

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБ-
РАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

Е.И.Петрова

**ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
В ПРИМЕРАХ И ЗАДАЧАХ**

Учебное пособие

*Рекомендовано Советом по химии УМО университетов
в качестве учебного пособия для студентов химических
факультетов университетов*

Издательство "Самарский университет"

1997

Е.И.Петрова. Химические методы анализа в примерах и задачах: Учебное пособие. - Самара: Изд-во "Самарский университет", - 1997. - 111 с.

ISBN 5-230-06102-2

Сборник задач составлен в соответствии с программой по общему курсу аналитической химии для химических факультетов университетов. Содержит задачи на расчеты в гравиметрических и титриметрических методах анализа, а также задачи, связанные с применением методов математической статистики для обработки результатов анализа. Каждой главе предшествует небольшое теоретическое введение и приводятся примеры решения типовых задач.

Предназначен для студентов химических факультетов университетов и других вузов химического профиля, может быть использован студентами медицинских и биологических специальностей вузов, учащимися техникумов и специализированных классов лицеев и колледжей, изучающими аналитическую химию.

Ответственный редактор доцент **В.П. Гарькин**

Рецензенты: профессор **Н.А. Улахович** (КГУ),
профессор **В.В. Слепушкин** (СамГТУ),
доцент **Л.К. Гиренкова** (СамГПУ)

П $\frac{1707000000 - 011}{6\kappa 4(03) - 97}$ Без объявл.

ISBN 5-230-06102-2

© Е.И. Петрова, составление, 1997

Данное учебное пособие представляет собой сборник задач расчетного характера по химическим методам анализа и применению элементарных понятий математической статистики к обработке результатов анализа. Сборник задач составлен в соответствии с программой общего курса аналитической химии для специальности 011000 *“Химия” государственных университетов.*

Основу сборника составляют задачи, которые предлагались в различных сборниках задач и учебниках по аналитической химии, издававшихся в последние 25 лет. Литература, использованная в работе, представлена в конце книги. При подготовке задачника были учтены опыт и традиции преподавания аналитической химии в Самарском госуниверситете.

Сборник задач может быть рекомендован не только студентам химических факультетов, но и студентам других вузов химического профиля, а также студентам медицинских и биологических специальностей вузов, учащимся техникумов и специализированных классов лицеев и колледжей, изучающим аналитическую химию.

Составитель благодарит рецензентов — зав. кафедрой неорганической химии Казанского государственного университета профессора Н.А. Улаховича, зав. кафедрой аналитической и физической химии Самарского государственного технического университета профессора В.В. Слепушкина, доцента кафедры химии Самарского государственного педагогического университета Л.К. Гиренкову — за обстоятельный анализ работы и ценные замечания, а также доцента В.П. Гарькина, взявшего на себя труд по редактированию работы, за полезные советы, высказанные в процессе обсуждения рукописи.

Глава 1. Математическая обработка результатов анализа

В результатах аналитического определения, как и в любом измерении, всегда содержится определенная погрешность. Оценка погрешности результата является частью анализа, а сама погрешность - его очень важной характеристикой.

Значащие цифры. Абсолютные и относительные недостоверности

Результат вычислений должен содержать только значащие цифры, независимо от того, сколько цифр входило в числа, использованные при расчетах. *Значащими цифрами* по определению являются все достоверно известные цифры данного числа плюс первая недостоверная цифра. Например, возьмем ряд чисел, каждое из которых содержит три значащие цифры: 0,284 ; 2,84 ; 284 ; $2,84 \cdot 10^4$. Цифры 2 и 8 достоверны, а цифра 4 недостоверна, но в каждом из этих чисел она является значащей. Степенной член не оказывает влияния на количество значащих цифр. Недостоверность последней цифры числа при отсутствии конкретных данных принимают равной ± 1 .

Есть числа, которые являются абсолютно достоверными. Это, например, число опытов, количество проанализированных проб, число электронов, участвующих в реакции и т.п.

Ноль в числе может быть значащей и незначащей цифрой. Нули, стоящие в начале числа, не являются значащими и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0,003 содержит одну значащую цифру. Нули, стоящие между другими цифрами, являются значащими. Например, в числе 0,804 три значащие цифры. Нули в конце числа могут быть значащими и незначащими цифрами. Если в числе 1200 все цифры являются значащими, то его следует записывать именно так - 1200. Если же значащими являются только первые несколько цифр, то число следует представить в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, на 10^n . В нашем примере это $1,2 \cdot 10^3$ и $1,20 \cdot 10^3$, для первых двух и первых трех значащих цифр, соответственно.

Незначащие цифры следует из результатов вычислений исключать. С этой целью проводят *округление чисел*. Округляя число, последнюю сохраняемую цифру увеличивают на 1 (если отбрасываемая цифра больше или равна 5) или оставляют неизменной (если первая отбрасываемая цифра меньше 5).

Абсолютная недостоверность определяется по последней значащей цифре числа и выражается непосредственно в единицах измерения самой измеряемой величины. Так, абсолютная недостоверность массы, выраженной как 14,8 г, будет равна $\pm 0,1$ г. Абсолютная недостоверность объема, записанного как 21,42 мл, будет равна $\pm 0,01$ мл.

Относительная недостоверность равна отношению абсолютной недостоверности числа к самому числу. Относительная недостоверность не имеет размерности, так как она равна отношению двух величин одинаковой размерности. Так, относительная недостоверность массы 14,8 г составляет $0,1/14,8 = 1/148$. Относительная недостоверность объема 21,42 мл составляет $0,01/21,42 = 1/2142$. Иногда относительную недостоверность выражают в %.

Чтобы показать отличие абсолютной и относительной недостоверности, приведем пример. На аналитических весах взвешивают два образца. Один весит 0,0046 г, второй 0,1996 г. Абсолютные недостоверности обеих величин одинаковы и равны $\pm 0,0001$ г, а относительные $0,0001/0,0046 = 1/46$ и $0,0001/0,1996 = 1/1996$ значительно отличаются.

Число значащих цифр в числе, полученном в результате той или иной математической операции, определяется на основании следующих правил.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим количеством десятичных знаков (или с наибольшей абсолютной недостоверностью). Например, при сложении чисел 20,5, 1 и 0,55 значимость суммы определяется недостоверностью числа 1, следовательно, результат сложения $20,5+1+0,55=22,05$ нужно округлить до 22.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней к наибольшему. Например, при сложении чисел $2 \cdot 10^{-5}$; $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $4,5 \cdot 10^{-4}$ представляют их следующим образом: $0,002 \cdot 10^{-2}$; $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $0,045 \cdot 10^{-2}$. Пользуясь правилом значимости суммы (число $3,00 \cdot 10^{-2}$ имеет наименьшее количество десятичных знаков), получаем: $0,002 \cdot 10^{-2} + 3,00 \cdot 10^{-2} + 0,045 \cdot 10^{-2} = 3,05 \cdot 10^{-2}$.

Умножение и деление. Обычно для оценки значимости произведения или частного пользуются следующим правилом: значимость произведения или частного определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, при перемножении чисел 2,5 и 3,75 произведение должно содержать две значащие цифры, т.е. $2,5 \cdot 3,75 = 9,4$ (а не 9,375, как получается при перемножении вручную или с помощью калькулятора).

В некоторых случаях используется более строгий подход к оценке значимости произведения (или частного), который основан на сравне-

нии относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная недостоверность произведения (или частного) определяется как сумма относительных недостоверностей сомножителей. Допустим, к примеру, нужно найти частное $75/62,25$. При делении с помощью калькулятора получаем число $1,2048\dots$. Относительные недостоверности составляют: $1/75 = 0,01$ и $0,01/62,25 = 0,0002$, следовательно, относительная недостоверность частного равна $0,01 + 0,0002 = 0,01$. Абсолютная недостоверность частного составляет $1,2048\dots \cdot 0,01 = 0,01$. Таким образом, недостоверна вторая цифра после запятой и частное следует округлить до $1,20$. Если же руководствоваться обычным правилом, то следует оставить лишь две значащие цифры, т.е. округлить частное до $1,2$.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равное показателю степени. Так, при возведении в квадрат она удваивается.

Извлечение квадратного корня. Относительная недостоверность результата извлечения квадратного корня вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, $\sqrt{1,00} = 1,000$, так как относительная недостоверность числа $1,00$ равна $0,01/1,00 = 0,01$, а результата извлечения корня $0,005$. Следовательно, абсолютная недостоверность результата равна $1,00 \cdot 0,005 = 0,005$. Таким образом, первой недостоверной цифрой в результате является третья цифра после запятой, а не вторая, как в подкоренном числе. Значит, результат должен содержать три цифры после запятой.

Логарифмирование. При логарифмировании количество значащих цифр в мантиссе равно количеству значащих цифр, которое содержалось в нестепенном члене числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, она определяется показателем степени степенного члена логарифмируемого числа.

Например: $\lg(1 \cdot 10^{-3}) = -3,0$; $\lg(1,0 \cdot 10^{-3}) = -3,00$.

При нахождении антилогарифмов чисел количество значащих цифр уменьшается.

Например: $\text{ant } \lg 16,38 = 2,4 \cdot 10^{16}$.

Пример 1.1. Сложите следующие значения результатов анализов и выразите результат сложения необходимым количеством значащих цифр: $90,173\%$; $8,21\%$; $1,1\%$.

Решение. Складываем приведенные результаты анализов:
 $90,173 + 8,21 + 1,1 = 99,483\%$.

Наименьшее количество десятичных знаков имеет результат 1,1%, следовательно, значимость суммы определяется его абсолютной недостоверностью. Результат сложения должен быть округлен до 99,5%.

Пример 1.2. Представьте в нормальном виде число 16200, если недостоверность заключена в четвертой значащей цифре.

Решение. Число значащих цифр равно четырем, следовательно, в нормальном виде это число должно быть записано как $1,620 \cdot 10^4$.

Пример 1.3. Навеску 6,7000 г технического BaCl_2 растворили в мерной колбе емкостью 1000 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 28,95 мл раствора AgNO_3 с титром 0,008048. Вычислите массовую долю хлора в образце.

Решение. Массовую долю хлора рассчитываем по формуле

$$\omega = \frac{0,008048 \cdot 28,95 \cdot 35,45 \cdot 1000 \cdot 100}{169,87 \cdot 25,00 \cdot 6,7000} = 29,0282... \% .$$

Значимость результата определяется значимостью сомножителя с числом значащих цифр, равным четырем, следовательно, он должен быть округлен до сотых долей: 29,03%.

Пример 1.4. Вычислите результат и округлите его:

$$2,23 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,148}{1,48} .$$

Решение. При вычислении на калькуляторе получаем:

$$2,23 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,148}{1,48} = 2,23 \cdot 10^{-4} .$$

Вычисляем относительные недостоверности, считая абсолютные недостоверности равными ± 1 в последней значащей цифре:

$$(0,01 \cdot 10^{-3}) / (2,23 \cdot 10^{-3}) = 0,004 ,$$

$$0,001 / 0,148 = 0,007 ,$$

$$0,01 / 1,48 = 0,007 .$$

Находим сумму относительных недостоверностей:

$$0,004 + 0,007 + 0,007 = 0,018 .$$

Абсолютная недостоверность результата равна

$$0,018 \cdot 2,23 \cdot 10^{-4} = 0,04 \cdot 10^{-4} .$$

Таким образом, недостоверность в последней цифре превышает единицу и правильнее результат округлить до $2,2 \cdot 10^{-4}$.

Пример 1.5. Вычислите рН $2,8 \cdot 10^{-3}$ М раствора хлороводородной кислоты.

Решение. При вычислении с помощью четырехзначных математических таблиц или с помощью калькулятора получаем

$$\text{pH} = -\lg(2,8 \cdot 10^{-3}) = 2,5528.$$

В нестепенном члене логарифмируемого числа содержатся две значащие цифры, поэтому округляем мантиссу до двух цифр: $\text{pH} = 2,55$.

ЗАДАЧИ

1.1. Округлите следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 31,42; 2,357; 0,4826; 0,02721.

1.2. Представьте в нормальном виде объем мерной колбы емкостью 500 мл, если точность измерения объема ± 1 мл.

1.3. Сложите следующие числа и округлите результат:

1) $2,81 + 0,888 + 16,41$; 2) $0,30 + 0,3 + 300$; 3) $2,120 + 1,99 + 0,3660$.

1.4. Сложите следующие числа и округлите результат:

1) $4,0 \cdot 10^{-6} + 2,01 \cdot 10^{-6} + 0,8 \cdot 10^{-4}$; 2) $2,384 \cdot 10^{-2} + 2,2 \cdot 10^{-3} + 8,11 \cdot 10^{-5}$.

1.5. Концентрация ионов водорода в чистой воде при 25°C равна $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Как изменится концентрация ионов водорода при добавлении к воде $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль HCl и $4,0 \cdot 10^{-6}$ моль HNO_3 ? Считается, что кислоты после растворения в воде полностью диссоциированы.

1.6. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном при смешивании трех объемов 0,1 М раствора HCl и одного объема $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора HNO_3 ?

1.7. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном смешиванием равных объемов $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора гидроксида натрия и $1,03 \cdot 10^{-3}$ М раствора гидроксида калия? Ионное произведение воды принять равным $1,0 \cdot 10^{-14}$.

1.8. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в растворе, содержащем $2,00 \cdot 10^{-9}$ моль/л гидроксид-ионов. Используйте $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$. Ответ должен содержать необходимое количество значащих цифр.

1.9. Найдите произведения следующих чисел и округлите результат: 1) $1,3 \cdot 21,65$; 2) $3,1 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-8} \cdot 1,42$; 3) $0,283 \cdot 10,0$.

1.10. Вычислите результат:

1) $113/2122$; 2) $1,02/86,7$; 3) $(1 \cdot 10^{-7})/(0,36 \cdot 10^{-4})$.

1.11. Вычислите результат:

1) $(1,12 + 0,035) \cdot 15,2 + (0,035 - 0,01) \cdot 1,4$;

2) $(1,145 - 1,140) \cdot 14,81/18,2$.

1.12. Вычислите результат: 1) $\sqrt{286,2}$; 2) $\sqrt{0,7}$; 3) $\sqrt{1,4 \cdot 10^{-8}}$.

1.13. Вычислите результат:

1) $\sqrt{0,3^2 + 0,2^2 + 0,1^2}$; 2) $\sqrt{\frac{4,1^2}{1,1} + \frac{1,0^2}{2,05}}$

1.14. Рассчитайте массовую долю меди в руде, используя следующие данные (результат должен содержать необходимое количество значащих цифр): молярная масса эквивалента меди 63,54 г/моль; масса руды - 1,0000 г; концентрация титранта (тиосульфата натрия) - 0,1000 н.; объем титранта - 4,00 мл.

1.15. Какую навеску кальцита, содержащего 60 % CaCO_3 , нужно взять для анализа, чтобы на титрование ее израсходовать 15,00 мл раствора HCl с титром 0,003820? Молярная масса эквивалента CaCO_3 - 50,04 г/моль, HCl - 36,46 г/моль.

1.16. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе иодида серебра, если $\text{P}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$?

1.17. Найдите pH 0,01 М раствора HNO_3 , $1,02 \cdot 10^{-4}$ М раствора HCl , 0,0010 М раствора NaOH .

1.18. Найдите pBr в растворе, полученном при сливании равных объемов $1,01 \cdot 10^{-3}$ М раствора KBr и $2,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора HBr .

1.19. Какова концентрация ионов водорода в растворе с pH = 5,4?

Систематические и случайные погрешности.

Доверительный интервал

Погрешности химического анализа в зависимости от их происхождения разделяют на систематические и случайные.

Систематические погрешности возникают под действием постоянных причин. Такие погрешности можно выявить, устранить или учесть при расчетах. Они постоянны во всех измерениях или закономерно изменяются. Систематические погрешности имеют определенный знак.

Случайные погрешности возникают в результате неконтролируемых изменений в условиях измерения. Их нельзя измерить и учесть, но можно оценить по законам математической статистики.

Величина систематической погрешности служит оценкой правильности измерений. **Правильность** отражает близость полученного результата к истинному. Поскольку истинное значение измеряемой величины обычно неизвестно, сравнение чаще всего проводят с действительным значением. Действительное значение это экспериментально полученное или расчетное значение измеряемой величины, на-

столько близкое к истинному, что может быть использовано вместо него. За действительное значение, например, может быть принято содержание определяемого компонента в стандартном образце.

Случайные погрешности характеризуют разброс результатов в серии измерений и определяют **воспроизводимость** измерений.

Погрешность измерения можно выразить абсолютной и относительной величинами:

$$\Delta x_i = x_i - \mu,$$

где Δx_i - абсолютная погрешность отдельного измерения;

x_i - результат отдельного измерения;

μ - истинное значение измеряемой величины.

Абсолютная погрешность измеряется в тех же единицах, что и определяемая величина (в граммах, миллилитрах, процентах и т.п.).

Относительная погрешность измерения равна отношению абсолютной погрешности к истинному значению измеряемой величины.

Относительная погрешность не имеет размерности, обычно ее выражают в процентах:

$$\frac{\Delta x_i}{\mu} \cdot 100 \% = \frac{x_i - \mu}{\mu} \cdot 100 \%.$$

Результат единичного измерения не может служить надежной оценкой результата анализа. Для получения надежного результата обычно проводится серия параллельных измерений в идентичных условиях. Результат единичного измерения в такой серии называется **вариантой**, а вся серия - совокупностью вариантов, выборочной совокупностью или просто **выборкой**.

При обработке результатов анализа пользуются методами математической статистики, разработанными для малого числа измерений (выборочной совокупности), а не для генеральной совокупности измерений, представляющей собой гипотетическую совокупность, охватывающую все мыслимые результаты от $-\infty$ до $+\infty$. При $n > 20$ с достаточной степенью приближения выборку можно считать генеральной совокупностью. В генеральной совокупности среднее и истинное значения совпадают, в выборке среднее может отличаться от истинного значения. В генеральной совокупности все результаты и отклонения от среднего - независимые величины, т.е. число степеней свободы f равно числу вариантов n . В выборочной совокупности число степеней свободы равно числу вариантов минус число связей, накладываемых на выборку.

Для оценки **воспроизводимости** измерений в выборке используют следующие величины.

1. Центр распределения выборки. В качестве центра распределения выборки используют выборочное среднее \bar{x} (реже медиану):

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n}, \quad (1.1)$$

где x_1, x_2, \dots, x_n - результаты отдельных измерений; n - число измерений.

Медиана - это тот единичный результат, относительно которого число результатов с большим или меньшим значением одинаково. При нечетном количестве результатов измерений медиана совпадает с центральным результатом выборки, при четном - она является средним арифметическим двух центральных результатов.

2. Размах варьирования (диапазон выборки). Размах варьирования R - это разность между наибольшим ($x_{\text{макс}}$) и наименьшим ($x_{\text{мин}}$) результатами выборки:

$$R = x_{\text{макс}} - x_{\text{мин}}. \quad (1.2)$$

3. Стандартное отклонение (стандартное отклонение единичного определения) s , дисперсия s^2 , коэффициент вариации v . Стандартное отклонение и дисперсия характеризуют рассеяние вариант относительно среднего:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (1.3)$$

где $(x_i - \bar{x})$ - единичное отклонение, т.е. отклонение отдельного результата от выборочного среднего; $n - 1 = f$ - число степеней свободы.

Если имеется m проб и для каждой пробы проводится n_j параллельных измерений (j - номер пробы), то общее число измерений равно

$n = \sum_{j=1}^{j=m} n_j$, а число степеней свободы $f = n - m$. В этом случае формула

(1.3) принимает вид

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{j=m} \sum_{i=1}^{i=n} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{n - m}}, \quad (1.4)$$

где s - общее стандартное отклонение.

Стандартное отклонение имеет ту же размерность, что и используемые при расчетах величины.

Выборочная дисперсия s^2 вычисляется по формуле

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (1.5)$$

Коэффициент вариации v представляет собой относительное стандартное отклонение, выраженное в процентах от среднего значения \bar{x} :

$$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% . \quad (1.6)$$

4. Стандартное отклонение среднего результата $s_{\bar{x}}$, выборочная дисперсия среднего значения $s_{\bar{x}}^2$. При проведении различных статистических расчетов используют также величины $s_{\bar{x}}$ и $s_{\bar{x}}^2$:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (1.7)$$

и

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n - 1)} . \quad (1.8)$$

В тех случаях, когда истинное значение измеряемой величины известно, для оценки правильности измерений используют разность между полученным результатом и истинным. Чаще всего истинное значение неизвестно. Тогда оценка правильности проводится с использованием данных по воспроизводимости (при условии отсутствия систематической погрешности, что заранее устанавливается специальными приемами). Оценка правильности при этом заключается в нахождении доверительных границ (доверительного интервала) δ , в пределах которых с определенной доверительной вероятностью находится истинное значение. Доверительная вероятность P показывает, сколько вариантов из ста попадает в данный интервал. Величина P может быть выражена в процентах.

Величина доверительного интервала определяется воспроизводимостью результатов, числом их и доверительной вероятностью. Для выборки (ряда, состоящего из n вариантов)

$$\delta = \pm \frac{t(P, f) \cdot s}{\sqrt{n}} = \pm t(P, f) \cdot s_{\bar{x}} , \quad (1.9)$$

где $t(P, f)$ - коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента), зависящий от доверительной вероятности и числа степеней свободы. Значения коэффициента Стьюдента для различных P и f приводятся в специальных таблицах в справочниках. Для серийных анализов обычно принимают $P = 0,95$.

Таким образом, результат анализа следует представить в виде

$$\bar{x} \pm \delta . \quad (1.10)$$

Методы математической статистики позволяют с определенной вероятностью P ответить на вопрос, **значимо ли отличаются между собой выборочное среднее \bar{x} и среднее μ генеральной совокупности**, имеющей нормальное распределение. Величина t , вычисленная по формуле

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \cdot \sqrt{n}}{s} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s_{\bar{x}}}, \quad (1.11)$$

сравнивается со значением $t(P, f)$, найденным в таблице коэффициентов Стьюдента для выбранной доверительной вероятности P и числа степеней свободы f . Если вычисленное по формуле (1.11) значение t превышает табличную величину $t(P, f)$, т.е. $t > t(P, f)$, то различие между \bar{x} и μ является значимым.

