными.  $E^{\circ}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,854\text{В}$ ,  $E^{\circ}(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{В}$ ,  $K_{\text{H}}[\text{HgI}_4]^{2-} = 1,5 \cdot 10^{-31}$ .

### Вариант 5

1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,1\%$ , считая pH раствора в ходе титрования постоянным, если 15,0 мл подкисленного (pH=1) 0,05н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  титруют 0,02н. раствором  $\text{KNO}_2$ . Почему нельзя титровать кислый раствор  $\text{KNO}_2$  раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?

$$E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{В}, \quad E^{\circ}(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94\text{В}.$$

2. 50,0мл 0,4М  $\text{FeSO}_4$  титруют 0,05М раствором  $\text{KMnO}_4$  при pH=2. Вычислить скачок титрования для погрешности  $\pm 0,5\%$  в указанном растворе.  $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{В}$ ,  $E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{В}$ .
3. Вычислить стандартный потенциал полуреакции
 
$$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} + e^- \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 6\text{NO}_2^-,$$
 используя следующие величины:  $E^{\circ}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,81\text{В}$ ,  $K_{\text{H}} [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} = 1 \cdot 10^{-22}$ .

### Вариант 6

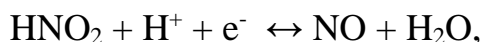
1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,5\%$ , считая pH раствора в ходе титрования постоянным, если 10,0мл 0,03н. раствора  $\text{FeSO}_4$  титруют 0,06н. раствором  $\text{KBrO}_3$  при pH=2. Почему для определения конца титрования используется необратимый в данной реакции индикатор метиловый оранжевый?

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{В}, \quad E^{\circ}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1,45\text{В}.$$

2. В 200 мл воды растворили 3,246г FeCl<sub>3</sub> и 3,792г SnCl<sub>2</sub>. Рассчитайте концентрации Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup> после установления равновесия в растворе.

$$E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ В}, \quad E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}.$$

3. Вычислить стандартный потенциал полуреакции



если  $E^{\circ}(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 0,98 \text{ В}$  и  $K_a(\text{HNO}_2) = 6 \cdot 10^{-4}$ .

### Вариант 7

1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,1\%$ , считая pH раствора в ходе титрования постоянным, если 25,0мл 0,02н. раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> титруют 0,1н. раствором KMnO<sub>4</sub> при pH=3. Как определяют в этом случае момент окончания титрования?

$$E^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,17\text{В}, \quad E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В} .$$

2. Вычислить соотношение молярностей железа(III) и железа(II) в момент окончания титрования, если титрование раствором перманганата калия при pH=3 проводили с индикатором:  
а) нитрофенантролин ( $E^{\circ} = 1,25 \text{ В}$ ), б) дифениламин ( $E^{\circ} = 0,76 \text{ В}$ ).  
Оценить знак и величину погрешности титрования.

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}, \quad E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}.$$

3. Вычислить pH и титр раствора HNO<sub>3</sub> ( $f_{\text{экв}} = 1/3$ ) по Fe<sup>2+</sup>, если потенциал водородного электрода в этом растворе составляет – 59мВ (н.в.э.) и молярный коэффициент активности  $f(\text{H}^+) = 0,78$ .

### Вариант 8

1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,2\%$ , считая pH раствора в ходе титрования постоянным, если 15,0мл 0,04н. раствора NaAsO<sub>2</sub> титруют 0,02н. раствором I<sub>2</sub> в присутствии избытка NaHCO<sub>3</sub>, поддерживающего в растворе pH=7. Почему NaAsO<sub>2</sub> выступает в роли восстановителя, хотя  $E^{\circ}(\text{HAsO}_4^{2-}/\text{HAsO}_2) = 0,88\text{В}$  больше, чем  $E^{\circ}(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$  ?

- Вычислить отношение  $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$  в момент окончания титрования, если титрование раствором дихромата калия при  $pH=0,5$  проводили с индикатором: а) фенилантраниловая кислота ( $E^0 = 1,08V$ ), б) дифениламин ( $E^0=0,76 V$ ). Оценить индикаторную погрешность титрования.
- Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции
 
$$[Hg(CN)_4]^{2-} + 2 e^- \leftrightarrow Hg + 4CN^- ,$$

исходя из величин  $E^0(Hg^{2+}/Hg) = 0,854V$ ,  $K_H[Hg(CN)_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-39}$ .

### Вариант 9

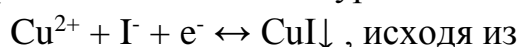
- Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,5\%$ , считая  $pH$  раствора в ходе титрования постоянным, если  $10,0$ мл  $0,2$ н. раствора  $Na_2S_2O_3$  титруют  $0,1$ н. водно-йодидным раствором  $I_2$  при  $pH=6$ . Как определяют момент окончания титрования и почему при титровании недопустимы сильнощелочная или сильнокислая среда и нагревание?

$$E^0(I_2/2I^-) = 0,54 V, \quad E^0(S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}) = 0,08V.$$

- $1,519$ г химически чистого  $FeSO_4$  растворили в  $100$ мл воды и влили его в раствор, полученный при растворении  $0,316$  г химически чистого  $KMnO_4$  в  $0,1$  литре сернокислого раствора с  $pH=2$ . Вычислить равновесную концентрацию  $Fe^{2+}$  в растворе после установления равновесия.

$$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V, \quad E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 V.$$

- Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



исходя из величин  $E^0(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,153 V$ ,  $K_s^0(CuI) = 1 \cdot 10^{-12}$ .