Статистические методы позволяют также установить **число параллельных измерений n** , необходимое для получения среднего результата с заданной точностью $\pm \delta$ (или в относительных единицах $\pm \frac{\delta}{\bar{x}} \cdot 100\%$). Для этого предварительно находят стандартное отклонение s из небольшого числа опытов. Затем с учетом заданной в относительных единицах точности рассчитывают необходимую величину δ . Используя найденную величину δ и последовательно подставляя в выражение

$$t = \frac{\delta \cdot \sqrt{n}}{s} \quad (1.12)$$

различные значения n , вычисляют коэффициент Стьюдента t . Сравнивают рассчитанное значение t с табличным $t(P, f)$ при выбранной вероятности P и $f = n - 1$. Если $t > t(P, f)$, то данное число измерений n обеспечивает точность $\pm \frac{\delta}{\bar{x}} \cdot 100\%$ с вероятностью P (или большей).

Если число n получается не слишком большим (≤ 8), то использование выбранного метода анализа вполне оправдано. Если же $n > 8$, то достижение заданной точности принятым методом определения затруднительно и необходимо избрать другой, более точный метод.

При обработке результатов анализа величины, являющиеся **грубыми ошибками**, отбрасывают. При небольшом числе измерений их устанавливают с помощью Q-критерия:

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{R}, \quad (1.13)$$

где x_1 - подозрительно выделяющийся результат;
 x_2 - ближайший к нему по значению результат;
 R - размах варьирования.

Вычисленную величину Q сопоставляют с табличным значением $Q(P, n)$. Наличие грубой ошибки считается доказанным, если $Q > Q(P, n)$.

Пример 1.6. При фотометрическом определении меди в растворе получили следующие данные (г/л): $5,1 \cdot 10^{-3}$; $5,5 \cdot 10^{-3}$; $5,4 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,2 \cdot 10^{-3}$. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 0,95$).

Решение. Находим выборочное среднее

$$\bar{x} = \frac{5,1 \cdot 10^{-3} + 5,5 \cdot 10^{-3} + 5,4 \cdot 10^{-3} + 5,8 \cdot 10^{-3} + 5,2 \cdot 10^{-3}}{5} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

По формуле (1.3) рассчитываем стандартное отклонение единичного результата

$$s = \sqrt{\frac{(0,3^2 + 0,1^2 + 0 + 0,4^2 + 0,2^2) \cdot (10^{-3})^2}{4}} =$$

$$= \sqrt{\frac{(0,09 + 0,01 + 0,16 + 0,04) \cdot 10^{-6}}{4}} = \sqrt{\frac{0,3 \cdot 10^{-6}}{4}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ г/л.}$$

По таблице находим коэффициент Стьюдента (для $P = 0,95$ и $f = n - 1 = 4$) $t = 2,78$ и рассчитываем доверительный интервал среднего значения по формуле (1.9)

$$\delta = \pm \frac{2,78 \cdot 2,7 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{5}} = \pm \frac{2,78 \cdot 2,7 \cdot 10^{-4}}{2,24} = \pm 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ г/л.}$$

Таким образом, результат анализа определяется интервалом

$$5,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,34 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Пример 1.7. Гравиметрическое определение магния в мергеле дало следующие значения (% Mg): 14,30 ; 14,45 ; 14,50 ; 14,51 ; 14,98 . Установите, не является ли последний результат грубой ошибкой ($P = 0,95$).

Решение. По уравнению (1.13) составляем отношение

$$Q = \frac{14,98 - 14,51}{14,98 - 14,30} = \frac{0,47}{0,68} = 0,69 .$$

Из таблицы находим $Q(P = 0,95; n = 5) = 0,73$. Поскольку $Q < Q(P, n)$, можно считать, что подозрительный результат 14,98 % не является грубой ошибкой и его следует принять в расчет вместе с другими результатами.

Пример 1.8. Анализ стандартного образца латуни на содержание меди, проведенный электрогравиметрическим методом, дал следующие результаты (в %): 58,02 ; 58,22 ; 57,94 ; 58,30 ; 58,10 (содержание меди 57,80 %). Установите, имеется ли систематическая погрешность в полученных результатах (для $P = 0,95$).

Решение. Прежде всего находим выборочное среднее

$$\bar{x} = \frac{58,02 + 58,22 + 57,94 + 58,30 + 58,10}{5} = 58,12 \% .$$

Затем рассчитываем стандартное отклонение

$$s = \sqrt{\frac{0,1^2 + 0,1^2 + 0,18^2 + 0,18^2 + 0,02^2}{4}} = \sqrt{\frac{0,0852}{4}} = 0,15 \% .$$

По таблице находим коэффициент Стьюдента (для $P = 0,95$ и $f = n - 1 = 4$) $t = 2,78$ и рассчитываем по формуле (1.9) доверительный интервал среднего значения

$$\delta = \pm \frac{2,78 \cdot 0,15}{\sqrt{5}} = \pm 0,19 \% .$$

Таким образом, результат анализа определяется интервалом $58,12 \pm 0,19 \%$. Заданное содержание меди 57,80 % не попадает в этот интервал, следовательно, в определении имеется систематическая погрешность.

Пример 1.9. При идентификации органического соединения были найдены следующие значения показателя преломления: 1,1225; 1,1238; 1,1230 ; 1,1223 ; 1,1228 ; 1,1236 . Табличное значение показателя преломления 1,1242. Установите, существует ли значимое различие между выборочным средним и табличным значением показателя преломления.

Решение: Выборочное среднее показателя преломления равно

$$\bar{x} = \frac{1,1225 + 1,1238 + 1,1230 + 1,1223 + 1,1228 + 1,1236}{6} = 1,1230.$$

Стандартное отклонение единичного результата, рассчитанное по формуле (1.3), составляет

$$s = \sqrt{\frac{(5^2 + 8^2 + 7^2 + 2^2 + 6^2) \cdot (10^{-4})^2}{5}} = 6 \cdot 10^{-4}.$$

По формуле (1.11) находим значение коэффициента t

$$t = \frac{|1,1230 - 1,1242| \cdot \sqrt{6}}{6 \cdot 10^{-4}} = 4,90.$$

Из таблицы значений коэффициента Стьюдента $t(P, f) = 4,03$ для $P = 0,99$ (для других значений P этот коэффициент еще меньше), что меньше рассчитанного значения t . Следовательно, средняя величина показателя преломления значимо отличается от табличной величины, что указывает на наличие источника систематических погрешностей.

Пример 1.10. Раствором бромата титровали непредельные углеводороды. Были получены следующие значения бромных чисел: 0,63; 0,66; 0,67; 0,64. Найдите число параллельных проб, необходимых для выполнения анализа, чтобы точность среднего результата составляла $\pm 3,5\%$ (для $P = 0,95$).

Решение. Находим средний результат

$$\bar{x} = \frac{0,63 + 0,66 + 0,67 + 0,64}{4} = 0,65.$$

Рассчитываем стандартное отклонение единичного определения

$$s = \sqrt{\frac{0,02^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,01^2}{3}} = 0,018.$$

По таблице находим значение коэффициента Стьюдента для $P = 0,95$ и $f = 3$, $t(P, f) = 3,18$. Рассчитываем доверительный интервал среднего значения

$$\delta = \pm \frac{3,18 \cdot 0,018}{\sqrt{4}} = \pm 0,029.$$

В относительных единицах разброс результатов в интервале составляет

$$\pm \frac{\delta}{\bar{x}} \cdot 100\% = \pm \frac{0,029}{0,65} \cdot 100\% = \pm 4,5\% (\text{отн.}).$$

Для того, чтобы точность (в относительных единицах) составляла $\pm 3,5\%$, отношение $\pm \frac{\delta}{\bar{x}} \cdot 100\%$ должно равняться $\pm 3,5\%$, т.е.

$$\delta = \pm \frac{0,65 \cdot 3,5}{100} = \pm 0,023.$$

Используем формулу (1.12)

$$t = \frac{0,023 \cdot \sqrt{n}}{0,018} = 1,28 \cdot \sqrt{n}.$$

Делаем подстановки. Если $n = 5$, то $t = 1,28 \cdot \sqrt{5} = 2,86$. По таблице для $P = 0,95$ и $f = 4$ коэффициент Стьюдента составляет 2,78. Рассчитанное значение $t > t(P, f)$, следовательно, число измерений $n = 5$ обеспечивает точность $\pm 3,5\%$ с вероятностью, превышающей 0,95.

ЗАДАЧИ

1.20. Повторные измерения объема раствора, необходимого для реакции с одним и тем же количеством определяемого вещества, дали следующие результаты: 25,34; 25,36; 25,35; 25,40 и 25,37 мл. Найдите выборочное среднее, стандартное отклонение единичного определения, стандартное отклонение среднего результата, интервальное значение определяемой величины ($P = 0,95$).

1.21. При анализе навесок угля были получены следующие результаты (массовые доли серы, %): 3,17; 3,20; 3,14; 3,18; 3,12. Рассчитайте выборочное среднее, стандартное отклонение среднего результата, интервальное значение определяемой величины ($P = 0,95$).

1.22. При гравиметрическом определении кальция были получены следующие результаты (массовые доли CaO , %): 12,86; 12,90; 12,93; 12,84. Вычислите стандартное отклонение единичного определения.

1.23. В серебряной монете при анализе параллельных проб получили следующие значения массовых долей серебра, %: 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 0,95$).

1.24. При определении сурьмы в сплаве объемным методом получили следующие данные, %: 11,95; 12,03; 11,98; 12,04. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 0,95$).

1.25. При определении содержания марганца в почве получили следующие результаты, %: $5,3 \cdot 10^{-2}$; $5,9 \cdot 10^{-2}$; $7,3 \cdot 10^{-2}$; $12,0 \cdot 10^{-2}$;

$6,9 \cdot 10^{-2}$; $4,3 \cdot 10^{-2}$; $3,8 \cdot 10^{-2}$; $6,3 \cdot 10^{-2}$; $10,0 \cdot 10^{-2}$; $4,8 \cdot 10^{-2}$. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 0,95$).

1.26. При анализе почв на содержание цинка в пяти пробах одного образца получили следующие результаты, %: 1) $8,5 \cdot 10^{-3}$; $9,2 \cdot 10^{-3}$; 2) $10,4 \cdot 10^{-3}$; $10,9 \cdot 10^{-3}$; 3) $7,2 \cdot 10^{-3}$; $7,3 \cdot 10^{-3}$; 4) $9,4 \cdot 10^{-3}$; $8,9 \cdot 10^{-3}$; 5) $7,3 \cdot 10^{-3}$; $6,7 \cdot 10^{-3}$. Вычислите стандартное отклонение единичного определения.

1.27. При объемном титровании раствором щелочи реакционной массы, содержащей фенол и ацетон, были получены следующие результаты (в %): 55,27; 56,40; 56,15; 55,80; 57,00; 55,90 (по фенолу) и 33,23; 34,10; 33,80; 34,00; 34,25; 33,50 (по ацетону). Найдите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 0,95$).

1.28. При гравиметрическом определении бария в хлориде бария было найдено следующее содержание элемента в образце (%): 70,82; 70,89; 71,00; 71,02; 70,91; 70,85. Рассчитайте стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 0,95$).

1.29. При анализе топаза получили следующие данные о содержании в нем Al_2O_3 , %: 53,96; 54,15; 54,05; 54,03; 54,32. Установите, является ли последний результат грубой ошибкой ($P = 0,95$).

1.30. При анализе апатита получили следующие данные о содержании в нем P_2O_5 , %: 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42. Установите, является ли последний результат грубой ошибкой ($P = 0,90$).

1.31. При гравиметрическом определении сульфат-иона получили следующие данные о содержании SO_3 , %: 15,51; 15,45; 15,48; 15,53; 16,21. Определите, является ли последний результат грубой ошибкой ($P = 0,95$).

1.32. При исследовании раствора получили следующие значения pH: 5,48; 5,45; 5,30; 5,55. Определите, является ли значение pH = 5,30 грубой ошибкой ($P = 0,90$).

1.33. При гравиметрическом определении никеля в легированной стали были получены следующие результаты (%): 4,06; 4,01; 4,04; 4,07; 4,08. Установите, является ли результат 4,01 % грубой ошибкой ($P = 0,90$).

1.34. При анализе железной руды были получены следующие результаты (% Fe_2O_3): 38,71; 39,80; 38,62; 38,74; 38,98. Установите, является ли результат 39,80 % грубой ошибкой ($P = 0,95$).

1.35. Имеется ли систематическая погрешность в определении платины новым методом, если при анализе стандартного образца платиновой руды, содержащего 85,97 % Pt, были получены следующие

результаты (массовые доли Pt, %) : 85,97 ; 85,71 ; 85,84 ; 85,79 (для $P = 0,95$) ?

1.36. При титровании 0,1285 М стандартного раствора серной кислоты раствором едкого натра получили следующие значения молярной концентрации (моль/л): 0,1274 ; 0,1278 ; 0,1280 ; 0,1275 . Определите, имеется ли систематическая погрешность в определении молярной концентрации раствора серной кислоты (для $P = 0,95$).

1.37. При определении цинка методом амперометрического титрования два студента при титровании одной пробы получили следующие значения содержания Zn, мг: 1) 15,10; 15,05; 14,97; 2) 14,00; 13,50; 13,00 при истинном значении 15,00 мг цинка. Имеется ли систематическая погрешность в полученных результатах (для $P = 0,95$) ?

1.38. Имеется ли систематическая погрешность при определении железа в глине (для $P = 0,95$), если заданное значение массовой доли железа 0,176 % , $\bar{x} = 0,180$ % (при анализе шести проб) и $s^2 = 1,4 \cdot 10^{-4}$?

1.39. Имеется ли систематическая погрешность при определении меди в битуме (для $P = 0,95$), если по данным прецизионного метода массовая доля меди 0,048 % , $\bar{x} = 0,044$ % (при анализе четырех проб) и $s^2 = 8,0 \cdot 10^{-6}$?

1.40. Имеется ли систематическая погрешность при полярографическом определении адреналина в ампульных препаратах (для $P = 0,95$), если прецизионный метод показал результат 0,045 % , $\bar{x} = 0,050\%$ (при анализе шести образцов) и $s^2 = 2,6 \cdot 10^{-5}$?

1.41. При анализе железной руды были получены следующие результаты (массовые доли Fe_2O_3 , %) : 38,76 ; 38,85 ; 38,64 ; 38,72 . Среднее генеральной совокупности ($n = 80$) 38,94. Установите, существует ли значимое различие между выборочным средним и средним генеральной совокупности.

1.42. Содержание активного хлора в хлорной извести составляет, % : 37,11 ; 37,18 ; 37,23 ; 37,15 . Значение среднего генеральной совокупности ($n = 50$) 37,02 . Установите, существует ли значимое различие между выборочным средним и средним генеральной совокупности.

1.43. Содержание азота в аммиачной селитре равно 34,90 % . При анализе этой селитры получили следующие результаты параллельных определений, % : 34,52 ; 34,72 ; 34,68 ; 34,64 . Установите, существует ли значимое различие между выборочным средним и средним генеральной совокупности.

1.44. При определении содержания сульфида сурьмы в различных образцах сурьмяного блеска получили следующие результаты, % : 1) 54,28; 54,52; 54,41; 54,35; 2) 67,59; 67,46; 67,66; 67,45; 3) 84,14; 83,93; 84,11; 83,98. Вычислите стандартное отклонение для единичного изме-

рения и установите, как зависит коэффициент вариации от содержания определяемого компонента.

1.45. Найдите число параллельных проб, необходимое для определения олова в баббите с точностью $\pm 3\%$, если известно, что при анализе двух проб получили содержание олова $9,87\%$ и $10,01\%$ ($P = 0,95$).

1.46. Содержание молибдена в почве по результатам трех параллельных определений составляет, % : $6,8 \cdot 10^{-4}$; $7,0 \cdot 10^{-4}$; $7,2 \cdot 10^{-4}$. Какова точность метода и оправдано ли применение этого метода анализа для достижения точности $\pm 3\%$ ($P = 0,95$) ?

1.47. При определении марганца в стали получили следующие значения массовых долей: $48,35\%$ и $48,00\%$. Определите количество параллельных проб, необходимое для определения марганца с точностью $\pm 1\%$ ($P = 0,95$).

1.48. При определении цинка в почве получили следующие значения массовых долей Zn , % : $8,5 \cdot 10^{-3}$; $10,4 \cdot 10^{-3}$; $7,9 \cdot 10^{-3}$. Найдите количество параллельных проб, необходимое для определения цинка с точностью $\pm 10\%$ ($P = 0,95$).

Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого вещества. В ходе анализа определяемый компонент осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (методы осаждения) или отгоняется в виде какого-либо летучего соединения (методы отгонки). В первом случае выделившийся осадок (осаждаемую форму) отфильтровывают, промывают, высушивают или прокаливают и взвешивают на аналитических весах в виде соединения строго определенного состава (гравиметрическая форма). По массе гравиметрической формы рассчитывают содержание определяемого компонента в исследуемом образце. Во втором случае анализ основан либо на определении массы отогнанного вещества, либо на определении массы остатка. Методы осаждения применяются гораздо чаще методов отгонки.

В гравиметрии используют реакции обмена, замещения, разложения и комплексообразования.

Расчеты в гравиметрическом анализе проводятся на основе закона сохранения массы веществ при химических превращениях.

Расчет величины навески

Величина навески анализируемого вещества не может быть выбрана произвольно. При расчете величины навески следует учитывать чувствительность весов, массовую долю определяемого компонента в исследуемом образце, массы осаждаемой и гравиметрической форм, содержание определяемого компонента в гравиметрической форме.

Пусть гравиметрической форме определяемого компонента M соответствует формула M_nA_m . Тогда количество M в гравиметрической форме (x) можно рассчитать по формуле:

$$x = \frac{n \cdot M(M) \cdot m}{M(M_nA_m)} \text{ г}, \quad (2.1)$$

где $M(M)$ - молярная масса определяемого компонента M ;
 $M(M_nA_m)$ - молярная масса гравиметрической формы M_nA_m ;
 n - стехиометрический коэффициент при определяемом компоненте в гравиметрической форме ;
 m - масса гравиметрической формы .

Навеска анализируемого вещества (a) будет равна

$$a = \frac{x \cdot 100}{\omega} = \frac{n \cdot M(M) \cdot m \cdot 100}{M(M_n A_m) \cdot \omega}, \quad (2.2)$$

где ω - массовая доля определяемого компонента в анализируемом образце.

Если определяемое вещество имеет состав $M_p L_q$, то формула (2.2) приобретает вид:

$$a = \frac{n \cdot M(M_p L_q) \cdot m \cdot 100}{p \cdot M(M_n A_m) \cdot \omega}, \quad (2.3)$$

где $M(M_p A_q)$ - молярная масса определяемого вещества $M_p A_q$; p - стехиометрический коэффициент при определяемом компоненте в определяемом веществе.

Массу гравиметрической формы (m) обычно задают, исходя из погрешности весов и оптимальной массы осаждаемой формы.

Погрешность обычных аналитических весов составляет $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Эта величина не должна превышать 0,1% от минимального количества гравиметрической формы (m), поскольку допустимая относительная погрешность гравиметрического определения составляет 0,1%. Следовательно,

$$m \geq \frac{1 \cdot 10^{-4}}{0,1} \cdot 100 \geq 0,1 \text{ г.}$$

Оптимальная масса осаждаемой формы зависит главным образом от структуры осадка. Она может колебаться в интервале от 0,1 г (для аморфных осадков типа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) до 0,5 г (для тяжелых кристаллических осадков типа $PbSO_4$, $AgCl$ и т.п.).

Эти критерии служат основанием для оценки массы гравиметрической формы.

Если задана масса гравиметрической формы, то для облегчения расчетов результатов анализа целесообразно брать такую навеску образца, чтобы масса гравиметрической формы арифметически равнялась массовой доле определяемого вещества (%).

Пример 2.1. Какую навеску цемента, содержащего около 20 % магнезия, следует взять для анализа, чтобы получить 0,30 г осадка оксихинолята магнезия $Mg(C_9H_6NO)_2$?

Решение. $M(Mg) = 24,31$ г/моль; $M(Mg(C_9H_6NO)_2) = 312,61$ г/моль. Масса гравиметрической формы в условии задачи приведена, следовательно, рассчитываем навеску цемента по формуле (2.3):

$$a = \frac{24,31 \cdot 0,30 \cdot 100}{312,61 \cdot 20} = 0,12 \text{ г.}$$

Пример 2.2. Какую массу Fe_3O_4 следует взять для получения 0,20 г Fe_2O_3 ?

Решение. В данном случае известен состав анализируемого образца. $M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 231,54$ г/моль; $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69$ г/моль. Массу Fe_3O_4 находим из следующего соотношения:

$$a = \frac{2 \cdot 231,54 \cdot 0,20}{3 \cdot 159,69} = 0,19 \text{ г.}$$

Пример 2.3. Какую навеску стали, содержащей около 5 % никеля, следует взять для определения никеля в виде диметилглиоксимата?

Решение. Диметилглиоксимат никеля можно отнести к аморфным осадкам, поэтому проводим расчет, полагая массу осаждаемой формы, равной 0,1 г. Гравиметрическая и осаждаемая формы в данном случае совпадают, поэтому принимаем $m = 0,1$ г.

$M(\text{Ni}) = 58,69$ г/моль; $M(\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2) = 288,91$ г/моль.

Величину навески стали рассчитываем по формуле (2.3):

$$a = \frac{58,69 \cdot 0,1 \cdot 100}{288,91 \cdot 5} = 0,4 \text{ г.}$$

Пример 2.4. Какую навеску вещества, содержащего около 20 % NaCl и 30 % KCl , следует взять для определения хлорида в виде AgCl (масса гравиметрической формы 0,50 г)?

Решение. $M(\text{NaCl}) = 58,44$ г/моль; $M(\text{KCl}) = 74,55$ г/моль; $M(\text{AgCl}) = 143,32$ г/моль.

Количество вещества NaCl и количество вещества KCl в сумме дают количество вещества AgCl :

$$\begin{aligned} \frac{0,20 \cdot a}{58,44} + \frac{0,30 \cdot a}{74,55} &= \frac{0,50}{143,32} \\ 0,0034 \cdot a + 0,0040 \cdot a &= 0,0035, \\ 0,0074 \cdot a &= 0,0035, \\ a &= 0,47 \text{ г.} \end{aligned}$$

Пример 2.5. Вычислите навеску вещества, содержащего магний, чтобы масса полученного дифосфата магния, умноженная на 100, численно равнялась массовой доле оксида магния в исходном веществе.

Решение. $M(\text{MgO}) = 40,30$ г/моль; $M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 222,55$ г/моль. Используем для расчета уравнение (2.3):

$$a = \frac{2 \cdot M(\text{MgO}) \cdot m \cdot 100}{1 \cdot M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot \omega}$$

По условию задачи $100 \cdot m = \omega$, следовательно,

$$a = \frac{2 \cdot 40,30}{222,55} = 0,3622 \text{ г.}$$

ЗАДАЧИ

2.1. Рассчитайте минимальную навеску технического хлорида бария, содержащего 10 % Ва, для определения его в виде BaSO_4 .

2.2. Какую навеску технического сульфата алюминия, содержащего около 4 % алюминия, следует взять для определения алюминия в виде $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$?

2.3. Вычислите навеску сплава, содержащего около 70 % железа, если железо определяется в виде Fe_2O_3 .

2.4. Рассчитайте навеску известняка, содержащего около 4 % Mg, для определения магния в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

2.5. Какова должна быть навеска чугуна, содержащего около 0,1% серы, чтобы после соответствующей обработки определить серу в виде BaSO_4 ?

2.6. Рассчитайте навеску чугуна, содержащего около 2 % кремния, необходимую для анализа на содержание кремния в виде SiO_2 .

2.7. Какую навеску мрамора, содержащего около 10 % примесей, следует взять для определения в нем кальция в виде CaO ?

2.8. Рассчитайте минимальную навеску известняка, содержащего около 80 % CaCO_3 , для анализа на содержание CO_2 .

2.9. Рассчитайте минимальную навеску фосфорита, содержащего около 20% P_2O_5 , необходимую для определения фосфора в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

2.10. Техническая поваренная соль содержит около 5 % примесей. Какую нужно взять навеску для определения в ней хлора в виде AgCl ?

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

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

2.13. Какую навеску $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ надо взять, чтобы получить 0,093 г сухого осадка оксихинолята алюминия $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$?

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

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

2.16. Какую навеску вещества, содержащего 4 % фосфора, следует взять, чтобы в результате анализа получилось 0,1662 г дифосфата магния?

2.17. Какую навеску бронзы, содержащей около 0,8 % свинца, следует взять, чтобы при определении его в результате анализа получить 0,1595 г сульфата свинца?

2.18. Технический хлорид бария содержит около 97 % $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Какую навеску следует взять для получения 0,30 г осадка BaSO_4 ?

2.19. Какие навески сплава, содержащего около 65% Pb и 15% Sn, потребуются для определения этих элементов, если свинец определяют в виде PbSO_4 (масса осадка 0,50 г), а олово в виде SnO_2 (масса осадка 0,20 г) ?

2.20. Рассчитайте навеску вещества, содержащего около 1% K_2SO_4 и 3 % KCl , необходимую для получения 0,20 г осадка KClO_4 .

2.21. Какую навеску смеси, состоящей из 30 % Na_2SO_4 и 70 % K_2SO_4 , следует взять для анализа на содержание сульфат-иона, чтобы масса прокаленного осадка BaSO_4 была не более 0,20 г ?

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

2.23. Вычислите навеску вещества, содержащего серу, чтобы после необходимой обработки и осаждения хлоридом бария масса полученного сульфата бария численно равнялась массовой доле серы в исследуемом веществе.

2.24. Вычислите навеску вещества, содержащего алюминий, чтобы масса полученного оксида алюминия, умноженная на 100, численно равнялась массовой доле алюминия в исходном веществе.

2.25. Вычислите навеску вещества, содержащего железо, чтобы масса полученного оксида железа(III), умноженная на 50, численно равнялась массовой доле железа в исходном веществе.

2.26. Вычислите навеску вещества, содержащего хром, чтобы масса полученного оксида хрома(III), умноженная на 200, численно равнялась массовой доле хрома в исходном веществе.

Расчет количества осадителя

В гравиметрическом анализе осаждение считается практически полным, если масса вещества, остающегося в растворе, не превышает погрешности взвешивания, т.е. $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Расчет эквивалентного количества реагента, необходимого для осаждения определяемого иона, основан на стехиометрических соотношениях реагирующих веществ в соответствии с уравнением реакции. Для того, чтобы осаждение было

практически полным и во избежание потерь осадка при последующем промывании, обычно вводят некоторый избыток осадителя, определяемый растворимостью осадка и зависящий от объема раствора.

Допустим, что реакция осаждения ионов M^{m+} анионами осадителя A^{n-} протекает по уравнению



Расчет эквивалентного количества осадителя проводится по этому уравнению с учетом стехиометрических коэффициентов.

Для вычисления избытка реагента, необходимого для достижения практически полного осаждения, будем считать, что осаждение проводится в объеме V мл и масса M_nA_m по окончании реакции не превышает $1 \cdot 10^{-4}$ г.

Концентрация иона M^{m+} в этом растворе (моль/л):

$$[M^{m+}] \leq \frac{n \cdot 1 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{M(M_nA_m) \cdot V} \leq \frac{0,1 \cdot n}{M(M_nA_m) \cdot V} \text{ моль/л}, \quad (2.5)$$

где $M(M_nA_m)$ - молярная масса осадка M_nA_m ;

n - стехиометрический коэффициент.

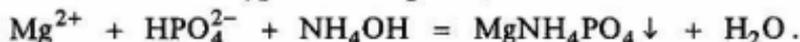
Зная величину произведения растворимости осадка ($IP_{M_nA_m}$), вычисляют концентрацию осадителя ($[A^{n-}]$), которую необходимо иметь в избытке для практически полного осаждения M_nA_m :

$$[A^{n-}] \geq \sqrt[n]{\frac{IP_{M_nA_m}}{[M^{m+}]^n}} \text{ моль/л}. \quad (2.6)$$

Общее количество реагента равно сумме эквивалентного количества, вычисляемого по уравнению реакции (2.4), и избытка его $[A^{n-}]$, рассчитываемого по уравнению (2.6).

Пример 2.6. Какой объем 0,5 М раствора Na_2HPO_4 потребуется для осаждения магния в виде $MgNH_4PO_4$ из 0,50 г сплава, содержащего 90 % магния, при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ?

Решение. Запишем уравнение реакции



Эквивалентное количество реактива рассчитаем по формуле:

$$m = \frac{M(Na_2HPO_4) \cdot a \cdot \omega}{M(Mg) \cdot 100},$$

где $M(Na_2HPO_4) = 141,96$ г/моль; $M(Mg) = 24,31$ г/моль; $a=0,50$ г;
 $\omega = 90\%$;

$$m = \frac{141,96 \cdot 0,50 \cdot 90}{24,31 \cdot 100} = 2,63 \text{ г}$$

Вычислим объем 0,5 М раствора Na_2HPO_4 :

$$V = \frac{2,63 \cdot 1000}{0,5 \cdot 141,96} = 37,0 \text{ мл.}$$

Пример 2.7. Какой объем 2 %-ного раствора оксалата аммония следует взять, чтобы в 300 мл фильтрата при осаждении оксалата кальция оставалось не более 0,00001 г кальция?

Решение. $M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ г/моль}$; $M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 124,09 \text{ г/моль}$;
 $\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$.

Концентрация иона Ca^{2+} не должна превышать следующую величину:

$$[\text{Ca}^{2+}] \leq \frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 1000}{40,08 \cdot 300} \leq 8,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Вычислим избыток $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, который необходимо ввести, чтобы обеспечить найденную концентрацию Ca^{2+} :

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \geq \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{8,3 \cdot 10^{-7}} \geq 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Объем 2 %-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно рассчитать следующим образом:

$$V \geq \frac{2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 124,09 \cdot 300 \cdot 100}{1000 \cdot 2} \geq 5,2 \text{ мл.}$$

Пример 2.8. Какое максимальное количество воды можно использовать для промывания осадка сульфата бария массой 1 г?

Решение: Погрешность гравиметрического определения не должна превышать 0,1 %, следовательно, в нашем случае потеря осадка должна быть не более $1 \cdot 10^{-3}$ г или

$$\frac{1 \cdot 10^{-3}}{M(\text{BaSO}_4)} \leq \frac{1 \cdot 10^{-3}}{233,39} \leq 4 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

Растворимость сульфата бария в воде (s) рассчитываем, принимая коэффициенты активности равными единице

$$s = \sqrt{\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Объем воды должен составлять

$$V \leq \frac{4 \cdot 10^{-6}}{1,05 \cdot 10^{-5}} \leq 0,4 \text{ л.}$$

ЗАДАЧИ

2.27. Какой объем 4 %-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ требуется взять для осаждения кальция из раствора хлорида кальция, в котором содержится около 0,05 г ионов кальция?

2.28. Сколько мл 0,1 М раствора BaCl_2 требуется для осаждения серы в виде BaSO_4 из навески FeS_2 массой 0,5 г ?

2.29. Сколько мл хлороводородной кислоты ($\rho = 1,19$) требуется для растворения 10,00 г известняка, содержащего 95,5 % CaCO_3 и 4,5 % индифферентных примесей?

2.30. Сколько мл 1,0 М раствора H_2SO_4 потребуется для растворения 3,0 г смеси, содержащей 90 % MgCO_3 и индифферентные примеси?

2.31. Какой объем 2 %-ного раствора аммиака потребуется для осаждения железа из 0,2 г руды, содержащей 20 % Fe_2O_3 ?

2.32. Какой объем 5 %-ного раствора аммиака потребуется для осаждения полуторных оксидов из навески силикатной породы массой 1,5 г, содержащей около 14 % Al_2O_3 и 6 % Fe_2O_3 ?

2.33. Какой объем 3,5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ потребуется для осаждения оксалата кальция из навески апатита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ массой 0,15 г ?

2.34. Сколько миллилитров 0,1 М раствора BaCl_2 потребуется для осаждения серы в виде BaSO_4 из 2,0 г каменного угля, содержащего около 4 % S ?

2.35. Сколько миллилитров хлороводородной кислоты ($\rho = 1,17$) потребуется для осаждения серебра в виде AgCl из 2,0 г сплава, содержащего 22 % Ag ?

2.36. Какой объем 0,1 М раствора AgNO_3 потребуется для осаждения хлора из 1,0 г смеси, содержащей равные массовые количества $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaCl ?

2.37. Сколько миллилитров 5 %-ного раствора оксихинолина $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ ($\rho = 1,07$) потребуется для осаждения магния из 20 мл раствора, полученного при растворении 5 г доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ в 200 мл хлороводородной кислоты?

2.38. Какой объем 20 %-ного раствора MgCl_2 ($\rho = 1,17$) потребуется для осаждения фосфора в виде MgNH_4PO_4 из 5,0 г фосфорита, содержащего около 25 % P_2O_5 ?

2.39. Навеску сплава, содержащего около 3 % никеля, массой 5,0 г, растворили в мерной колбе емкостью 200 мл. Сколько миллилитров 1%-ного раствора диметилглиоксима $C_4H_8N_2O_2$ ($\rho = 0,93$) потребуется для осаждения диметилглиоксимата никеля из 20 мл полученного раствора?

2.40. Для определения серы навеску руды массой 2,0 г, содержащей около 20 % серы, сплавляли с Na_2O_2 . Плав растворили в 200 мл воды. Сколько миллилитров 0,25 М раствора $BaCl_2$ потребуется для осаждения серы в виде $BaSO_4$ из 20 мл полученного раствора?

2.41. Какой объем H_2SO_4 ($\rho = 1,24$) потребуется для превращения 0,35 г CaO в $CaSO_4$?

2.42. Сколько миллилитров 0,1 М раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ необходимо для осаждения кальция и стронция из 200 мл раствора, содержащего в 1 л 0,555 г $CaCl_2$ и 0,317 г $SrCl_2$?

2.43. Для контрольного анализа сплава Декарда, содержащего по массе 50 % Cu , 45 % Al и 5% Zn , взята навеска массой 0,50 г. Сколько миллилитров раствора аммиака с массовой долей 3% и раствора гидрофосфата натрия с массовой долей 1% потребуется для осаждения цинка в виде $ZnNH_4PO_4$? Плотность растворов принять равной 1,0 г/мл.

2.44. Какой объем 10,56 %-ного раствора серной кислоты надо прибавить к 200 мл раствора соли бария, чтобы в нем могло остаться не более 0,00001 г сульфата бария?

2.45. Сколько мл 5 %-ного раствора хлорида бария надо взять, чтобы при осаждении сульфата бария из 150 мл раствора потеря за счет растворимости не превышала 0,00001 г серы?

2.46. Сколько мл 4 %-ного раствора оксалата аммония надо взять, чтобы в 400 мл фильтрата при осаждении оксалата кальция оставалось не более 0,00001 г оксида кальция?

2.47. Сколько мл 5 %-ного раствора нитрата аммония следует взять, чтобы в 500 мл фильтрата при осаждении $MgNH_4PO_4$ потеря осадка за счет растворимости в пересчете на оксид магния составляла не более 0,0002 г?

2.48. Какой избыток 7,7 %-ного раствора серной кислоты необходим для практически полного осаждения сульфата стронция из 250 мл раствора?

2.49. Какова должна быть концентрация раствора нитрата аммония в промывной жидкости для промывания осадка $MgNH_4PO_4$, чтобы потеря вследствие растворимости составляла не более 0,00001 г MgO в 200 мл?

2.50. Какой общий объем 3 %-ного раствора оксалата аммония надо взять для осаждения оксалата кальция из навески карбоната

кальция, равной 0,3745 г, чтобы в 300 мл фильтрата оставалось не более 0,00001 г кальция?

2.51. Сколько граммов сульфата аммония нужно прибавить к 250 мл воды, чтобы при промывании осадка сульфата бария потеря за счет растворимости не превышала 0,001 мг?

† 2.52. Сколько граммов хромата калия нужно прибавить к 300 мл воды, чтобы при промывании осадка хромата бария в фильтрат перешло не более 0,003 мг этой соли?

2.53. Сколько миллилитров воды потребуется при промывании 0,5г осадка $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, чтобы потери за счет растворимости не превышали 0,05 %?

† 2.54. Какой объем диметилглиоксима ($C_4H_8N_2O_2$) с массовой долей 1 % следует добавить для осаждения никеля к раствору, содержащему 100 мг $NiCl_2$, полагая, что для количественного выделения катиона необходим 5 %-ный избыток реагента?

2.55. Какой объем 4 %-ного раствора 8-оксихинолина (C_9H_7NO) следует добавить для осаждения Al^{3+} к раствору, содержащему 80 мг $Al_2(SO_4)_3$, полагая, что для количественного выделения катиона необходим 10,0 %-ный избыток реагента? (Молярное соотношение реагента и Al^{3+} в осадке равно 3 : 1).

Вычисление массовой доли определяемого вещества

Расчет массовой доли компонента в исследуемом образце по данным гравиметрического анализа основан на точном знании состава гравиметрической формы.

Для расчета массовой доли определяемого компонента M используется формула, полученная в результате преобразования соотношения (2.2):

$$\omega_M = \frac{x \cdot 100}{a} = \frac{n \cdot M(M) \cdot m \cdot 100}{M(M_n A_m) \cdot a} \% \quad (2.7)$$

Если требуется найти содержание (в массовых долях) какого-либо соединения элемента в образце, например, $M_p L_q$, то для расчета следует преобразовать соотношение (2.3):

$$\omega_{M_p L_q} = \frac{n \cdot M(M_p L_q) \cdot m \cdot 100}{p \cdot M(M_n A_m) \cdot a} \% \quad (2.8)$$

В некоторых случаях (если массовая доля определяемого компонента велика) проводят анализ не всей навески, а только некоторой ее части (аликвоты). Для этого после растворения навески переносят раствор в мерную колбу и разбавляют водой до объема V мл, затем берут

для анализа пипеткой определенную часть раствора (v мл). Расчет проводится аналогично с учетом того, что масса навески будет равна

$$\frac{a \cdot v}{V} \text{ г:}$$

$$\omega_M = \frac{n \cdot M(M) \cdot m \cdot 100 \cdot V}{M(M_n A_m) \cdot a \cdot v} \% . \quad (2.9)$$

Пример 2.9. Вычислите массовую долю Co в сплаве, если из образца массой $0,2100$ г после осаждения кобальта α -нитрозо- β -нафтолом получили прокаленный осадок Co_3O_4 массой $0,1012$ г.

Решение. $M(\text{Co}) = 58,93$ г/моль; $M(\text{Co}_3\text{O}_4) = 240,80$ г/моль. По формуле (2.7) находим % кобальта в сплаве

$$\omega_{\text{Co}} = \frac{3 \cdot 58,93 \cdot 0,1012 \cdot 100}{240,80 \cdot 0,2100} = 35,38 \% .$$

Пример 2.10. Навеску образца, содержащего MgO , массой $5,2160$ г растворили в колбе емкостью $250,0$ мл. Оксид магния определялся из $50,00$ мл этого раствора и в результате анализа было получено $0,1218$ г дифосфата магния. Рассчитайте массовую долю MgO в образце.

Решение. Расчет проводится по формуле (2.9) с учетом того, что для анализа взята не вся навеска, а лишь часть ее. $M(\text{MgO}) = 40,30$ г/моль; $M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 222,55$ г/моль.

$$\omega_{\text{MgO}} = \frac{2 \cdot 40,30 \cdot 0,1218 \cdot 100 \cdot 250,0}{222,55 \cdot 5,2160 \cdot 50,00} = 4,23 \% .$$

Пример 2.11. Из навески силиката массой $1,5000$ г получили смесь NaCl и KCl общей массой $0,1322$ г. Из данной смеси осадили $0,1022$ г KClO_4 . Вычислите массовые доли Na_2O и K_2O в силикате.

Решение. $M(\text{NaCl}) = 58,44$ г/моль; $M(\text{KCl}) = 74,55$ г/моль; $M(\text{KClO}_4) = 138,55$ г/моль; $M(\text{Na}_2\text{O}) = 61,98$ г/моль; $M(\text{K}_2\text{O}) = 94,20$ г/моль. Найдем массу KCl в смеси осадков NaCl и KCl из соотношения:

$$m_{\text{KCl}} = \frac{M(\text{KCl}) \cdot m_{\text{KClO}_4}}{M(\text{KClO}_4)} = \frac{74,55 \cdot 0,1022}{138,55} = 0,05499 \text{ г} .$$

Массу NaCl находим по разности между общей массой смеси и массой KCl :

$$m_{\text{NaCl}} = 0,1322 - 0,05499 = 0,07721 \text{ г} .$$

Для вычисления массовых долей Na_2O и K_2O в силикате используем формулу (2.8):

$$\omega_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{61,98 \cdot 0,07721 \cdot 100}{2 \cdot 58,44 \cdot 1,5000} = 2,73 \%,$$

$$\omega_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{94,20 \cdot 0,05499 \cdot 100}{2 \cdot 74,55 \cdot 1,5000} = 2,32 \%.$$

Пример 2.12. Навеску люминофора, состоящего из ZnS и CdS , массой 2,026 г растворили в колбе емкостью 100,0 мл. Из пробы 20,08 мл получили 0,6227 г смеси $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислите массовые доли ZnS и CdS в люминофоре.

Решение. $M(\text{ZnS}) = 97,46$ г/моль; $M(\text{CdS}) = 144,48$ г/моль;
 $M(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 304,72$ г/моль; $M(\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 398,78$ г/моль.

Пусть x г - масса ZnS , y г - масса CdS в навеске люминофора;
 $\frac{M(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot x}{2 \cdot M(\text{ZnS})}$ г - масса $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\frac{M(\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot y}{2 \cdot M(\text{CdS})}$ г - масса $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$

в гравиметрической форме.

Тогда

$$\begin{aligned} x + y &= 2,026, \\ \frac{304,72 \cdot x}{2 \cdot 97,46} + \frac{398,78 \cdot y}{2 \cdot 144,48} &= \frac{0,6227 \cdot 100}{20,08}. \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} x + y &= 2,026, \\ 1,563x + 1,380y &= 3,101. \end{aligned}$$

Отсюда $x = 1,67$ г ZnS , $y = 2,026 - 1,67 = 0,356$ г CdS .

Массовые доли компонентов:

$$\omega_{\text{ZnS}} = \frac{1,67 \cdot 100}{2,026} = 82,43 \%,$$

$$\omega_{\text{CdS}} = \frac{0,356 \cdot 100}{2,026} = 17,57 \%.$$

ЗАДАЧИ

2.56. Из навески технического сульфида натрия массой 0,3000 г после окисления сульфида до сульфата получили 0,8250 г BaSO_4 . Рассчитайте массовые доли серы и сульфида натрия и сравните их с теоретическим содержанием.

2.57. При анализе технических алюмокалиевых квасцов навеску массой 2,6710 г растворили в 200 мл воды и осадили сульфат бария из

20 мл полученного раствора. Какова массовая доля алюминия в препарате, если масса прокаленного осадка BaSO_4 0,2680 г ?

2.58. Навеску технического хлорида натрия массой 0,2120 г растворили в 200 мл воды и из 20 мл полученного раствора осадили $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, масса которого оказалась равной 0,5578 г. Какова массовая доля натрия в исследуемом продукте в пересчете на Na_2O ?