### Вариант 10

- Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 1\%$ , считая  $pH$  раствора в ходе титрования постоянным, если  $20,0$ мл подкисленного ( $pH=2$ )  $0,03$  н. раствора  $K_2Cr_2O_7$  титруют  $0,04$ н. раствором  $KNO_2$ . Почему нельзя титровать кислый раствор  $KNO_2$  раствором  $K_2Cr_2O_7$ ? Как определить момент окончания титрования?

$$E^0(Cr_2O_7^{2-}/2 Cr^{3+}) = 1,33V, \quad E^0(NO_3^-/HNO_2) = 0,94 V.$$

2. Рассчитать величину константы равновесия при 25<sup>0</sup>С, определить направление и оценить полноту протекания реакции:  

$$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O},$$
 если pH=1,0,  $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,17 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ .
3. Вычислить окислительный потенциал редокс - пары  $\text{PbO}_2, \text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$ , если pH =1,  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1\text{М}$ ,  $E^\circ(\text{PbO}_2, \text{H}^+/\text{Pb}^{2+}) = 1,46\text{В}$ .

### Вариант № 11

1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,5\%$ , считая pH раствора в процессе титрования постоянным, если 15,0 мл 0,04 н. раствора  $\text{FeSO}_4$  титруют 0,02 н. раствором  $\text{KBrO}_3$  при pH=1.  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1,45 \text{ В}$ .
2. Рассчитать величину константы равновесия при 25<sup>0</sup>С, определить направление и оценить полноту протекания реакции  

$$2\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O},$$
 если pH=6,0,  $E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 0,98 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ .
3. Вычислить реальную величину стандартного потенциала редокс-пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  в 1 М растворе  $\text{NH}_3$  и оценить влияние комплексообразования на окислительную способность катионов серебра, если  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$  и общая константа устойчивости комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  равна  $1,7 \cdot 10^7$ .

### Вариант № 12

1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 1 \%$ , считая pH водного раствора в процессе титрования постоянным, если 10,0 мл 0,01 н. раствора  $\text{I}_2$  титруют 0,02 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при pH = 4,  $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ В}$ .
2. Вычислить погрешность титрования раствора железа (II) раствором дихромата калия при pH = 2 с дифениламином ( $E^\circ = 0,76 \text{ В}$ ) в отсутствие фосфорной кислоты, если  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{В}$ ,  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$ .
3. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции  

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^- + e^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-},$$
 если  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$ ,  $\lg\beta([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 43,9$ ,  $\lg\beta([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 36,9$ , где  $\beta$  – общая константа устойчивости.

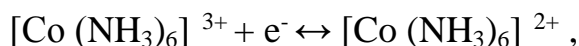
### Вариант № 13

1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,2 \%$ ,

считая рН водного раствора в процессе титрования постоянным, если 15,0 мл подкисленного (рН = 2) 0,04 н. раствора  $K_2Cr_2O_7$  титруют 0,02 н. раствором  $KNO_2$ .

$$E^{\circ}(Cr_2O_7^{2-}/2 Cr^{3+}) = 1,33V, \quad E^{\circ}(NO_3^-/HNO_2) = 0,94 V.$$

2. Вычислить погрешность титрования раствора железа (II) раствором дихромата калия при рН = 1 с 2,2' – дипиридином ( $E^{\circ} = 0,97 V$ ).
3. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции  $Co^{3+} + e^- \leftrightarrow Co^{2+}$ , исходя из величины стандартного потенциала  $E^{\circ}(Co^{3+}/Co^{2+}) = 0,14 V$  и полуреакции



$$\lg \beta([Co(NH_3)_6]^{3+}) = 4,39, \quad \lg \beta([Co(NH_3)_6]^{2+}) = 35,21,$$

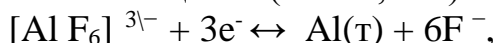
где  $\beta$  – общая константа устойчивости.

#### Вариант № 14

1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,1 \%$ , считая рН водного раствора в процессе титрования постоянным, если 20,0 мл 0,02 н. раствора  $Na_2SO_3$  титруют 0,02 н. раствором  $KMnO_4$  при рН = 2.  $E^{\circ}(SO_4^{2-}/SO_3^{2-}) = 0,17 V$ ,  $E^{\circ}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 V$ .
2. Рассчитать равновесную концентрацию железа (II) в растворе после установления равновесия реакции между 0,01 М раствором  $KMnO_4$  и 0,05 М раствором  $FeSO_4$  в 0,1 М  $HClO_4$ .  $E^{\circ}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 V$ ,  $E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V$ .
3. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции



исходя из стандартного потенциала ( $E^{\circ} = -2,07V$ ) полуреакции



если общая константа устойчивости  $\beta$  комплексного иона  $[AlF_6]^{3-}$  равна  $4,7 \cdot 10^{20}$ .