2.59. Из навески цемента массой 1,5000 г получили прокаленный осадок $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ массой 0,2105 г. Какова массовая доля MgO в цементе?

2.60. Из навески карналлита массой 0,5000 г после растворения, осаждения K_2PtCl_6 и восстановления платины получили 0,1308 г Pt. Вычислите массовую долю KCl в карналлите. Пересчитайте на K_2O .

2.61. Каковы массовые доли Pb, Zn и Sn в бронзе, если из навески образца массой 1,0000 г получили 0,0430 г PbSO_4 , 0,1553 г $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и 0,0632 г SnO_2 ?

2.62. Из навески специальной стали массой 1,2000 г выделили фосфор в виде $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ и после соответствующей обработки получили 0,4450 г гравиметрической формы PbMoO_4 . Для определения никеля из этой же навески стали осадили диметилглиоксимат $\text{NiC}_3\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ массой 0,1812 г. Вычислите массовые доли P и Ni в стали.

2.63. Из навески стали массой 1,0000 г получили осадок SiO_2 и WO_3 общей массой 0,1021 г. После обработки осадка HF и удаления SiO_2 масса остатка WO_3 стала равной 0,0712 г. Вычислите массовые доли Si и W в стали.

2.64. Из 2,7000 г сплава получили 0,2004 г Al_2O_3 и 0,0518 г SiO_2 . Каковы массовые доли Al и Si в сплаве?

2.65. Из навески алюминиевого сплава массой 5,0000 г получили 0,5022 г $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$, 0,1255 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и 0,0560 г SnO_2 . Рассчитайте массовые доли Zn, Mg и Sn в сплаве.

2.66. Рассчитайте массовую долю MgO в исследуемом образце после прокаливания, если до прокаливания навеска состояла из 36,00 % MgCO_3 , 51,00 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 10,00 % H_2O и 3,00 % SiO_2 .

2.67. Из навески силиката массой 0,8000 г получили осадок оксидов ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) массой 0,2566 г. Какова массовая доля Al_2O_3 в силикате, если дополнительный анализ показал, что образец содержит 0,61 % Fe и 0,42 % Ti ?

2.68. Из навески известняка массой 5,0000 г получили 0,1080 г Fe_2O_3 и 0,2660 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Фильтрат, полученный после осаждения MgNH_4PO_4 , разбавили до 200 мл и из 20 мл раствора осадили CaC_2O_4 . Оксалат кальция превратили в CaSO_4 массой 0,6105 г. Вычислите массовые доли FeO, MgO и CaO в известняке.

2.69. Из навески технического сульфата цинка массой 1,1350 г получили 0,5298 г $Zn_2P_2O_7$ и 0,9052 г $BaSO_4$. Вычислите массовые доли основного компонента $ZnSO_4$ и примеси K_2SO_4 в техническом продукте.

2.70. Из навески х.ч. $NaCl$ и KCl общей массой 0,1225 г получили осадок $AgCl$ массой 0,2850 г. Вычислите массовые доли $NaCl$ и KCl в смеси.

2.71. Из навески силикатной породы массой 1,0000 г получили смесь солей $NaCl$ и KCl общей массой 0,1015 г. Из этой смеси получили осадок K_2PtCl_6 массой 0,2040 г. Вычислите массовые доли Na_2O и K_2O в силикате.

2.72. Смесь х.ч. $AgCl$ и $AgBr$ содержит 65,85 % Ag . Вычислите массовые доли Br и $AgBr$ в смеси.

2.73. Из навески смеси х.ч. $NaCl$ и NaI массой 0,4500 г получили осадок, содержащий $AgCl$ и AgI , общей массой 0,9785 г. Вычислите массовые доли I и NaI в исходной смеси.

2.74. Из навески смеси х.ч. Na_2SO_4 и K_2SO_4 массой 0,7500 г получили осадок $BaSO_4$ массой 1,1200 г. Вычислите массовые доли Na_2SO_4 и K_2SO_4 в исходной смеси.

2.75. Из навески смеси х.ч. CaO и BaO массой 0,5000 г получили осадок $CaSO_4$ и $BaSO_4$ общей массой 0,9151 г. Найдите массовые доли Ca , Ba и CaO в исходной смеси.

2.76. Из навески образца цинковой руды массой 0,5000 г получили осадок $Zn_2P_2O_7$ и $Cd_2P_2O_7$ общей массой 0,7532 г. Из этой смеси выделили сульфид цинка и прокалили его до ZnO , масса которого оказалась равной 0,3942 г. Вычислите массовые доли Zn и Cd в руде.

2.77. Навеску смеси х.ч. Fe_2O_3 и Al_2O_3 массой 0,7000 г восстановили в токе водорода. Конечный продукт, содержащий Fe и Al_2O_3 , имеет общую массу 0,6350 г. Вычислите массовые доли Fe_2O_3 и Al_2O_3 в исходной смеси.

2.78. Вычислите массовую долю полуторных оксидов (R_2O_3) в силикате, если навеска его 0,5692 г. Фильтрат после отделения кремниевой кислоты разбавлен в мерной колбе до 250 мл. При осаждении гидроксидов из 150 мл этого раствора получено 0,0688 г полуторных оксидов.

2.79. Вычислите массовую долю оксида кальция в силикате, если навеска его 0,5692 г. Фильтрат после отделения кремниевой кислоты и полуторных оксидов ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$) доведен в мерной колбе до 250 мл. После осаждения кальция оксалатом из 150 мл этого раствора было получено 0,0725 г оксида кальция.

2.80. Из навески железной руды массой 1,586 г для определения содержания в ней фосфора в результате соответствующей обработки был получен осадок $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, масса которого после высу-

плавания составила 0,4386 г. Для проверки этот осадок был прокален, масса образовавшегося продукта $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ оказалась равной 0,4173 г. Какова массовая доля фосфора в руде?

2.81. При анализе 0,4620 г пирита (FeS_2) было получено 1,774 г $BaSO_4$. При параллельном анализе второй навески того же пирита массой 0,4224 г было получено 1,617 г $BaSO_4$. Какова средняя массовая доля серы в пирите?

2.82. Для определения растворимого (свободного) диоксида кремния в горной породе была сделана щелочная вытяжка породы и в этой вытяжке нашли 1,22 % SiO_2 и, кроме того, 0,81 % Al_2O_3 . Учитывая, что вместе со свободным SiO_2 в вытяжку перешел и SiO_2 из каолина ($2SiO_2 \cdot Al_2O_3$), рассчитайте массовую долю свободного SiO_2 в анализируемой породе.

2.83. При анализе медной руды, содержащей самородную медь и куприт (Cu_2O), поступили следующим образом. Пробу руды массой 94,00 г измельчили и просеяли через сито, причем 84,77 г прошло через сито, а 9,23 г осталось на нем. При анализе оказалось, что остаток на сите содержит 93,20 % меди, а порошок, прошедший через сито, содержит 20,38 % меди. Найдите массовую долю меди в руде.

2.84. Образец стали массой 1,05 г расплавили в атмосфере кислорода, а окислившийся до диоксида углерод струей кислорода перенесли во взвешенную поглотительную трубку. Масса поглотительной трубки увеличилась вследствие абсорбции диоксида углерода на 0,040 г. Рассчитайте массовую долю углерода в стали.

2.85. Фосфат-ион, входивший в состав образца удобрения массой 1,000 г, осадил в виде $MgNH_4PO_4$. Прокаливанием при $900^\circ C$ его перевели в $Mg_2P_2O_7$, масса которого составила 0,2550 г. Рассчитайте массовую долю фосфора в удобрении.

2.86. Органический инсектицид окислили кислородом, чтобы получить растворимый в воде хлорид. Затем хлорид-ион осадил в виде хлорида серебра. При этом из 0,5000 г инсектицида получилось 0,7715 г $AgCl$. Рассчитайте массовую долю хлора в инсектициде.

2.87. Гафний часто сопутствует цирконию в сплавах. Цирконий, содержащийся в 0,2000 г сплава, осадил миндальной кислотой, осадок прокалили и перевели в оксид. Масса осадка, состоящего из ZrO_2 и HfO_2 , равна 0,1380 г. При спектральном анализе этого осадка было установлено, что отношение масс HfO_2/ZrO_2 равно 0,023. Рассчитайте массовые доли Hf и Zr в сплаве.

2.88. Навеска пробы смеси K_2CO_3 и $KHCO_3$ массой 1,0000 г после прокаливания дает 0,4000 г диоксида углерода. Каковы массовые доли обоих соединений в смеси?

2.89. Пробу глины массой 0,5000 г анализировали на содержание натрия и калия путем осаждения этих элементов в виде хлоридов. Об-

щая масса хлоридов натрия и калия составила 0,0361 г. Затем осадок растворили и осадили калий в виде K_2PtCl_6 , масса осадка оказалась равной 0,0356 г. Найдите массовые доли натрия и калия в глине в пересчете на Na_2O и K_2O .

2.90. Пробу сплава массой 0,2000 г, содержащую только серебро и свинец, растворили в азотной кислоте. При обработке полученного раствора холодной хлороводородной кислотой был получен осадок смеси хлоридов ($AgCl + PbCl_2$) массой 0,2466 г. При обработке этого осадка горячей водой $PbCl_2$ растворился полностью, а масса оставшегося $AgCl$ оказалась равной 0,2067 г. Рассчитайте массовую долю серебра в сплаве и массу $PbCl_2$, которая не осадилась при добавлении холодной хлороводородной кислоты.

2.91. Скру, содержащуюся в трех таблетках сахарина ($C_7H_5NO_3S$) общей массой 0,1180 г, сначала окислили, а затем осадили в виде $BaSO_4$. Рассчитайте массовую долю сахарина в одной таблетке, если получено 0,1500 г $BaSO_4$.

2.92. Для разрушения органических веществ, содержащихся в 5,140 г образца присыпки для ног, его обработали смесью хлорной и азотной кислот; высвободившийся цинк осадили в виде $ZnNH_4PO_4$. После прокаливания отфильтрованного осадка получили 0,3170 г $Zn_2P_2O_7$. Рассчитайте массовую долю ундецилената цинка $Zn(C_{11}H_{19}O_2)_2$ в пробе.

2.93. Хлоромиттин, входящий в состав глазной мази, представляет собой антибиотик, состав которого выражается формулой $C_{11}H_{12}O_3N_2Cl_2$. Для разрушения органического вещества и освобождения хлорида в запаянной ампуле нагрели 1,030 г мази с металлическим натрием. После растворения прокаленной смеси в воде обуглившийся осадок отфильтровали. Хлорид осадили с помощью $AgNO_3$, получили 0,0129 г $AgCl$. Рассчитайте массовую долю хлоромиттина в пробе.

2.94. Двадцать таблеток лекарственного препарата, содержащего железо, общей массой 21,3 г размельчили и тщательно перемешали до получения однородной массы. Затем 3,13 г порошка растворили в HNO_3 ; раствор нагрели для окисления железа(II) до железа(III) и добавили раствор аммиака для осаждения $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. После прокаливания масса Fe_2O_3 оказалась равной 0,334 г. Сколько миллиграммов $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ содержалось в среднем в каждой таблетке?

2.95. Растворили 1,340 г пробы, содержащей KCl , KI и инертный материал, и обработали раствор избытком $AgNO_3$. После фильтрования, промывания и высушивания суммарная масса осадка $AgCl$ и AgI составила 1,047 г. Осадок нагрели в токе Cl_2 для количественного перевода AgI в $AgCl$. Масса осадка оказалась равной 0,8430 г. Рассчитайте массовые доли KCl и KI в пробе.

2.96. К 50 мл водного раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавили избыток $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$. Осадок BaCrO_4 и PbCrO_4 отфильтровали, промыли и высушили; масса его оказалась равной 0,3696 г. При обработке других 50 мл того же раствора разбавленной серной кислотой получили осадок BaSO_4 и PbSO_4 общей массой 0,3445 г. Рассчитайте концентрацию в мг/мл нитрата бария и нитрата свинца в исходном растворе.

Вычисление аналитических множителей

При серийных анализах для ускорения расчетов часто используют так называемый аналитический множитель, гравиметрический фактор или фактор пересчета (F). Эта величина входит в качестве постоянного множителя в уравнения (2.7) и (2.8)

$$F = \frac{n \cdot M(M)}{M(M_n A_m)} \quad (2.10)$$

или

$$F = \frac{n \cdot M(M_p L_q)}{p \cdot M(M_n A_m)} \quad (2.11)$$

Таким образом, для однотипных расчетов уравнения (2.7) и (2.8) можно преобразовать:

$$\omega = \frac{F \cdot m \cdot 100}{a} \% \quad (2.12)$$

В некоторых случаях соединения в числителе и знаменателе в формулах (2.10) и (2.11) не связаны через общий элемент. Так бывает при определениях косвенными методами. Однако, зная стехиометрические соотношения между соединениями, можно найти гравиметрический фактор.

Пример 2.13. Вычислите фактор пересчета при определении мышьяка по схеме: $\text{As} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$.

Решение. Находим стехиометрические соотношения между соединениями, входящими в схему $2\text{As} = \text{As}_2\text{S}_3 = 3\text{SO}_4^{2-} = 3\text{BaSO}_4$,

$$F = \frac{2 \cdot M(\text{As})}{3 \cdot M(\text{BaSO}_4)} = \frac{2 \cdot 74,92}{3 \cdot 233,39} = 0,2140$$

ЗАДАЧИ

2.97. Вычислите аналитический множитель при определении серы в виде сульфата бария.

2.98. Вычислите аналитический множитель при определении карбоната кальция в виде оксида кальция.

2.99. Вычислите аналитический множитель при определении оксида магния в виде дифосфата магния.

2.100. Вычислите аналитический множитель при определении карбоната магния в виде дифосфата магния.

2.101. Вычислите гравиметрический фактор при определении фосфора в виде дифосфата магния.

2.102. Вычислите гравиметрический фактор при определении соли Мора в виде оксида железа(III).

2.103. Вычислите гравиметрический фактор при определении фосфора в виде $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$.

2.104. Вычислите фактор пересчета при определении H_3PO_4 в виде $Mg_2P_2O_7$.

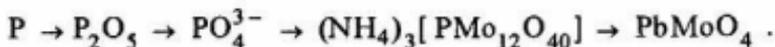
2.105. Вычислите фактор пересчета при определении N в виде $(NH_4)_2PtCl_6$.

2.106. Вычислите фактор пересчета при определении CuO в виде CuSCN.

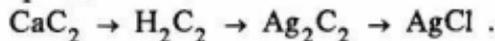
2.107. Вычислите фактор пересчета при определении MoO_3 в виде $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$.

2.108. Вычислите фактор пересчета для определения NH_3 по хлорплатинатному методу, при котором гравиметрической формой является металлическая платина ($NH_3 \rightarrow (NH_4)_2PtCl_6 \rightarrow Pt$).

2.109. Вычислите фактор пересчета, если при определении фосфора анализ выполняли по схеме:

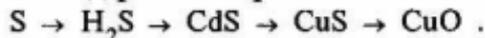


2.110. Анализ карбида кальция выполняли по схеме:



Вычислите фактор пересчета для определения CaC_2 .

2.111. Определение содержания серы выполняют по схеме:

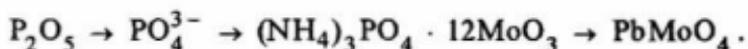


Вычислите фактор пересчета для определения S по CuO.

2.112. Вычислите фактор пересчета для определения HF, если анализ выполняли по схеме: $HF \rightarrow CaF_2 \rightarrow CaSO_4$.

2.113. Для определения сульфат-иона в растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ осадил $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и после прокаливания осадка получили гравиметрическую форму Fe_2O_3 . Вычислите фактор пересчета.

2.114. Вычислите фактор пересчета для определения P_2O_5 , если анализ выполняли по схеме:



Пересчет на сухое вещество

При анализе руд, силикатов, различных технических материалов, содержащих внешней или гигроскопическую влагу, часто делают пересчет результатов анализа на сухое вещество.

Сухим (или абсолютно сухим) веществом называют сумму всех составных частей пробы без внешней и гигроскопической влаги. Оно может быть получено высушиванием при $105 - 110^\circ\text{C}$. Пересчет результата анализа на сухое вещество заключается в том, что массовую долю определяемого компонента (ω_M) рассчитывают не по отношению к массе всей пробы, а по отношению к массе сухого вещества этой пробы:

$$\omega_M = \frac{\omega'_M \cdot 100}{100 - \omega_{\text{H}_2\text{O}}} \% , \quad (2.13)$$

где ω'_M - массовая доля определяемого компонента во влажном образце, $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ - массовая доля воды.

Пример 2.14. При анализе известняка получены следующие значения массовых долей компонентов: 64,77 % CaO , 25,10 % SiO_2 , 10,13 % воды. Рассчитайте массовые доли CaO и SiO_2 в абсолютно сухом образце.

Решение. Находим массовые доли CaO и SiO_2 по формуле (2.13):

$$\omega_{\text{CaO}} = \frac{64,77 \cdot 100}{100 - 10,13} = 72,07 \% ,$$

$$\omega_{\text{SiO}_2} = \frac{25,10 \cdot 100}{100 - 10,13} = 27,93 \% .$$

ЗАДАЧИ

2.115. Из навески фосфорита массой 0,2350 г получили 0,2711 г CaSO_4 и 0,1693 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислите массовые доли CaO и P_2O_5 в фосфорите. Пересчитайте результаты анализа на абсолютно сухое вещество, если фосфорит содержит 5,42 % влаги.

2.116. Навеску каменного угля массой 1,0000 г высушили до постоянной массы 0,9678 г. Из этой навески после соответствующей обработки получили 0,2531 г BaSO_4 . Вычислите массовую долю воды в образце и массовые доли серы во влажном и абсолютно сухом образце.

2.117. Карбонат магния содержит по массе 17,39% магния и 39,13% кристаллизационной воды. Вычислите массовую долю магния в абсолютно сухом образце.

2.118. При анализе каменного угля были получены следующие значения массовых долей компонентов: 2,85 % воды, 8,73 % золы и 1,37 % серы. Рассчитайте массовые доли золы и серы в абсолютно сухом образце.

2.119. При анализе бетона были получены следующие значения массовых долей компонентов: 15,28 % воды, 70,12 % нерастворимого остатка, 2,62 % суммы полуторных оксидов, 6,8 % оксида кальция и 1,72 % оксида магния. Пересчитайте результаты анализа на абсолютно сухой образец.

2.120. При анализе мергеля были получены следующие значения массовых долей компонентов: 6,41 % воды, 1,32 % SiO_2 , 2,89 % R_2O_3 , 39,27 % CaO , 9,34 % MgO и 0,44 % SO_3 . Пересчитайте результаты анализа на абсолютно сухое вещество.

2.121. При анализе глины были получены следующие значения массовых долей компонентов: 9,48 % воды, 52,73 % SiO_2 , 25,42 % Al_2O_3 , 1,83 % Fe_2O_3 , 0,88 % CaO и 0,48 % MgO . Пересчитайте результаты анализа на абсолютно сухое вещество.

2.122. Из исходной навески влажного суперфосфата массой 0,3427 г получено 0,1028 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Влажность суперфосфата составляет 12,36%. Вычислите массовые доли P_2O_5 во влажном и сухом образце суперфосфата.

2.123. Для анализа взяли 0,1534 г технического сульфата натрия и после обработки хлоридом бария получили 0,2233 г сульфата бария. Рассчитайте массовые доли сульфата натрия во влажной и сухой навеске соли, если влажность составляет 4,25 %.

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

2.125. Образец сырого угля, высушенного при 150 °С, потерял 10,60 % начальной массы. При анализе абсолютно сухого образца получены следующие значения массовых долей компонентов: 21,60% летучих продуктов, 60,04 % кокса и 18,36 % золы. Вычислите массовые доли золы в сыром и воздушно-сухом угле, если влажность воздушно-сухого образца составляет 1,35 %.

2.126. При анализе образца влажной горной породы получены следующие значения массовых долей компонентов: 18,60 % Fe_2O_3 , 22,48 % Al_2O_3 , 50,21 % SiO_2 , 1,15 % CaO , 0,53 % MgO , 5,75 % влаги, 1,28 % – потери при прокаливании (всего 100,00 %). Рассчитайте массовые доли компонентов в сухой породе.

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

2.128. В 0,9870 г воздушно-сухого образца гипса, содержащего индифферентные примеси, высушиванием было найдено 0,0114 г гигроскопической влаги, а последующим прокаливанием - еще 0,2036 г гидратной воды. Вычислите массовую долю $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в анализируемой навеске в пересчете на сухое вещество.

2.129. Вычислите массовые доли Na_2SO_4 и NaCl в техническом сульфате натрия, если из навески 0,3500 г было получено 0,5032 г BaSO_4 и 0,01304 г AgCl . Пересчитайте содержание Na_2SO_4 и NaCl на абсолютно сухое вещество, если влажность продукта 10,98 %.

2.130. После высушивания в термостате было найдено, что образец почвы содержал 5,35 % H_2O . Из 1,04 г высушенного образца после соответствующих операций получено 0,584 г SiO_2 и 1,97 г CaCO_3 . Рассчитайте массовые доли Si и Ca в высушенном и исходном невысушенном образце.

Вывод формулы анализируемого соединения и расчет числа молекул воды в кристаллогидратах

Для установления стехиометрического состава химического соединения по данным гравиметрического анализа рассчитывают соотношение мольных долей элементов (или их соединений), образующих данное вещество:

$$\frac{\omega_A}{M(A)} : \frac{\omega_B}{M(B)} : \frac{\omega_C}{M(C)}, \quad (2.14)$$

где ω_A , ω_B и ω_C - массовые доли компонентов А, В и С, найденные

при анализе соединения; $M(A)$, $M(B)$ и $M(C)$ - молярные массы компонентов.

Соотношение дробных чисел, получаемое часто в результате расчета по уравнению (2.14), заменяют соотношением целых чисел.

Результаты гравиметрических определений позволяют также рассчитывать число молекул воды в кристаллогидратах.

Пусть для анализа взята навеска кристаллогидрата $M_pL_q \cdot xH_2O$ массой a г. Гравиметрическая форма имеет состав M_nA_m , ее масса - m г.

Молярная масса кристаллогидрата $M(M_pL_q \cdot xH_2O)$ может быть рассчитана из соотношения:

$$M(M_pL_q \cdot xH_2O) = \frac{p \cdot M(M_nA_m) \cdot a}{n \cdot m}, \quad (2.15)$$

где p и n - стехиометрические коэффициенты.

Число молекул воды в кристаллогидрате находят из равенства:

$$M(M_pL_q \cdot xH_2O) = M(M_pL_q) + x \cdot M(H_2O), \quad (2.16)$$

где $M(M_pL_q)$ и $M(H_2O)$ - молярные массы безводного определяемого вещества и воды соответственно.

Пример 2.15. Найдите эмпирическую формулу силиката, имеющего следующий массовый состав: 18,92 % CaO , 17,23 % Al_2O_3 , 60,81 % SiO_2 и 3,04 % H_2O .

Решение. $M(CaO) = 56,08$ г/моль; $M(Al_2O_3) = 101,96$ г/моль; $M(SiO_2) = 60,08$ г/моль; $M(H_2O) = 18,02$ г/моль.

Отношение мольных долей CaO , Al_2O_3 , SiO_2 и H_2O в силикате равно:

$$\frac{18,92}{56,08} : \frac{17,23}{101,96} : \frac{60,81}{60,08} : \frac{3,04}{18,02} = 0,34 : 0,17 : 1,01 : 0,17 = 2 : 1 : 6 : 1.$$

Следовательно, формула анализируемого соединения $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$.

Пример 2.16. Сколько молекул воды содержится в молекуле кристаллогидрата сульфата магния, если из его навески массой 0,5520 г получили 0,2492 г $Mg_2P_2O_7$?

Решение. $M(MgSO_4) = 120,37$ г/моль; $M(Mg_2P_2O_7) = 222,55$ г/моль; $M(H_2O) = 18,02$ г/моль.

По формуле (2.15) рассчитываем молярную массу кристаллогидрата:

$$M(\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = \frac{222,55 \cdot 0,5520}{2 \cdot 0,2492} = 246,48 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса кристаллогидрата может быть представлена как
 $120,37 + x \cdot 18,02 = 246,48$,

откуда $x = 7$. Следовательно, состав кристаллогидрата отвечает формуле $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

ЗАДАЧИ

2.131. Установите формулу соединения, если получены следующие результаты элементного анализа: Fe - 63,64 %, S - 36,36 %.

2.132. Выведите формулу соединения на основании следующих результатов анализа: Na_2SO_4 - 44,09 %, H_2O - 55,91 %.

2.133. Вычислите эмпирическую формулу минерала, содержащего Cu, Fe и S, если в результате анализа из навески минерала массой 0,3500 г было получено 0,1392 г CuO , 0,1397 г Fe_2O_3 , 0,8169 г BaSO_4 .

2.134. Из навески оксида меди массой 0,1200 г получили осадок оксихинолята $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ массой 0,5901 г. Вычислите эмпирическую формулу оксида меди.

2.135. В образце лунного грунта обнаружен минерал, содержащий 16,2 % Ca, 22,5 % Fe, 22,6 % Si, 38,7 % O. Рассчитайте эмпирическую формулу минерала.

2.136. В веществе, содержащем только Mg, P и O, при анализе найдено 36,23 % MgO и 63,77 % P_2O_5 . Найдите эмпирическую формулу вещества.

2.137. Массовая доля цинка в силикате составляет 58,6 %. Установите эмпирическую формулу силиката, принимая, что сумма массовых долей ZnO и SiO_2 равна 100 %.

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

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

2.140. В результате анализа оксида железа установлено, что он содержит 69,94 % Fe и 30,06 % кислорода (по разности). Вычислите эмпирическую формулу этого оксида.

2.141. Рассчитайте эмпирическую формулу неорганического соединения, содержащего 36,4 % P, 37,6 % O, 2,37 % H и 23,53 % Ca.

2.142. Вычислите число молекул воды в молекуле кристаллогидрата хлорида бария, если из его навески массой 0,3245 г получили 0,3100 г BaSO_4 .

2.143. Сколько молекул воды содержится в молекуле кристаллогидрата сульфата алюминия, если из его навески массой 0,7000 г получили 0,1071 г Al_2O_3 ?

2.144. Вычислите число молекул воды в молекуле кристаллогидрата сульфата кобальта, если из его навески массой 0,4800 г получили 0,3985 г BaSO_4 .

2.145. Вычислите число молекул воды в молекуле кристаллогидрата сульфата хрома, если из его навески массой 0,8500 г получили 0,1803 г Cr_2O_3 .

2.146. Вычислите число молекул воды в молекуле железоаммонийных квасцов, если из навески квасцов массой 0,5020 г получили 0,0831 г Fe_2O_3 .

2.147. Вычислите число молекул воды в молекуле кристаллогидрата сульфата марганца, если из его навески массой 0,3240 г получили 0,3137 г BaSO_4 .

2.148. Сколько молекул воды содержится в молекуле кристаллогидрата хлорида кальция, если из навески его массой 1,0000 г получили 0,2560 г CaO ?

2.149. Из навески частично выветрившегося сульфата натрия массой 0,4000 г получили 0,3262 г BaSO_4 . Сколько молекул воды содержится в молекуле кристаллогидрата?

2.150. Вычислите число молекул воды в молекуле кристаллогидрата нитрата никеля, если из его навески массой 0,3000 г получили 0,2980 г диметилглиоксимата никеля 0,2980 г.

Титриметрический метод анализа основан на измерении объема раствора реагента точно известной концентрации, стехиометрически соответствующего содержанию определяемого компонента.

Классификацию титриметрических методов проводят по типу химической реакции, лежащей в основе определения веществ, и по способу титрования. В первом случае титриметрические методы подразделяются на следующие группы: методы кислотно-основного титрования (методы нейтрализации), методы осаждения и комплексообразования, методы окисления-восстановления. Во втором случае различают метод прямого титрования, метод замещения и метод обратного титрования (титрование по остатку).

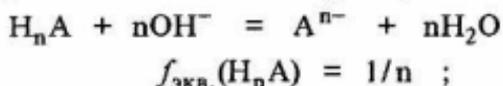
Вычисления результатов титриметрического анализа проводятся на основе закона эквивалентов.

Вычисление факторов эквивалентности и молярных масс эквивалентов

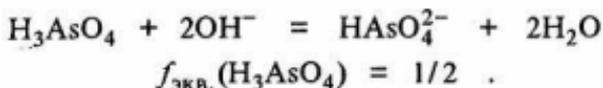
Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества А, которая эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}}(A)$ - число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества А эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной реакции окисления-восстановления.

В общем виде для кислотно-основной реакции



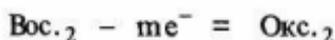
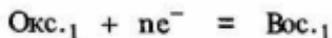
для реакции



Для окислительно-восстановительной реакции типа



полуреакции выражаются следующими уравнениями:

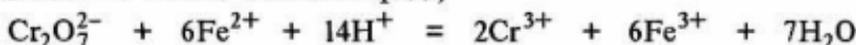


Следовательно,

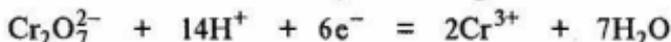
$$f_{\text{экв.}}(\text{Окс.}_1) = 1/n ,$$

$$f_{\text{экв.}}(\text{Вос.}_2) = 1/m .$$

Для конкретной реакции окисления-восстановления (взаимодействия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и FeSO_4 в кислой среде)



полуреакции записываются следующим образом:



Следовательно,

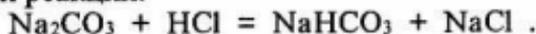
$$f_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 ,$$

$$f_{\text{экв.}}(\text{FeSO}_4) = 1 .$$

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{экв.}}$) вещества А - масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества $M(A)$:

$$M_{\text{экв.}} = f_{\text{экв.}}(A) \cdot M(A) \text{ г/моль} .$$

Пример 3.1. Найдите молярную массу эквивалента карбоната натрия в следующей реакции:



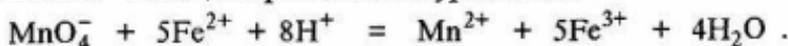
Решение. В данной реакции одна частица карбоната натрия эквивалентна одному иону водорода, следовательно,

$$f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 ,$$

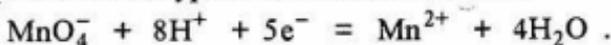
$$M_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль} .$$

Пример 3.2. Определите молярную массу эквивалента перманганата калия в реакции его с ионами железа(II).

Решение. Реакция протекает по уравнению



Запишем уравнение полуреакции восстановления



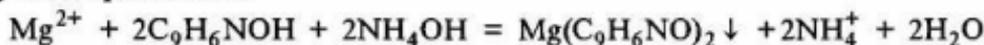
Число электронов, участвующих в процессе восстановления, равно 5, следовательно,

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

$$M_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot M(\text{KMnO}_4) = 158,03/5 = 31,61 \text{ г/моль} .$$

Если в основе определения вещества лежит не одна, а несколько последовательных реакций (методы замещения или обратного титрования), то расчет $f_{\text{экв.}}$ и молярной массы эквивалента определяемого компонента проводится с учетом молярной массы эквивалента реагента.

Пример 3.3. Каковы $f_{\text{экв.}}$ и молярная масса эквивалента магния при определении его оксихинолиновым методом, основанном на следующих реакциях :



Решение. В этом случае $f_{\text{экв.}}$ и молярная масса эквивалента магния рассчитывается по числу электронов, участвующих в последней реакции:

$$f_{\text{экв.}}(\text{Mg}) = 1/8 ; M_{\text{экв.}}(\text{Mg}) = 1/8 \cdot A(\text{Mg}) = 24,31/8 = 3,04 \text{ г/моль} .$$

ЗАДАЧИ

3.1. Вычислите фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента H_3PO_4 в реакции полной нейтрализации.

3.2. Вычислите фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента H_3PO_4 при титровании: 1) по фенолфталеину; 2) по метиловому оранжевому.

3.3. Вычислите фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента кальция, если при определении его он был предварительно осажден в виде оксалата, а после растворения осадка оксалат-ион был оттитрован перманганатом калия.

3.4. Вычислите фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента азота при определении его в виде NH_3 , когда аммиак поглощается раствором HCl , а избыток хлороводородной кислоты оттитровывается раствором NaOH .

3.5. Вычислите фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в реакции взаимодействия его с ионами железа(II) в кислой среде.

3.6. Чему равна молярная масса эквивалента пероксида водорода при титровании его перманганатом калия?

3.7. Вычислите молярную массу эквивалента нитрита натрия при титровании его перманганатом калия.

3.8. Вычислите молярную массу эквивалента серы при титровании раствора сероводорода перманганатом калия, учитывая, что окисление идет до сульфат-иона.

3.9. Вычислите молярную массу эквивалента мышьяка, если при определении он переведен в AsO_2^- , который затем оттитрован иодом.

3.10. Вычислите молярную массу эквивалента серы при иодометрическом определении ее титрованием сульфид-иона.

Методы кислотно-основного титрования

Прямое и заместительное титрование

Стандартные растворы титрантов могут быть приготовлены следующими способами: по точной навеске стандартного вещества (первичного стандарта); приближенно, с последующей стандартизацией по стандартному раствору другого вещества; по фиксаналу (стандарт-титру).

Концентрации растворов в титриметрии выражают в моль/л (М), моль/л эквивалента вещества (н.), г/мл (Г).

Нормальным раствором вещества В называют раствор, в 1 л которого содержится количество вещества, равное молярной массе его эквивалента, соответственно n-нормальный раствор содержит nM экв. г вещества.

Титром раствора (Г) называют массу вещества В, содержащегося в одном миллилитре раствора.

При массовых анализах для упрощения расчетов концентрацию стандартного раствора выражают также через титр по определяемому веществу А ($T_{В/А}$).

Титром по определяемому веществу называют количество граммов определяемого вещества А, эквивалентное 1 мл раствора титранта В.

Различные способы выражения концентрации раствора связаны следующими соотношениями:

$$n_B = \frac{C_B}{f_{\text{экв.}}} \quad \text{моль / л,} \quad (3.1)$$

$$T_B = \frac{C_B \cdot M(B)}{1000} = \frac{n_B \cdot M_{\text{экв.}}(B)}{1000} \quad \text{г/мл}, \quad (3.2)$$

$$T_{B/A} = \frac{n_B \cdot M_{\text{экв.}}(A)}{1000} = \frac{T_B \cdot M_{\text{экв.}}(A)}{M_{\text{экв.}}(B)} \quad \text{г/мл}, \quad (3.3)$$

где C - концентрация раствора, выраженная в моль/л, n - концентрация раствора, определяемая числом молярных масс эквивалента вещества в 1 л.

В некоторых случаях для выражения концентрации стандартных растворов используют фактор F , представляющий собой отношение концентрации данного раствора (n_B) к концентрации точно нормального раствора ($n = 0,1; 0,5; 1$ и т.д.).

Расчет навески m_B при приготовлении V_B мл раствора стандартного вещества B заданной концентрации C_B или n_B проводится по формулам:

$$m_B = \frac{C_B \cdot V_B \cdot M(B)}{1000} \quad (3.5)$$

или:

$$m_B = \frac{n_B \cdot V_B \cdot M_{\text{экв.}}(B)}{1000} \quad \text{г}. \quad (3.6)$$

Эти же формулы позволяют рассчитать концентрации стандартных растворов, приготовленных по точной навеске вещества B (m_B), растворенной в V_B мл воды:

$$C_B = \frac{1000 \cdot m_B}{V_B \cdot M(B)} \quad \text{моль/л}, \quad (3.7)$$

$$n_B = \frac{1000 \cdot m_B}{V_B \cdot M_{\text{экв.}}(B)} \quad \text{моль/л}. \quad (3.8)$$

При определении концентрации раствора по стандартному веществу, расчете навески определяемого компонента, вычислении массовой доли химически чистого вещества в анализируемом образце используется уравнение соответствующей реакции. Поскольку при титровании вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах, то справедливыми будут соотношения:

$$n_A \cdot V_A = n_B \cdot V_B \quad (3.9)$$

и

$$\frac{m_A}{M_{\text{экв.}}(A)} = \frac{n_B \cdot V_B}{1000}, \quad (3.10)$$

где m_A - масса вещества А, вступающего в реакцию при титровании, г.

Используя соотношения (3.9) и (3.10), можно рассчитать концентрацию реагента В (n_B):

$$n_B = \frac{n_A \cdot V_A}{V_B} \quad \text{моль / л} \quad (3.11)$$

или

$$n_B = \frac{m_A \cdot 1000}{V_B \cdot M_{\text{экв.}}(A)} \quad \text{моль / л.} \quad (3.12)$$

Можно также вычислить массу определяемого компонента А (m_A):

$$m_A = \frac{n_B \cdot V_B \cdot M_{\text{экв.}}(A)}{1000} \quad \text{г.} \quad (3.13)$$

Если концентрация титранта выражена через титр (T_B), то массу определяемого компонента рассчитывают по формуле:

$$m_A = \frac{T_B \cdot V_B \cdot M_{\text{экв.}}(A)}{M_{\text{экв.}}(B)} \quad \text{г.} \quad (3.14)$$

Массовая доля химически чистого вещества А в анализируемом образце (ω_A) рассчитывается по формуле:

$$\omega_A = \frac{m_A \cdot 100}{a} = \frac{n_B \cdot V_B \cdot M_{\text{экв.}}(A)}{10 \cdot a} \quad \%, \quad (3.15)$$

где a - навеска анализируемого образца, г.

Если при анализе титруют не весь раствор, а берут лишь аликвотную часть навески, формула расчета приобретает вид:

$$\omega_A = \frac{n_B \cdot V_B \cdot M_{\text{экв.}}(A) \cdot V_0}{10 \cdot a \cdot V_A} \quad \%, \quad (3.16)$$

где V_0 - емкость мерной колбы, мл; V_A - объем раствора, взятый для титрования, мл.

По этим же формулам проводятся расчеты при определении по методу замещения.

Пример 3.4. Из 2,500 г Na_2CO_3 приготовлено 500 мл раствора. Чему равны молярная концентрация, концентрация, выраженная в моль/л эквивалента, титр и титр по HCl для этого раствора?

Решение. $M_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106/2 = 53 \text{ г/моль}$.

$M_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = M(\text{HCl}) = 36,47 \text{ г/моль}$.

По формулам (3.7) и (3.8), используя соотношения (3.2) и (3.3), находим соответствующие концентрации:

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1000 \cdot 2,500}{500 \cdot 106} = 0,0472 \text{ моль / л,}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1000 \cdot 2,500}{500 \cdot 53} = 0,094 \text{ моль / л,}$$

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,0472 \cdot 106}{1000} = 0,00500 \text{ г / мл,}$$

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{HCl}} = \frac{0,0943 \cdot 36,47}{1000} = 0,003440 \text{ г HCl / мл.}$$

Пример 3.5. Сколько мл хлороводородной кислоты плотностью 1,19 следует взять для приготовления 1500 мл 0,2000 М раствора?

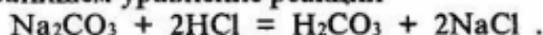
Решение. Находим по таблице в справочнике, что плотности 1,19 соответствует концентрация HCl 12,50 моль/л.

Искомый объем HCl V_1 находим из соотношения:

$$V_1 = \frac{0,2000 \cdot 1500}{12,50} = 24,00 \text{ мл.}$$

Пример 3.6. На титрование 0,1231 г Na_2CO_3 затрачивается 20,45 мл стандартного раствора HCl. Вычислите $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}$ для этого раствора.

Решение. Запишем уравнение реакции



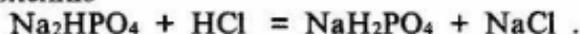
В соответствии с этим уравнением $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$; $M_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106/2 = 53 \text{ г/моль.}$

Концентрацию раствора HCl вычисляем с учетом соотношений (3.3) и (3.10):

$$T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,1231}{20,45} = 0,006020 \text{ г Na}_2\text{CO}_3 / \text{мл.}$$

Пример 3.7. Какова должна быть навеска $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, чтобы на титрование с метиловым оранжевым затратилось не более 20,00 мл 0,050 М раствора HCl?

Решение. При титровании с метиловым оранжевым реакция протекает по уравнению



В соответствии с этим уравнением $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 1$; $M_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 358,14 \text{ г/моль.}$

Навеску рассчитываем по формуле (3.13):

$$m = \frac{0,050 \cdot 20,00 \cdot 358,14}{1000} = 0,3581 \text{ г.}$$

Навеска $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ должна быть не более 0,3581 г.

Пример 3.8. На титрование 0,8750 г образца буры затрачивается при титровании 20,40 мл 0,2120 М раствора HCl . Рассчитайте массовую долю $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в образце.

Решение. Запишем уравнение реакции



В соответствии с этим уравнением $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2$;
 $M_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,37/2 = 190,69 \text{ г/моль}.$

Массовую долю химически чистого $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в образце рассчитываем по формуле (3.15):

$$\omega = \frac{0,2120 \cdot 20,40 \cdot 190,69 \cdot 100}{1000 \cdot 0,8750} = 94,3 \text{ \%}.$$

ЗАДАЧИ

*Приготовление стандартных растворов,
вычисление их концентраций и объемов*

+ 3.11. Сколько мл хлороводородной кислоты плотностью 1,19 необходимо взять для приготовления 1 л 0,01 М раствора?

3.12. Сколько мл воды надо добавить к 500 мл 0,25 н. раствора серной кислоты ($f_{\text{экв.}} = 1/2$), чтобы получить точно 0,1 н. раствор?

+ 3.13. Сколько мл 10,21%-ного раствора Na_2CO_3 плотностью 1,105 потребуется для приготовления 10 л раствора с титром 0,005000 ?

+ 3.14. К 250 мл 0,2035 М раствора хлороводородной кислоты прибавили 50 мл раствора HCl с титром 0,03798. Рассчитайте молярную концентрацию полученного раствора.

3.15. Сколько граммов щелочи, содержащей 98 % NaOH и 2 % индифферентных примесей, необходимо взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора?

+ 3.16. До какого объема следует разбавить 2 л 0,2 н. раствора серной кислоты ($f_{\text{экв.}} = 1/2$), чтобы получился раствор с титром по CaO 0,005000 ?

3.17. Сколько мл раствора KOH плотностью 1,24 надо прибавить к 1 л 0,0351 М раствора KOH для того, чтобы получился точно 0,1 М раствор?

3.18. Для приготовления 500 мл раствора было взято 25 мл азотной кислоты плотностью 1,395. Какова молярная концентрация полученного раствора?

3.19. Чему будет равна молярная концентрация эквивалента раствора, если смешать поровну растворы серной кислоты с титром 0,005643 и молярной концентрацией эквивалента 0,05 ($f_{\text{экв.}} = 1/2$)?

3.20. Сколько мл серной кислоты плотностью 1,823 следует взять для приготовления 1,5 л раствора, 1 мл которого соответствовал бы 0,01 г карбоната натрия при титровании с метиловым оранжевым?

3.21. Из фиксанала, содержащего в ампуле 0,1000 М хлороводородной кислоты, приготовлено 2 л раствора. Чему равны титр и молярная концентрация полученного раствора?

3.22. Из фиксанала, содержащего в ампуле 0,1000 молярной массы эквивалента серной кислоты ($f_{\text{экв.}} = 1/2$), приготовлен 1 л раствора. Чему будет равен титр полученного раствора по КОН?

3.23. При стандартизации раствора хлороводородной кислоты установлено, что ее концентрация составляет 1,183 моль/л. Рассчитайте, какой объем этой кислоты необходимо взять для приготовления 1,000 л точно 0,1000 М раствора.