#### Вариант № 15

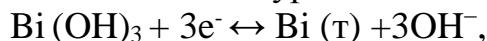
1. Рассчитать и построить кривую титрования, вычислить потенциал в точке эквивалентности и скачок титрования для погрешности  $\pm 0,2 \%$ , считая рН водного раствора в процессе титрования постоянным, если 15,0 мл 0,04 н. раствора  $Na_2C_2O_4$  титруют 0,02 н. раствором  $KMnO_4$  при рН = 2.

$$E^{\circ}(2CO_2/C_2O_4^{2-}) = -0,49 V, \quad E^{\circ}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 V.$$

2. Рассчитать молярные концентрации ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$  в растворе после установления равновесия реакции между 0,1 М раствором  $SnCl_2$  и 0,1 М раствором  $FeSO_4$  в 0,1 М  $HCl$ .

$$E^{\circ}(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,14 V, \quad E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V.$$

3. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции



если стандартный потенциал полуреакции  $\text{Vi}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Vi}(\text{т})$  равен 0,215 В,  $K_s^0(\text{Vi}(\text{OH})_3) = 4,3 \cdot 10^{-31}$ .

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Изд. МГУ, 1984. 216 с.
4. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия. 1984. 184 с.
5. Школьников Е.В. Термодинамический расчет растворимости кристаллических галогенидов и сульфидов в воде и кислых средах // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 11. С. 1785–1787.
6. Школьников Е.В. Термодинамический расчет растворимости твердых гидроксидов  $\text{M}(\text{OH})_2$  в воде и щелочных средах // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. №8. С. 1271–1274.
7. Школьников Е.В. Термодинамическая характеристика амфотерности оксидов  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) и их гидратов в водных средах // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 12. С. 1993–2000.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч.1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М.: Высш.шк., 1989. 320с.
9. Школьников Е.В., Михайлова Н.В. Химические методы количественного анализа: учебное пособие для вузов. –СПб.: СПбГЛТУ, 2013. 128 с.
10. Толстоусов В.Н., Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. Л.: Химия, 1986. 160с.
11. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 2 : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Н.В. Алов и др.] ; под ред. Ю. А.Золотова. — 5-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2012. — 416 с.
12. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М.Петрухина. М.: Химия, 1992.400с.
13. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии: Учебник для хим. фак. ун-тов. М.: Высш.шк., 1987. 304с.
14. Аналитическая химия. Редоксметрия: методические указания/ сост.: С.Б.Кочерегин, П.А.Тихонов, отв. редактор Е.В.Школьников. СПб.: СПбГЛТА, 2009. 44с.

## О г л а в л е н и е

<b>1.ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....</b>	<b>3</b>
1.1. Растворимость и константа растворимости твердых электролитов в воде.....	3
1.1.1.Растворимость осадков в присутствии общих ионов.....	5
1.1.2.Растворимость осадков с учетом влияния ионной силы раствора.....	7
1.2. Влияние конкурирующих равновесий протонирования и комплексообразования на растворимость осадков.....	7
1.2.1. Влияние рН кислой водной среды.....	8
1.2.2. Влияние комплексообразования катиона.....	10
1.3. Расчет растворимости твердых гидроксидов в воде и щелочных средах.....	11
1.4. Гравиметрические методы анализа .....	14
1.4.1. Решение типовых задач.....	15
<b>2.ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....</b>	<b>18</b>
2.1. Кислотно-основное титрование.....	19
2.1.1. Расчет кривых кислотно-основного титрования.....	21
2.1.2. Индикаторные погрешности .....	31
2.2. Осадительное титрование .....	34
2.2.1. Кривые осадительного титрования.....	34
2.3. Комплексонометрическое титрование .....	36
2.3.1. Влияние различных факторов на скачок титрования.....	37
2.3.2. Решение типовых задач.....	39
2.4. Окислительно-восстановительное титрование .....	40
2.4.1. Расчет окислительно-восстановительных равновесий.....	41
2.4.2. Влияние химического взаимодействия компонентов ОВП на их редок-потенциал.....	43
2.4.3. Расчет кривых окислительно-восстановительного титрования.....	45
2.4.4. Погрешности окислительно-восстановительного титрования.....	53
<b>3. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ.....</b>	<b>55</b>
З а д а н и е № 1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ .....	55
З а д а н и е №2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	59
З а д а н и е №3. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ .	71
Библиографический список.....	78

**Школьников** Евгений Васильевич  
**Михайлова** Нинель Вадимовна

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

---

### РАСЧЕТЫ И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО КОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ

Учебное пособие

для подготовки бакалавров  
по направлениям 18.03.01 «Химическая технология»,  
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в  
химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

*Отпечатано в авторской редакции с готового оригинал-макета*

---

Подписано в печать с оригинал-макета	. 06 .17		
Формат	Бумага	Печать	
Уч.-изд.л. 5.0	Печ. л. 5.0	Тираж 200 экз.	Заказ №

---

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет  
Издательско-полиграфический отдел СПбГЛТУ  
194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5