+ 3.24. Какова молярная концентрация раствора HCl, если на титрование 0,1968 г химически чистого K_2CO_3 затрачивается 24,00 мл этого раствора?

3.25. Рассчитайте титр раствора H_2SO_4 , если на титрование 0,1912 г буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) затрачивается 14,08 мл этого раствора?

3.26. Рассчитайте $T_{HCl / CaO}$, если при титровании на 0,2612 г Na_2CO_3 затрачивается 19,26 мл этого раствора.

+ 3.27. Из 3,112 г буры приготовлено 500 мл раствора. При титровании 25,00 мл этого раствора затрачивается 20,15 мл раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора буры ($f_{\text{экв.}} = 1/2$) и молярную концентрацию раствора HCl.

3.28. 10 мл 0,1105 М раствора HCl требуют для нейтрализации 15,40 мл раствора $Ba(OH)_2$, а 15 мл уксусной кислоты нейтрализуются 13,22 мл того же раствора. Рассчитайте молярную концентрацию раствора уксусной кислоты.

3.29. Навеску 4,700 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ растворили в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора затрачивается 18,25 мл раствора КОН. Вычислите $T_{KOH / HCl}$.

3.30. Навеску 0,2681 г щелочи, содержащей 92 % NaOH и 8 % индифферентных примесей, растворили в мерной колбе емкостью 100 мл. На титрование 10 мл этого раствора затрачивается 15,05 мл раствора HCl. Определите молярную концентрацию и титр раствора HCl, $T_{HCl / NaOH}$.

3.31. Определите молярную концентрацию раствора KOH, если на титрование 10,10 мл его расходуется 12,20 мл раствора HCl с титром 0,004300.

3.32. Сколько мл серной кислоты плотностью 1,165 следует взять для анализа, чтобы на ее титрование пошло 15 мл 0,1 М раствора NaOH?

3.33. Сколько мл раствора KOH с титром по хлороводородной кислоте 0,01917 потребуется для реакции с 20 мл раствора серной кислоты с титром по KOH 0,008385?

3.34. Сколько мл серной кислоты с титром по оксиду кальция 0,00500 требуется для реакции с 0,5 г CaO?

+ 3.35. Какой объем 0,15 М раствора HCl требуется для нейтрализации 0,5 г вещества, содержащего 70 % CaO?

3.36. Какой объем 0,099 н. раствора H_2SO_4 ($f_{\text{э.кв.}} = 1/2$) требуется для нейтрализации аммиака, выделяющегося из 0,5 г вещества, содержащего 2,4 % азота?

3.37. Из фиксанала, содержащего 0,1000 молярной массы HCl, приготовили 500 мл раствора. Сколько мл этого раствора потребуется для нейтрализации 0,3639 г буры?

3.38. Какой объем 0,0450 М раствора хлороводородной кислоты потребуется для титрования раствора карбоната натрия, приготовленного из 0,1000 г образца, который содержит 98,50 % Na_2CO_3 ? Титрование проводится с индикатором метиловым оранжевым.

+ 3.39. Для титрования 0,3450 г химически чистой неизвестной кислоты, растворенной в смеси воды со спиртом, расходуется 25,27 мл 0,1000 М раствора гидроксида натрия. Рассчитайте молярную массу эквивалента кислоты.

3.40. Химически чистое неизвестное органическое основание титровали стандартным раствором хлорной кислоты. Зная, что масса образца равна 0,5650 г и что на титрование затрачено 22,20 мл 0,1000 М раствора хлорной кислоты, вычислите молярную массу эквивалента основания.

3.41. Какое количество (в мл) столового уксуса следует взять для анализа, если объем титранта (0,1000 М раствор NaOH), затраченный на титрование, численно равен $1/10$ массовой доли уксусной кислоты в анализируемом столовом уксусе?

3.42. Для нейтрализации пробы химически чистой щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ массой 1 г требуется 46,00 мл раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию раствора NaOH.

3.43. Раствор хлороводородной кислоты был стандартизован по карбонату натрия. На титрование 0,3663 г пробы карбоната натрия потребовалось почти 37,66 мл кислоты. Позже было обнаружено, что карбонат натрия в действительности был гидратированным соедине-

нием - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а не безводным, как ожидалось. Какова была первоначально вычисленная молярная концентрация раствора HCl и какова его истинная молярная концентрация?

3.44. Известно, что в растворе находятся только Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Найдено, что исходное значение pH равно 8,15. Если аликвотную часть этого раствора (25,00 мл) титровать 0,1000 М раствором HCl , то pH раствора после прибавления 33,00 мл кислоты становится равным 3,15. Каковы молярные концентрации HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- в исходном растворе?

Расчет навески для анализа

3.45. Какова должна быть навеска химически чистой соды, чтобы на титрование ее по метиловому оранжевому расходовалось 20 мл 0,2 М раствора хлороводородной кислоты?

3.46. Какую навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) следует взять для приготовления 100 мл раствора, чтобы на титрование 10 мл его затрачивалось не более 15 мл 0,1 М раствора NaOH ?

3.47. Какую навеску негашеной извести, содержащей 90 % CaO и 10 % индифферентных примесей, следует взять для анализа, чтобы на нейтрализацию ее раствора затрачивалось не более 20 мл раствора HCl с титром по CaO 0,005622?

3.48. Какую навеску вещества, содержащего около 20 % CaO , 73% CaCO_3 и 7 % индифферентных примесей, необходимо взять для анализа, чтобы на титрование ее пошло 25 мл 0,1 М раствора HCl ?

3.49. Какую навеску вещества, содержащего по массе около 5 % азота, необходимо взять для анализа, чтобы на титрование аммиака, полученного из азота, расходовалось 20 мл 0,15 М раствора H_2SO_4 ?

3.50. Какую навеску образца, содержащего HNO_3 , следует взять, чтобы число миллилитров 0,1000 М раствора NaOH , затраченного на титрование, было равно массовой доле HNO_3 в образце?

3.51. Какую навеску нитрата натрия следует взять, чтобы при анализе ее по методу восстановления NO_3^- до NH_3 1 мл 0,2000 М раствора HCl , израсходованный на титрование NH_3 , соответствовал бы 1 % NaNO_3 ?

3.52. Рассчитайте массовую долю N_2O_5 в образце, если навеска его 8,0000 г растворена в мерной колбе на 250 мл и на нейтрализацию 20 мл этого раствора затрачивается 12,20 мл 0,1902 М раствора NaOH.

3.53. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в растворе, если на нейтрализацию требуется 20,00 мл раствора NaOH с $T = 0,004614$?

3.54. Сколько миллиграммов Na_2CO_3 содержится в растворе, если на нейтрализацию его до H_2CO_3 затрачивается 23,00 мл 0,1020 М раствора HCl ?

3.55. Рассчитайте массовую долю P_2O_5 в растворе фосфорной кислоты, если на титрование 3,25 г этого раствора затрачивается 22,70 мл раствора NaOH с титром по P_2O_5 0,06230. Какова массовая доля H_3PO_4 в этом растворе?

3.56. Исследуемое вещество может быть либо едким кали, либо едким натром. Для нейтрализации 1,1 г этого вещества потребовалось 31,4 мл 0,860 М раствора HCl. Определите, что это за вещество, и рассчитайте его массовую долю в образце.

3.57. Навеску 2,0712 г технической буры растворили в мерной колбе емкостью 100 мл. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 21,80 мл HCl ($T_{HCl/NaOH} = 0,003974$). Рассчитайте массовую долю х.ч. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

3.58. Для анализа взяли 50,00 мл раствора хлороводородной кислоты и разбавили водой до 1000 мл. На титрование 20,00 мл раствора NaOH ($T_{NaOH/H_2SO_4} = 0,004189$) израсходовали 18,20 мл полученного раствора кислоты. Вычислите концентрацию HCl в исходном растворе (г/л).

3.59. Навеску 0,4000 г технического гидроксида натрия растворили в мерной колбе емкостью 100 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора с метиловым оранжевым израсходовали 19,20 мл раствора HCl ($T_{HCl} = 0,003600$). Такую же пробу раствора обработали 2 М $BaCl_2$ до полноты осаждения карбонатов и при титровании с фенолфталеином израсходовали 18,80 мл раствора HCl. Рассчитайте массовую долю карбонатных примесей в препарате.

3.60. Определите карбонатную жесткость воды, если на титрование с метиловым оранжевым 200 мл исследуемой воды расходуется 10,00 мл раствора HCl ($T_{HCl} = 0,001760$).

3.61. Проба для анализа представляет собой смесь х.ч. Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Для нейтрализации 0,1000 г этой смеси до CO_2 израсходовали 22,00 мл раствора HCl. Определите молярную концентрацию раствора кислоты, если массовая доля Na_2CO_3 в смеси 37,00 %.

3.62. На нейтрализацию 0,2140 г смеси, состоящей из карбонатов кальция и бария, израсходовали 15,00 мл 0,2000 М раствора хлороводородной кислоты. Вычислите массовые доли CaCO_3 и BaCO_3 в смеси.

3.63. На нейтрализацию 0,5000 г смеси, состоящей только из Na_2CO_3 и K_2CO_3 , при титровании с метиловым оранжевым затрачено 40,30 мл 0,2000 М раствора HCl . Рассчитайте массовую долю Na_2CO_3 в смеси.

3.64. 1,000 г образца, состоящего из смеси Na_2CO_3 и NaHCO_3 , растворен в мерной колбе емкостью 250 мл. На титрование 50 мл этого раствора с фенолфталеином затрачено 5,70 мл 0,2000 М раствора HCl . Рассчитайте массовые доли Na_2CO_3 и NaHCO_3 в образце.

3.65. Раствор, содержащий 5,0000 г образца, состоящего из 60,00% NaOH и 40,00% Na_2CO_3 , доведен в мерной колбе до 250 мл. Какой объем 0,1925 М раствора HCl потребуется на нейтрализацию 25,00 мл этого раствора: 1) с фенолфталеином; 2) с метиловым оранжевым?

3.66. В мерной колбе емкостью 200 мл растворили 5,00 мл смеси хлороводородной и фосфорной кислот. На титрование 20,00 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовали 18,20 мл 0,1012 М NaOH ; при титровании такой же пробы раствора с фенолфталеином израсходовали 34,70 мл раствора NaOH . Сколько граммов HCl и H_3PO_4 содержится в 100 мл смеси?

3.67. В мерной колбе емкостью 500 мл растворили 10,00 мл смеси технических серной и фосфорной кислот. 25,00 мл этого раствора оттитровали 26,40 мл раствора NaOH ($T_{\text{NaOH}/\text{HCl}} = 0,003600$) по метиловому оранжевому. Такую же пробу оттитровали по фенолфталеину 40,00 мл раствора NaOH . Сколько граммов H_2SO_4 и H_3PO_4 содержалось в 1 л смеси?

3.68. При определении качества твердого гидроксида натрия из его навески 0,560 г приготовили 250,0 мл раствора. 50,00 мл этого раствора сначала титровали с индикатором фенолфталеином до обесцвечивания. При этом пошло 22,50 мл 0,1120 М раствора HCl . Затем ввели индикатор метиловый оранжевый и продолжили титрование. Переход окраски индикатора соответствовал 23,44 мл HCl . Рассчитайте массовые доли NaOH и Na_2CO_3 в анализируемом образце.

3.69. На титрование 50,0 мл белого столового вина до перехода окраски фенолфталеина потребовалось 21,4 мл 0,0377 М раствора NaOH . Выразите кислотность вина в граммах винной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ на 100 мл раствора, полагая, что оттитрованы оба иона водорода кислоты.

3.70. 25,0 мл раствора бытового моющего средства разбавили точно до 250 мл в мерной колбе. На титрование 50,0 мл этого раствора до перехода окраски бромкрезолового зеленого потребовалось 40,3 мл

0,250 М раствора HCl . Рассчитайте массовую долю NH_3 , полагая, что щелочность образца определяется только этим компонентом.

3.71. На титрование 0,229 г перекристаллизованной органической кислоты до перехода окраски фенолфталеина потребовалось 29,8 мл 0,100 М раствора NaOH . Какова молярная масса эквивалента кислоты?

3.72. На титрование 1,000 г дымящей серной кислоты, тщательно разбавленной водой, расходуется 43,69 мл 0,4982 М раствора NaOH . Известно, что дымящая серная кислота содержит SO_3 , растворенный в безводной H_2SO_4 . Рассчитайте массовую долю SO_3 в образце.

3.73. 1,0000 г образца, содержащего карбонат и гидрокарбонат натрия, растворили в воде и оттитровали 0,1000 М раствором HCl . На титрование до изменения окраски фенолфталеина израсходовано 15,5 мл титранта, а до изменения окраски метилового красного 40,1 мл. Вычислите массовые доли карбоната и гидрокарбоната в образце.

Обратное титрование (титрование по остатку)

При обратном титровании находят число молей эквивалента реагента (n_1) , добавляемого в избытке, и вычитают из него число молей эквивалента титранта (n_2) , израсходованного на реакцию с избытком реагента. Разность между этими величинами соответствует числу молей эквивалента определяемого вещества (n)

$$n = n_1 - n_2 = (n_1 \cdot V_1 - n_2 \cdot V_2) / 1000 .$$

Количество определяемого вещества А (m_A) в граммах вычисляется по формуле:

$$m_A = \frac{(n_1 \cdot V_1 - n_2 \cdot V_2) \cdot M_{\text{экв.}}(A)}{1000} \text{ г.} \quad (3.17)$$

Массовую долю вещества А (ω_A) в навеске анализируемого образца (a) рассчитывают по формуле:

$$\omega_A = \frac{(n_1 \cdot V_1 - n_2 \cdot V_2) \cdot M_{\text{экв.}}(A)}{10 \cdot a} \% . \quad (3.18)$$

Пример 3.9. Навеску 1,1076 г хлорида аммония обработали избытком щелочи. Выделившийся аммиак поглощен 50,00 мл 0,5120 М раствора HCl и полученный раствор разбавлен до 250 мл. На титрование 50,00 мл этого раствора затрачено 25,73 мл 0,04870 М раствора КОН. Вычислите массовую долю NH_3 в хлориде аммония.

Решение. Молярная масса эквивалента аммиака $M_{\text{экв.}}(\text{NH}_3) = M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ г/моль}$.

Число молей эквивалента HCl , добавленное с исходным раствором кислоты, составит

$$n_1 = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{1000}$$

С учетом того, что затем титровали не весь раствор (V_0), а лишь аликвотную часть (V_A), это число молей эквивалента будет равно:

$$n_1 = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{1000} \cdot \frac{V_A}{V_0}$$

Число молей эквивалента KOH , израсходованное на титрование избытка кислоты, определим по формуле:

$$n_2 = \frac{n_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}}{1000}$$

Массовую долю NH_3 в образце рассчитаем по формуле:

$$\omega_{\text{NH}_3} = \left(\frac{n_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{1000} \cdot \frac{V_A}{V_0} - \frac{n_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}}{1000} \right) \cdot \frac{V_0}{V_A} \cdot M_{\text{экв.}}(\text{NH}_3) \cdot \frac{100}{a}$$

$$\begin{aligned} \omega_{\text{NH}_3} &= \left(\frac{0,5120 \cdot 50,00}{1000} \cdot \frac{50,00}{250} - \frac{0,04870 \cdot 25,73}{1000} \right) \cdot \frac{250}{50,00} \cdot 17,03 \cdot \frac{100}{1,1076} = \\ &= 29,7 \% \end{aligned}$$

ЗАДАЧИ

3.74. В 20 мл раствора HCl ($\Gamma_{\text{HCl}} = 0,007860$) было пропущено некоторое количество газообразного NH_3 . Избыток HCl оттитровали 6,30 мл раствора NaOH , 1 мл которого эквивалентен 1,025 мл раствора HCl . Определите количество NH_3 (в граммах), поглощенного раствором HCl .

+ **3.75.** К раствору 0,7500 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ добавлено 25,00 мл раствора KOH , затем избыток щелочи оттитрован 4,02 мл 0,1250 М раствора HCl . Рассчитайте молярную концентрацию раствора KOH .

+ **3.76.** К 0,1500 г известняка, содержащего кроме CaCO_3 примеси, не реагирующие с кислотой, прибавлено 20 мл 0,2060 М раствора HCl , после чего избыток кислоты оттитрован 5,60 мл раствора NaOH , 1 мл которого эквивалентен 0,975 мл раствора HCl . Определите массовую долю CO_2 в известняке.

+ **3.77.** Стеклообразную ампулу с навеской азотной кислоты 2,010 г разбили в воде, содержащей 25,00 мл 1,010 М раствора NaOH ; оставшийся после реакции избыток NaOH оттитровали 5,02 мл 0,7470 М

раствора HCl . Рассчитайте массовые доли HNO_3 и N_2O_5 в исследуемом растворе.

3.78. К раствору $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ было добавлено 25,00 мл раствора NaOH ($T_{\text{NaOH}} = 0,009021$). Затем кипячением из раствора был удален NH_3 ; на оттитровывание оставшегося избытка NaOH пошло 6,30 мл раствора HCl ($T_{\text{HCl}} = 0,007860$). Вычислите содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (в граммах) в растворе.

3.79. Навеску 0,8880 г муки для определения в ней азота, обработали концентрированной серной кислотой, переводя азот в аммонийную соль (NH_4HSO_4). Из этой соли действием щелочи был отогнан NH_3 в 20,00 мл раствора HCl ($T_{\text{HCl}/\text{N}} = 0,003000$), а избыток кислоты оттитровали 5,50 мл 0,1962 М раствора NaOH . Рассчитайте массовую долю азота в муке.

3.80. Сколько миллилитров 0,10 М раствора HCl требуется взять для нейтрализации аммиака, выделяемого из 0,500 г вещества, содержащего 4 % азота, чтобы на титрование избытка HCl пошло 5 мл 0,11 М раствора NaOH ?

3.81. Сколько миллилитров 0,11 М раствора NaOH пойдет на оттитровывание избытка кислоты после взаимодействия 0,30 г вещества, содержащего 37 % Na_2CO_3 и 42 % NaOH , с 25,0 мл 0,24 н. раствора HCl ?

3.82. К навеске сульфата аммония 0,1230 г добавлено 25,00 мл раствора NaOH , раствор прокипячен до полного удаления аммиака, остаток щелочи оттитрован 15,00 мл 0,2145 М раствора HCl (10,00 мл щелочи эквивалентны 9,45 мл HCl). Вычислите массовую долю $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в навеске.

3.83. Азот из навески органического вещества 0,8872 г переведен в сульфат аммония. Кипячением с концентрированной щелочью выделен аммиак, который поглощен 20,00 мл 0,2230 М раствора HCl . Избыток кислоты оттитрован 16,20 мл раствора NaOH ($T_{\text{NaOH}} = 0,002720$). Вычислите массовую долю азота в навеске.

3.84. Навеска технического гидрокарбоната натрия 0,6720 г растворена в 100,00 мл воды, к 25,00 мл этого раствора добавлено 10 мл 10%-ного раствора BaCl_2 и 30,00 мл 0,1000 М раствора свободной от карбоната щелочи. Избыток щелочи оттитрован 20,50 мл 0,1100 М раствора HCl с фенолфталеином. Вычислите массовую долю NaHCO_3 .

3.85. К 1,2540 г смеси чистых солей $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и Na_2HPO_4 добавлено 20,00 мл 0,1500 М раствора HCl , остаток кислоты оттитрован 15,50 мл 0,1000 М раствора NaOH по фенолфталеину. Вычислите массовые доли $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и Na_2HPO_4 в смеси.

3.86. К 2,1500 г смеси Na_2HPO_4 и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ добавлено 25,00 мл 0,1200 М раствора HCl , избыток HCl оттитрован 17,50 мл

0,1000 М раствора NaOH по метиловому оранжевому. Вычислите массовую долю Na_2HPO_4 в смеси.

3.87. К 0,5000 г смеси, состоящей только из Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , добавлено 50,00 мл 0,1000 М раствора NaOH. Избыток щелочи оттитрован 20,50 мл 0,09050 М раствора HCl по фенолфталеину. Вычислите массовую долю NaH_2PO_4 в смеси.

3.88. Навеска 0,8500 г, состоящая из смеси Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , растворена в мерной колбе емкостью 100 мл в 0,2000 М растворе HCl; 25,00 мл этого раствора оттитровано 40,00 мл 0,1000 М раствора NaOH по фенолфталеину. Вычислите массовые доли солей в смеси.

3.89. Рассчитайте массовую долю цинка в сплаве, если навеска сплава 0,5412 г растворена в кислоте; цинк из раствора осажден гидрофосфатом натрия в присутствии аммиачного буфера. Осадок отфильтрован, промыт и растворен в 20,00 мл 0,1000 М раствора H_2SO_4 , избыток кислоты оттитрован 15,85 мл 0,1200 М раствора NaOH с фенолфталеином.

3.90. Какой объем 0,1000 М раствора H_2SO_4 необходимо добавить к навеске 0,1517 г Na_3PO_4 , чтобы на обратное титрование избытка кислоты по метиловому оранжевому расходовалось 18,50 мл 0,1500 М раствора NaOH?

3.91. К 2,00 миллимолям Na_2CO_3 добавлено 40,00 мл 0,1200 М раствора H_2SO_4 , после кипячения избыток кислоты оттитрован 0,2500 М раствором NaOH. Вычислите объем щелочи, израсходованный на титрование избытка кислоты.

3.92. Навеска CaCO_3 0,1085 г растворена в 50,00 мл раствора HCl с титром по кальцию 0,00204. Сколько миллилитров 0,1054 М раствора KOH требуется добавить для нейтрализации кислоты?

3.93. Какую навеску нашатыря, содержащего около 30 % NH_3 , взяли для анализа, если после добавления к ней 50,00 мл 0,1000 М NaOH и нагревания до полного удаления аммиака, избыток NaOH оттитровали 25,00 мл 0,1000 М HCl?

3.94. Какую навеску х.ч. NaNO_3 взяли для анализа по методу восстановления NO_3^- до NH_3 , если выделившийся аммиак был поглощен 40,00 мл 0,1245 М HCl и избыток кислоты оттитрован 22,40 мл 0,1002 М NaOH?

3.95. Определите постоянную (некарбонатную) жесткость воды, если к 100 мл исследуемой воды прибавили 20,00 мл раствора Na_2CO_3 ($T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}} = 0,003000$) и после отфильтровывания осадка карбонатов кальция и магния избыток Na_2CO_3 оттитровали 17,30 мл раствора HCl (20,00 мл раствора Na_2CO_3 эквивалентны 21,00 мл раствора HCl).

3.96. К 0,4789 г смеси химически чистых SrCO_3 и Li_2CO_3 добавили 40,00 мл 0,5100 М HCl . Избыток кислоты оттитровали 20,00 мл NaOH ($T_{\text{NaOH}/\text{HCl}} = 0,01825$). Вычислите массовые доли SrCO_3 и Li_2CO_3 в смеси.

3.97. К 1,000 г смеси химически чистых $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и NaHCO_3 добавили 50,00 мл 0,1000 М HCl . Избыток кислоты оттитровали 20,00 мл 0,1032 М NaOH по фенолфталеину. Вычислите массовые доли компонентов в смеси.

3.98. Навеску 4,8215 г смеси химически чистых NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 растворили в 200 мл 0,1982 М HCl . На титрование 20,00 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 21,00 мл раствора NaOH ($T_{\text{NaOH}} = 0,002000$). Какова массовая доля Na_2HPO_4 в смеси?

3.99. К навеске 0,1000 г Na_3PO_4 прибавили 25,00 мл 0,2 М H_2SO_4 . На обратное титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовали 15,00 мл раствора NaOH . Определите молярную концентрацию раствора NaOH .

3.100. Какой объем 0,1012 М HCl прибавили к навеске 0,2000 г Na_3PO_4 , если на титрование избытка кислоты с фенолфталеином затратили 25,00 мл раствора NaOH ($T_{\text{NaOH}} = 0,003400$)?

3.101. К раствору, содержащему 0,479 г Na_2CO_3 (х.ч.), добавили точно 40,0 мл раствора HClO_4 . Раствор прокипятили для удаления CO_2 и на титрование избытка HClO_4 израсходовали 8,70 мл раствора NaOH . Отдельно установили, что на титрование 25,0 мл раствора NaOH расходуется 27,4 мл раствора HClO_4 . Рассчитайте молярные концентрации растворов HClO_4 и NaOH .

3.102. Для идентификации катиона в чистом карбонате 0,140 г пробы растворили в 50,0 мл 0,114 М раствора HCl и прокипятили для удаления CO_2 . На титрование избытка HCl затрачено 24,2 мл 0,0980 М NaOH . Идентифицируйте карбонат.

3.103. Для вычисления массовой доли белка в пшенице найденную массовую долю азота обычно умножают на 5,70. Образец пшеницы массой 0,909 г проанализировали по методу Кьельдаля. Образовавшийся аммиак отогнали в 50,0 мл 0,0506 М HCl ; на титрование избытка кислоты потребовалось 7,46 мл 0,0491 М раствора основания. Рассчитайте массовую долю белка в пшенице.

3.104. При пропускании через раствор, содержащий 50,00 мл 0,0116 н. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($f_{\text{экв.}} = 1/2$), 3,00 л городского воздуха образовывался BaCO_3 . На титрование избытка основания в присутствии фенолфталеина потребовалось 23,6 мл 0,0108 М раствора HCl . Рассчитайте содержание CO_2 в воздухе в объемных процентах, если плотность CO_2 1,98 г/л.

3.105. Кристалл кальцита, CaCO_3 , массой 2,500 г растворен в избытке HCl , диоксид углерода удален при кипячении, а избыток кисло-

ты оттитрован стандартным раствором основания. Объем использованной HCl был 45,56 мл, для титрования избытка кислоты требуется 2,25 мл стандартного раствора основания. В случае титрования 43,33 мл раствора основания для его нейтрализации необходимо 46,46 мл раствора HCl. Вычислите молярные концентрации растворов кислоты и основания.

3.106. Недостаточно чистая проба оксида кальция массой 1,500 г растворена в 40,00 мл 0,5000 М раствора HCl. Чтобы оттитровать избыток непрореагировавшей HCl, потребовалось 2,50 мл раствора NaOH. Вычислите массовую долю CaO в пробе, если 1,00 мл раствора HCl соответствует 1,25 мл раствора NaOH.

3.107. Сера, содержащаяся в 1,000 г пробы стали, превращена в SO₂, который, в свою очередь, поглощен 50,00 мл 0,01000 М раствора NaOH. Избыток непрореагировавшего NaOH был оттитрован 22,65 мл 0,01400 М раствора HCl. Вычислите массовую долю серы в стали.

Расчет кривых титрования

В методах, основанных на реакциях кислотного-основного взаимодействия, кривые титрования представляют собой графическое изображение зависимости pH раствора от объема добавленного титранта. Кривые титрования позволяют количественно охарактеризовать процесс титрования, а также теоретически обосновать правильность выбора того или иного индикатора.

Для построения кривой титрования рассчитывают значения pH: 1) до точки эквивалентности; 2) в точке эквивалентности; 3) после точки эквивалентности.

Расчет значений pH раствора при титровании сильной кислоты сильным основанием. Уравнение реакции, лежащей в основе титрования, может быть записано следующим образом:



или в упрощенном виде:



Начальное значение pH раствора находят из концентрации кислоты (C_{H^+}):

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg C_{\text{H}^+} . \quad (3.19)$$

После прибавления раствора титранта концентрация кислоты меняется и до точки эквивалентности концентрация ионов водорода вычисляется по формуле:

$$[H^+] = \frac{C_{H^+} \cdot V_{\text{кис.}} - C_{OH^-} \cdot V_{\text{осн.}}}{V_{\text{кис.}} + V_{\text{осн.}}}, \quad (3.20)$$

$$pH = -\lg [H^+],$$

где C_{OH^-} - концентрация стандартного раствора основания (титранта);

$V_{\text{кис.}}$ - объем раствора кислоты, взятый для титрования;

$V_{\text{осн.}}$ - объем раствора титранта, добавляемый в процессе титрования.

В точке эквивалентности $[H^+] = [OH^-]$, следовательно, $pH=7$.

После точки эквивалентности значение pH определяется избытком прибавленного основания:

$$[OH^-] = \frac{C_{OH^-} \cdot V_{\text{осн.}} - C_{H^+} \cdot V_{\text{кис.}}}{V_{\text{осн.}} + V_{\text{кис.}}}, \quad (3.21)$$

$$pOH = -\lg [OH^-]; \quad pH = 14 - pOH. \quad (3.22)$$

Расчет значений pH раствора при титровании слабой одноосновной кислоты сильным основанием. Реакцию, лежащую в основе титрования, можно представить в следующем виде:



Начальное значение pH раствора рассчитывается по формуле:

$$pH = \frac{1}{2} \cdot pK_{HA} - \frac{1}{2} \cdot \lg C_{HA}, \quad (3.23)$$

где K_{HA} - константа диссоциации кислоты HA;

C_{HA} - исходная концентрация кислоты.

При добавлении щелочи к раствору слабой кислоты в титруемом растворе образуется буферная смесь. Значения pH до точки эквивалентности находят по формуле:

$$pH = pK_{HA} - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}, \quad (3.24)$$

где C_{HA} и C_{A^-} - концентрации компонентов буферной смеси. В точке эквивалентности рН раствора будет определяться гидролизом соли и вычисляется по уравнению:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot pK_{HA} - \frac{1}{2} \cdot \lg C_{A^-} \quad (3.25)$$

где C_{A^-} - концентрация соли.

После точки эквивалентности рН определяется избытком прилитой щелочи и рассчитывается по формулам (3.21) и (3.22).

Расчет значений рН при титровании слабого основания сильной кислотой. Реакция, лежащая в основе титрования, описывается следующим уравнением:



Начальное значение рН титруемого раствора определяется концентрацией гидроксид-иона слабого основания:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot pK_{BOH} + \frac{1}{2} \cdot \lg C_{BOH} \quad (3.26)$$

где K_{BOH} - константа диссоциации слабого основания;

C_{BOH} - исходная концентрация раствора основания.

При добавлении титранта в растворе образуется буферная смесь, рН раствора до точки эквивалентности вычисляют по формуле:

$$pH = 14 - pK_{BOH} + \lg \frac{C_{BOH}}{C_{B^+}} \quad (3.27)$$

где C_{BOH} и C_{B^+} - концентрации компонентов буферной смеси.

В точке эквивалентности рН раствора находят по формуле:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \cdot pK_{BOH} + \frac{1}{2} \cdot \lg C_{B^+} \quad (3.28)$$

где C_{B^+} - концентрация соли.

После точки эквивалентности концентрация ионов водорода будет определяться избытком прибавленного титранта и рассчитывается по формуле (3.20).

Титрование многоосновных кислот сильными основаниями.

Основное различие в расчетах кривых титрования одно- и многоосновных кислот связано со ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот и, следовательно, с возможным наличием двух и более скачков титрования. При титровании многоосновных кислот (H_nA) буферные смеси содержат анионы $H_mA^{(n-m)-}$ и $H_{m-1}A^{(n-m+1)-}$, в точках эквивалентности присутствуют анионы кислых солей $H_mA^{(n-m)-}$. Если константы диссоциации по отдельным ступеням заметно отличаются друг

от друга ($K_m/K_{m+1} \geq 10^4$), то рН в точках эквивалентности может быть вычислен по уравнению:

$$pH = \frac{pK_m + pK_{m+1}}{2} . \quad (3.29)$$

Пример 3.10. Вычислите рН раствора, если к 20,00 мл 0,200 М раствора HCl при титровании добавлено: 1) 17,00 мл; 2) 20,00 мл и 3) 21,00 мл 0,200 М раствора NaOH.

Решение. Рассчитываем концентрации кислоты ($C_{\text{кис.}}$) и основания ($C_{\text{осн.}}$) после разбавления. Затем с учетом реакции между ними и в зависимости от того, какой из реагентов будет в избытке, вычисляем C_{H^+} или C_{OH^-} .

1). Добавлено 17,00 мл раствора NaOH:

$$C_{\text{кис.}} = \frac{0,200 \cdot 20,00}{37,00} = 0,108 \text{ моль/л ;}$$

$$C_{\text{осн.}} = \frac{0,200 \cdot 17,00}{37,00} = 0,0919 \text{ моль/л .}$$

После реакции нейтрализации в избытке остается HCl .

$$C_{\text{H}^+} = 0,108 - 0,0919 = 0,0161 = 1,61 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л .}$$

$$pH = -\lg(1,61 \cdot 10^{-2}) = 1,79 .$$

2). Добавлено 20,00 мл раствора NaOH:

$$C_{\text{кис.}} = \frac{0,200 \cdot 20,00}{40,00} = 0,100 \text{ моль/л ;}$$

$$C_{\text{осн.}} = \frac{0,200 \cdot 20,00}{41,00} = 0,100 \text{ моль/л .}$$

К раствору кислоты добавлено эквивалентное количество щелочи, раствор нейтрален, рН = 7 .

3). Добавлено 21,00 мл раствора NaOH:

$$C_{\text{кис.}} = \frac{0,200 \cdot 20,00}{41,00} = 0,0976 \text{ моль/л ;}$$

$$C_{\text{осн.}} = \frac{0,200 \cdot 21,00}{41,00} = 0,102 \text{ моль/л .}$$

Щелочь присутствует в избытке.

$$C_{\text{OH}^-} = 0,102 - 0,0976 = 0,0044 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л .}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg(4,4 \cdot 10^{-3}) = 11,64 .$$

Пример 3.11. К 40 мл 0,1 М раствора муравьиной кислоты ($pK = 3,75$) добавлено 17,25 мл 0,1035 М раствора едкого натра. Вычислите рН полученного раствора.

Решение. Запишем уравнение реакции, лежащей в основе титрования:



Найдем концентрации кислоты ($C_{\text{кис.}}$) и основания ($C_{\text{осн.}}$) с учетом разбавления:

$$C_{\text{кис.}} = \frac{0,1 \cdot 40}{57,25} = 0,07 \text{ моль / л ;}$$

$$C_{\text{осн.}} = \frac{0,1035 \cdot 17,25}{57,25} = 0,03119 \text{ моль / л .}$$

В растворе имеем буферную смесь, образованную избытком кислоты

$$C_{\text{НА}} = 0,07 - 0,03119 = 0,04 \text{ моль/л}$$

и солью, концентрация которой равна концентрации добавленного основания:

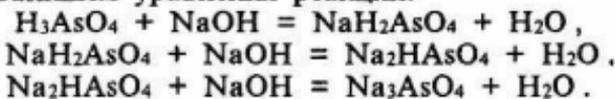
$$C_{\text{А}^-} = 0,03119 \text{ моль/л .}$$

Значение рН рассчитываем по уравнению (3.24):

$$\text{рН} = 3,75 - \lg \frac{0,04}{0,03119} = 3,64 .$$

Пример 3.12. К 15,50 мл 0,100 М раствора мышьяковой кислоты ($pK_1 = 2,25$; $pK_2 = 6,77$; $pK_3 = 11,53$) добавлено: 1) 31,00 мл ; 2) 37,20 мл 0,100 М раствора NaOH. Вычислите рН раствора.

Решение. Запишем уравнения реакций:



Найдем концентрации кислоты ($C_{\text{кис.}}$) и основания ($C_{\text{осн.}}$) с учетом разбавления:

1). Добавлено 31,00 мл раствора NaOH:

$$C_{\text{кис.}} = \frac{0,100 \cdot 15,50}{46,50} = 0,0333 \text{ моль / л ;}$$

$$C_{\text{осн.}} = \frac{0,100 \cdot 31,00}{46,50} = 0,0667 \text{ моль / л .}$$

Концентрация основания вдвое больше концентрации кислоты. В растворе присутствует только Na_2HASO_4 , рН можно вычислить по уравнению (3.29):

$$pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{6,77 + 11,53}{2} = 9,15 .$$

2). Добавлено 37,20 мл раствора NaOH:

$$C_{\text{кис.}} = \frac{0,100 \cdot 15,50}{52,70} = 0,0294 \text{ моль/л ;}$$

$$C_{\text{осн.}} = \frac{0,100 \cdot 37,20}{52,70} = 0,0706 \text{ моль/л .}$$

В данном случае имеем буферную смесь, образованную Na_2HAsO_4 и Na_3AsO_4 :

$$pH = pK_3 - \lg \frac{C_{\text{HAsO}_4^{2-}}}{C_{\text{AsO}_4^{3-}}} = 11,53 - \lg \frac{0,0176}{0,0118} = 9,70 .$$

ЗАДАЧИ

3.108. К 20 мл 0,12 М раствора гидроксида натрия добавлено 5,2 мл 0,24 М раствора хлороводородной кислоты. Вычислите pH полученного раствора.

3.109. К 25 мл азотной кислоты с титром 0,006128 добавлено 20,25 мл 0,1105 М раствора едкого натра. Вычислите pH полученного раствора.

3.110. К 20 мл 0,175 н. раствора серной кислоты ($f_{\text{экв.}} = 1/2$) добавлено 35 мл раствора гидроксида натрия, титр которого равен 0,004000. Вычислите pH полученного раствора.

3.111. 0,1 М раствор хлороводородной кислоты нейтрализован 0,1 М раствором едкого натра на 80 %. Вычислите pH полученного раствора.

3.112. К 20 мл 0,15 М раствора муравьиной кислоты добавлено 40 мл 0,075 М раствора KOH. Вычислите pH полученного раствора.

3.113. К 100 мл 0,1 М раствора одноосновной кислоты ($K=1 \cdot 10^{-6}$) добавлено 99,9 мл 0,1 М раствора NaOH. Вычислите pH полученного раствора.

3.114. К 30 мл 0,15 М раствора уксусной кислоты добавлено 60 мл 0,075 М раствора гидроксида натрия. Вычислите pH полученного раствора.

3.115. К 50 мл 0,1 М раствора н-бутиламина ($\text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $K=4 \cdot 10^{-4}$) добавлено 20 мл 0,25 М раствора HCl. Вычислите pH полученного раствора.

3.116. 0,1 н. раствор буры ($f_{\text{экв.}} = 1/2$) оттитрован на 100 % 0,1 М раствором хлороводородной кислоты. Вычислите рН полученного раствора.

3.117. К 20 мл 0,1036 М раствора фосфорной кислоты добавлено 15,82 мл 0,1307 М раствора гидроксида натрия. Вычислите рН полученного раствора.

3.118. К 25 мл 0,12 М раствора фосфорной кислоты добавлено 30,00 мл 0,25 М раствора КОН. Вычислите рН полученного раствора.

3.119. К 15,05 мл 0,1 М раствора фосфорной кислоты добавлено 45,15 мл 0,1 М раствора NaOH. Вычислите рН полученного раствора.

3.120. К 24,30 мл 0,12 М раствора Na_3PO_4 добавлено 40,52 мл 0,12 М раствора HCl. Вычислите рН полученного раствора.

3.121. К 20 мл 0,125 М раствора карбоната натрия добавлено 24,00 мл 0,1 М раствора HCl. Вычислите рН полученного раствора.

3.122. К 20,50 мл 0,1 М раствора мышьяковой кислоты добавлено 45 мл 0,1 М раствора КОН. Вычислите рН полученного раствора.

3.123. К 18,75 мл 0,112 М раствора щавелевой кислоты добавлено 30,00 мл 0,109 М раствора NaOH. Вычислите рН полученного раствора.

3.124. К 18,75 мл 0,1 М раствора гидразина (N_2H_4) добавлено 14,5 мл 0,125 М раствора HCl. Вычислите рН полученного раствора.

3.125. К 19,25 мл 0,105 М раствора гидроксиламина (NH_2OH) добавлено 10,10 мл 0,1 М раствора HCl. Вычислите рН полученного раствора.

✓ 3.126. К 25 мл 0,02723 М раствора HCl добавлено 20 мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 . Вычислите рН полученного раствора.

3.127. К 20,50 мл раствора HCl добавлено 20,55 мл 0,100 М раствора аммиака, рН полученного раствора равен 7,52. Найдите молярную концентрацию раствора HCl.

3.128. К 14,78 мл раствора фосфорной кислоты добавлено 30,00 мл 0,0980 М раствора NaOH, рН полученного раствора равен 2,50. Найдите молярную концентрацию эквивалента раствора H_3PO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/3$).

3.129. К 20,15 мл 0,100 М раствора Na_3PO_4 добавлено 19,84 мл раствора HClO_4 , рН полученного раствора равен 5,72. Найдите молярную концентрацию раствора HClO_4 .

3.130. К 24,30 мл 0,120 М раствора Na_3PO_4 добавлено 40,52 мл раствора HNO_3 , рН полученного раствора равен 7,80. Найдите молярную концентрацию раствора HNO_3 .

✓ 3.131. К 25,00 мл 0,100 М раствора карбоната натрия добавлено 14,71 мл раствора HCl, рН полученного раствора равен 7,00. Найдите молярную концентрацию раствора HCl.

3.132. К 22,00 мл 0,2500 М раствора HCl добавлено 22,20 мл раствора карбоната натрия, pH полученного раствора равен 4,65. Найдите молярную концентрацию эквивалента раствора Na_2CO_3 ($f_{\text{экв.}} = 1/2$).

3.133. К 20,00 мл 0,125 М раствора фосфорной кислоты добавлено 50,00 мл раствора NaOH, pH полученного раствора равен 11,50. Найдите молярную концентрацию раствора NaOH.

3.134. К 25,00 мл 0,100 М раствора дигидрофосфата калия добавлено 24,50 мл раствора KOH, pH полученного раствора равен 8,40. Рассчитайте молярную концентрацию раствора KOH.

Погрешности титрования

Точность определения зависит от многих факторов. Один из них — точность отсчета объема раствора титранта по бюретке, обычно применяемой для титрования. Погрешность отсчета по шкале, разделенной на десятые доли миллилитра, составляет, как правило, не менее 0,02 мл. Оптимальный объем расходуемого раствора титранта принимают равным 20 мл (уменьшение этого объема приводит к увеличению относительной погрешности определения, а чрезвычайное увеличение объема неудобно по чисто практическим соображениям; нужно два или три раза наполнить бюретку, а это увеличивает продолжительность анализа и приводит к дополнительным погрешностям).

Таким образом, в обычных условиях относительная погрешность (Δ) отсчета объема раствора титранта по бюретке составляет

$$\Delta = \frac{0,02 \cdot 100}{20} = 0,1\%$$

При других операциях, связанных с определениями в титриметрическом анализе, например, при выборе индикатора, такую погрешность считают допустимой.

Погрешности, источником которых является неправильный выбор индикатора, обусловлены несовпадением показателя титрования индикатора pT (значение pH, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски) и pH в точке эквивалентности.

Различают следующие типы индикаторных погрешностей:

1) водородная (H-погрешность) или гидроксидная (OH- погрешность) погрешности, возникающие в тех случаях, когда индикатор меняет свою окраску при некотором избытке сильной кислоты или сильного основания соответственно;

2) кислотная (HA-погрешность) или основная (BOH- погрешность) погрешности, обусловленные тем, что в момент изменения

окраски индикатора в растворе остается неоттитрованной некоторая часть слабой кислоты или слабого основания.

Важен также знак погрешности. Если при наличии индикаторной погрешности анализируемый раствор в конце титрования получился несколько недотитрованным, то соответствующая индикаторная погрешность имеет знак "-", если же раствор получился несколько перетитрованным, то погрешность имеет знак "+".

Формулы для расчета индикаторных погрешностей приводятся без пояснений. Подробные пояснения изложены в учебной литературе.

Водородная погрешность (x_H) может быть вычислена по следующей формуле:

$$x_H = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{C_H \cdot V_1} \cdot 100\%, \quad (3.30)$$

где pT - показатель титрования индикатора;

C_H - концентрация титруемой сильной кислоты, моль/л;

V_1 - исходный объем анализируемого раствора;

V_2 - объем раствора в конце титрования.

Гидроксидную погрешность (x_{OH}) рассчитывают по формуле:

$$x_{OH} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{C_{OH} \cdot V_1} \cdot 100\%, \quad (3.31)$$

где C_{OH} - концентрация сильного основания, моль/л.

Кислотная погрешность (x_{HA}) вычисляется по формуле:

$$x_{HA} = \frac{a}{a + b} \cdot 100\%, \quad (3.32)$$

где a - количество неоттитрованной кислоты;

b - количество оттитрованной кислоты.

Для нахождения величин a и b используют следующее соотношение:

$$\frac{a}{b} = \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K_{HA}} = \frac{10^{-pT}}{K_{HA}}, \quad (3.33)$$

где K_{HA} - константа диссоциации титруемой кислоты.

Основную погрешность титрования (x_{BOH}) рассчитывают по формуле:

$$x_{BOH} = \frac{a}{a + b} \cdot 100\%, \quad (3.34)$$

где a - количество неоттитрованного основания;

b - количество оттитрованного основания.

Для нахождения величин a и b используют следующее соотношение :

$$\frac{a}{b} = \frac{[\text{ВОН}]}{[\text{В}^+]} = \frac{[\text{ОН}^-]}{K_{\text{ВОН}}} = \frac{10^{(4-pT)}}{K_{\text{ВОН}}}, \quad (3.35)$$

где $K_{\text{ВОН}}$ - константа диссоциации титруемого основания.

Пример 3.13. Чему равна индикаторная погрешность титрования 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH с индикатором метиловым красным ($pT = 5$) ?

Решение. Точка эквивалентности достигается в этом случае при $pH = 7$. Титрование с метиловым красным заканчивается при $pH = 5$, следовательно, в растворе останется некоторый избыток H^+ -ионов, обуславливающих водородную погрешность. Поскольку концентрации кислоты и основания одинаковы, то $V_2 = 2V_1$. Водородную погрешность рассчитываем по формуле (3.30):

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

Знак “-” погрешность имеет потому, что раствор HCl недотитрован. Индикатор пригоден для данного титрования.

Пример 3.14. Чему равна индикаторная погрешность титрования 0,1 М раствора NH_4OH 0,1 М раствором HCl с индикаторами: 1) фенолфталеином ($pT = 9$); 2) метиловым оранжевым ($pT = 4$) ?

Решение. Значение pH раствора в точке эквивалентности равно:

$$pH = 7 - \frac{4,76}{2} - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,05 = 5,27.$$

1). Титрование с фенолфталеином заканчивается при $pH = 9$, следовательно, в растворе останется неоттитрованным некоторое количество NH_4OH , обуславливающее ВОН -погрешность:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{ОН}^-]}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-5}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = \frac{0,57}{1}.$$

Отсюда

$$x_{\text{ВОН}} = \frac{0,57}{0,57 + 1} \cdot 100\% = -36\%.$$

Следовательно, фенолфталеин непригоден для данного титрования.

2). При титровании NH_4OH с метиловым оранжевым титрование заканчивается при $\text{pH} = 4$, что обуславливает возникновение H -погрешности:

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

Погрешность достаточно мала, следовательно, метиловый оранжевый вполне пригоден для данного титрования.

ЗАДАЧИ

3.135. При титровании 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH использовали индикатор с $\text{pT} = 4$. Рассчитайте индикаторную погрешность титрования.

3.136. Рассчитайте индикаторную погрешность титрования 0,2 М раствора KOH с помощью 0,2 М раствора HCl , если использован индикатор с $\text{pT} = 3$.

3.137. Рассчитайте погрешность титрования 20 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты 0,1 М раствором NaOH , если использован индикатор: 1) с $\text{pT} = 10$; 2) с $\text{pT} = 7$.

3.138. Рассчитайте погрешность титрования 0,1 М раствора HCOOH 0,1 М раствором NaOH , если титрование закончили при: 1) $\text{pH} = 5,0$; 2) $\text{pH} = 9,0$.

3.139. Рассчитайте индикаторную погрешность титрования 0,01 М раствора аммиака 0,01 М раствором HCl , если титрование закончили при: 1) $\text{pH} = 4$; 2) $\text{pH} = 7$.

3.140. Рассчитайте индикаторную погрешность титрования 0,01 М раствора HCl 0,01 М раствором NaOH с фенолфталеином ($\text{pT} = 9$).

3.141. Можно ли титровать 0,01 М раствор HCl 0,01 М раствором NaOH с бромфеноловым синим ($\text{pT} = 3,8$)?

3.142. Чему равна индикаторная погрешность титрования 0,1 М раствора NaOH 0,1 М раствором HCl с метиловым красным ($\text{pT} = 5$)?

3.143. Рассчитайте индикаторную погрешность титрования 0,1 М раствора NaOH 0,1 М раствором HCl с тимолфталеином ($\text{pT} = 10$).

3.144. Вычислите индикаторную погрешность титрования 0,1 М раствора HCl 0,2 М раствором NaOH с метиловым красным ($\text{pT} = 5$).

3.145. Можно ли точно оттитровать 0,2 М раствор HCl 0,2 М раствором NaOH с *орто*-крезолфталеином ($\text{pT} = 9$)?

3.146. Можно ли точно оттитровать 0,01 М раствор NH_4OH 0,01 М раствором HCl с фенолфталеином ($\text{pT} = 9$)?

3.147. Вычислите индикаторную погрешность титрования 0,01 М раствора NH_4OH 0,01 М раствором HCl с тимолфталеином ($\text{pT} = 10$).

3.148. С каким индикатором можно оттитровать раствор CH_3COOH , чтобы кислотная погрешность не превышала 0,1 % ?

3.149. Вычислите индикаторную погрешность титрования 0,1 М раствора HCOOH 0,1 М раствором NaOH с метиловым оранжевым ($pT = 4$).

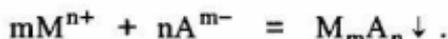
3.150. Рассчитайте индикаторную погрешность титрования 0,1 М раствора HF 0,1 М раствором NaOH с фенолфталеином ($pT = 9$).

3.151. Вычислите погрешность титрования ацетата натрия хлороводородной кислотой с индикатором метиловым красным ($pT=5$).

Вычисление результатов анализа

Методы осадительного титрования основаны на реакциях образования малорастворимых соединений. Хорошо разработанными методами осаждения являются *аргентометрия* (титрант - AgNO_3) и *меркурометрия* (титрант - $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$).

Реакцию, лежащую в основе титрования, можно представить в следующем виде:

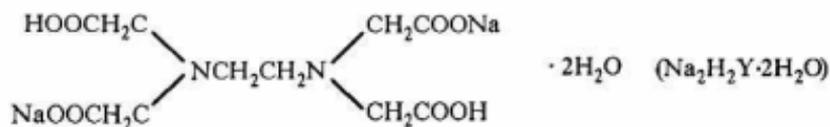


Все расчеты в осадительном титровании, как и в других титриметрических методах, проводятся на основе закона эквивалентов.

В расчетах используется величина произведения растворимости образующегося осадка $\text{IP}_{\text{M}_m\text{A}_n}$:

$$\text{IP}_{\text{M}_m\text{A}_n} = [\text{M}]^m \cdot [\text{A}]^n .$$

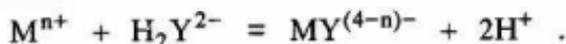
Из методов комплексообразования наиболее широкое распространение в аналитической практике получило *комплексометрическое (хелатометрическое)* титрование. В этом методе титриметрии в качестве стандартных растворов используют комплексоны - полиаминополикарбоновые кислоты и их производные. Чаще всего титрантом в комплексометрии является динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



где Y^{4-} - анион этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Очень важно для анализа то, что ЭДТА реагирует с ионами металлов всегда в молярном отношении 1:1, все комплексы с ЭДТА растворимы в воде, большинство из них бесцветны или слабоокрашены.

Реакцию между ионами металла M^{n+} и комплексоном H_2Y^{2-} можно выразить уравнением



Состояние равновесия этой реакции характеризуется условной константой устойчивости комплексопата $MY^{(4-n)-}$ (β'_{MY}):

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY^{(4-n)-}]}{[M^{n+}] \cdot C_Y} = \frac{[MY^{(4-n)-}] \cdot \alpha_4}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]} = \beta_{MY} \cdot \alpha_4, \quad (3.36)$$

где C_Y - общая концентрация незакомплексованного ЭДТА;

α_4 - доля незакомплексованного реагента, существующего в виде Y^{4-} ;

β_{MY} - табличное значение константы устойчивости комплексопата $MY^{(4-n)-}$.

Концентрация C_Y может быть рассчитана из уравнения материального баланса следующим образом:

$C_Y = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$,
 где $[H_4Y]$, $[H_3Y^{-}]$, $[H_2Y^{2-}]$, $[HY^{3-}]$, $[Y^{4-}]$ - равновесные концентрации частиц, образующихся при диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Доля незакомплексованного реагента α_4 вычисляется по следующей формуле:

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4},$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 - константы диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Пример 3.15. Какую массу смеси, содержащей 25,00 % KBr , 65,00% KCl и 10,00 % KNO_3 , следует взять для анализа, чтобы на ее титрование было израсходовано 20,15 мл 0,1032 н. раствора $Hg_2(NO_3)_2$ ($f_{экр.} = 1/2$)?

Решение. Примем за x г навеску вещества, взятую для анализа. Тогда количество вещества KBr и KCl составит:

$$n(KBr) = \frac{x \cdot 25,00}{100 \cdot M(KBr)}; \quad n(KCl) = \frac{x \cdot 65,00}{100 \cdot M(KCl)}.$$

В точке эквивалентности $n(KBr) + n(KCl) = n(1/2 Hg_2(NO_3)_2)$,

где $n(1/2 Hg_2(NO_3)_2) = \frac{N_{Hg_2(NO_3)_2} \cdot V_{Hg_2(NO_3)_2}}{1000}$.

Следовательно,

$$\frac{x \cdot 25,00}{100 \cdot 119,0} + \frac{x \cdot 65,00}{100 \cdot 74,55} = \frac{0,1032 \cdot 20,15}{1000};$$

$$x = 0,1922 \text{ г.}$$

Пример 3.16. Какая масса ртути содержалась в 250,0 мл раствора, если после прибавления к 50,00 мл его 25,00 мл 0,01000 М раствора ЭДТА избыток последнего оттитровали 10,50 мл 0,01000 М раствора $MgSO_4$?

Решение. Количество вещества ЭДТА, добавленное с избытком к 50,00 мл анализируемого раствора, составляет

$$n(\text{ЭДТА}) = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}}{1000} .$$

Количество вещества $MgSO_4$, затраченное на оттитровывание избытка ЭДТА, составляет

$$n(MgSO_4) = \frac{C_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}}{1000} .$$

В точке эквивалентности справедливо соотношение

$$n(Hg) = n(\text{ЭДТА}) - n(MgSO_4) .$$

Следовательно, масса ртути ($M(Hg) = 200,6$) в растворе x г равна:

$$x = \left(\frac{0,01000 \cdot 25,00}{1000} - \frac{0,01000 \cdot 10,50}{1000} \right) \cdot \frac{250,0}{50,00} \cdot 200,6 = 0,1454 \text{ г} .$$

ЗАДАЧИ

3.152. При анализе серебряного сплава, содержащего 85,00 % Ag, взяли навеску 0,5000 г. Вычислите молярную концентрацию раствора KSCN, взятого для титрования, если потребовалось 50,00 мл этого раствора.

3.153. На титрование раствора, полученного растворением 0,2082 г NaBr, израсходовано 22,80 мл раствора $Hg_2(NO_3)_2$. На титрование 20,00 мл раствора $Hg_2(NO_3)_2$ затрачено 19,82 мл раствора NH_4SCN . Определите молярную концентрацию и титр раствора NH_4SCN .

3.154. В мерную колбу емкостью 250 мл поместили 25,00 мл разбавленной HCl и довели водой до метки. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 24,37 мл 0,9850 М раствора $AgNO_3$. Сколько граммов HCl содержится в 1 л исследуемой кислоты?

3.155. Какую навеску силиката с массовой долей Fe_2O_3 около 4 % следует взять для прямого комплексометрического титрования железа(III), чтобы затратить около 20 мл 0,020 М раствора ЭДТА ?

3.156. Какую навеску смеси с массовыми долями NaCl - 56 % и KCl 41 % следует взять для анализа, чтобы при титровании хлорид-ионов расход 0,12 М раствора нитрата серебра составил около 20 мл ?

3.157. Сколько граммов чистой ртути следует растворить в 25,00 мл азотной кислоты, чтобы на титрование 25,00 мл полученного раствора расходовалось 20,00 мл раствора NaCl ($T_{\text{NaCl}} = 0,002900$)?

3.158. Анализируемый объект содержит K_2CO_3 , Na_2CO_3 и SiO_2 . Навеску 0,1250 г обработали хлороводородной кислотой, осадок отфильтровали и промыли, фильтрат выпарили и получили 0,1282 г смеси KCl и NaCl . На титрование смеси хлоридов потребовалось 19,70 мл 0,1003 М раствора AgNO_3 . Рассчитайте массовую долю каждого из компонентов в анализируемом объекте.

3.159. Для анализа отобрали из гальванической ванны 2,50 мл электролита цинкования, добавили к нему HCl , NH_4Cl и дифосфат натрия (для маскирования ионов железа) и титровали 23,5 мл 0,0510 М раствора гексацианоферрата(II) калия. При этом цинк осадился в виде малорастворимого соединения $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Вычислите массовую концентрацию (г/л) Zn , ZnSO_4 и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в электролите.

3.160. Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) цианида натрия в электролите серебрения, 5,00 мл которого разбавили в мерной колбе до 50,00 мл. На титрование аликвотной части объемом 5,00 мл до появления исчезающей мути AgCN затрачено 4,45 мл 0,0944 М раствора AgNO_3 .

3.161. Для анализа отобрали 20,0 мл сточной воды, содержащей соединения железа, окислили их до $\text{Fe}(\text{III})$ и осадили в виде гидроксида. Промытый осадок растворили в HCl и оттитровали 4,05 мл 0,0505 М раствора ЭДТА. Вычислите массовую концентрацию (г/л) железа в сточной воде.

3.162. Вычислите массовые доли CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения 1,0000 г пробы и соответствующей обработки объем раствора довели водой до 100,0 мл и на титрование 20,00 мл его для определения суммы Ca и Mg затратили 19,25 мл 0,05140 М раствора ЭДТА, а на титрование Mg израсходовали 6,26 мл того же раствора ЭДТА.

3.163. Навеску смеси NaCl и NaNO_3 марки "х.ч." массой 0,8180 г растворили в мерной колбе емкостью 200,0 мл. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 18,35 мл раствора AgNO_3 ($T_{\text{AgNO}_3/\text{KCl}} = 0,003442$). Вычислите массовые доли (в %) NaCl и NaNO_3 в смеси.

3.164. Определите массовую долю никеля в стали, если после растворения 1,0000 г пробы никель осадили диметилглиоксимом и осадок растворили в HCl . Объем раствора довели до 50,00 мл, на титрование 20,00 мл этого раствора было затрачено 5,45 мл 0,1000 М раствора ЭДТА.

3.165. Определите массовую долю индифферентных примесей в навеске $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 0,6916 г, если после растворения навески

объем раствора довели до 100 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора израсходовали 20,25 мл 0,02500 М раствора ЭДТА.

3.166. Навеску 1,823 г кристаллогидрата нитрата алюминия растворили и разбавили водой в мерной колбе емкостью 100,0 мл. К аликвотной части 10,00 мл этого раствора добавили избыток комплексоната магния. Среднее значение объема 0,02503 М раствора комплексона III, пошедшего на титрование выделившихся ионов магния, составило 18,55 мл. Вычислите массовую долю нитрата алюминия в кристаллогидрате.

3.167. Какую навеску вещества, содержащего по массе 58 % NaCl и 22 % KCl, следует взять, чтобы при действии на нее 25 мл 0,10 М раствора AgNO_3 избыток Ag^+ оттитровывался 5 мл раствора KSCN? Предварительно установлено, что $V(\text{AgNO}_3)/V(\text{KSCN}) = 1,10$.

3.168. Установлено, что на титрование 20,00 мл раствора AgNO_3 требуется 21,00 мл раствора NH_4SCN . К навеске 0,1173 г NaCl добавили 30,00 мл раствора AgNO_3 , а на титрование избытка Ag^+ затрачено 3,20 мл раствора NH_4SCN . Рассчитайте молярные концентрации растворов AgNO_3 и NH_4SCN , а также $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}}$.

3.169. К раствору 0,3850 г вещества, содержащего хлориды, прибавили 25,05 мл 0,1200 М раствора AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 затрачено 3,50 мл 0,1120 М раствора NH_4SCN . Рассчитайте массовую долю хлора в навеске вещества.

3.170. Навеску 0,4100 г вещества перевели в раствор и добавили 24,95 мл 0,0520 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. На титрование избытка гексацианоферрата(II) калия затрачено с учетом поправки на индикатор 9,32 мл 0,0520 М раствора ZnSO_4 . Рассчитайте массовые доли цинка и оксида цинка в навеске.

3.171. Для определения свободного цианида калия отобрали 2,00 мл электролита золочения и добавили к нему 10,00 мл 0,0102 М раствора NiSO_4 и аммонийный буферный раствор. При этом цианид-ионы были связаны в виде комплекса $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. На титрование остатка сульфата никеля затрачено 4,46 мл 0,0105 М раствора ЭДТА. Вычислите массовую концентрацию (г/л) цианида калия в электролите.

3.172. 1,00 л сточной воды, содержащей никель, выпарили досуха и после отделения мешающих примесей получили осадок диметилглиоксимата никеля. Промытый осадок растворили, добавили 10,0 мл 0,0100 М раствора ЭДТА, на титрование избытка которого затратили 3,05 мл 0,0100 М раствора соли магния. Вычислите массовую концентрацию никеля (мг/л) в сточной воде.

3.173. Сколько миллиграммов вещества, содержащего 60 % NaCl и 37 % KCl, следует взять для анализа, чтобы после добавления 25,00 мл 0,1000 М раствора AgNO_3 избыток его оттитровывался 5,00 мл рас-

твора NH_4SCN (1,00 мл раствора NH_4SCN эквивалентен 1,10 мл раствора AgNO_3).

3.174. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв.}}=1/2$), если после прибавления к 20,00 мл его 20,00 мл 0,09940 М раствора ЭДТА на обратное титрование последнего израсходовано 15,24 мл 0,1036 н. раствора ZnCl_2 ($f_{\text{экв.}}=1/2$).

3.175. К 20,00 мл 0,1000 М раствора NiSO_4 прибавили 20,00 мл исследуемого раствора NaCN . Определите молярную концентрацию раствора NaCN , если на титрование избытка NiSO_4 израсходовали 10,24 мл 0,05000 М раствора ЭДТА.

3.176. Рассчитайте массовую долю бромида калия, если навеска образца, равная 1,0000 г, растворена в воде в мерной колбе емкостью 100 мл, для анализа отмерено 25,00 мл раствора. К раствору добавлено 25,00 мл раствора AgNO_3 с титром по бромю 0,003997. Избыток AgNO_3 оттитрован 15,50 мл раствора NH_4SCN с титром по хлору 0,001773.

3.177. К 700,0 мг растворенного в воде образца, содержащего $\text{Fe}(\text{III})$, добавили 20,00 мл 0,0500 М раствора ЭДТА, избыток ЭДТА оттитровали 5,08 мл 0,0420 М раствора $\text{Cu}(\text{II})$. Рассчитайте массовую долю Fe_2O_3 в образце.

3.178. К 1,0000 г образца, содержащего фторид натрия, добавили 50,00 мл 0,1000 М раствора нитрата кальция. Образовавшийся осадок фторида кальция отфильтровали и выделили, а избыток $\text{Ca}(\text{II})$ оттитровали 24,20 мл 0,0500 М раствора ЭДТА. Вычислите массовую долю NaF в образце.

3.179. При определении фосфат-иона к раствору анализируемого образца добавляют стандартный раствор $\text{Bi}(\text{III})$, чтобы осадить фосфат висмута, и избыток висмута оттитровывают ЭДТА. Рассчитайте массовую долю PO_4^{3-} - иона в образце, если известно, что к 650 мг образца добавили 25,00 мл 0,2000 М раствора нитрата висмута, а для титрования избытка этого раствора потребовалось 19,73 мл 0,1000 М раствора ЭДТА.

Расчет кривых титрования

Кривые титрования в методах осаждения строят в координатах: отрицательный логарифм равновесной концентрации определяемого вещества pM ($-\lg[M^{n+}]$) или отрицательный логарифм равновесной концентрации титранта pA ($-\lg[A^{m-}]$) - объем добавленного титранта V_A .

Принцип построения кривых титрования тот же, что и в методе кислотно-основного титрования.

Допустим, что реакция, лежащая в основе титрования, описывается уравнением:



До начала титрования равновесная концентрация определяемого компонента M^+ равна его исходной концентрации C_M , следовательно, $pM = -\lg C_M$. (3.37)

До точки эквивалентности величина pM определяется концентрацией неоттитрованного иона M^+ , поскольку растворимость образующегося малорастворимого соединения в условиях избытка одноименного иона очень мала. С учетом изменения объема при титровании

$$[M^+] = \frac{C_M \cdot V_M - C_A \cdot V_A}{V_M + V_A} \text{ и } pM = -\lg [M^+] , \quad (3.38)$$

где V_M - исходный объем раствора определяемого компонента M^+ ;
 C_A - концентрация титранта,
 V_A - объем добавленного титранта.

Концентрация титранта связана с концентрацией титруемого иона через произведение растворимости PP_{MA}

$$[A^-] = \frac{PP_{MA}}{[M^+]} \text{ и } pA = pPP_{MA} - pM . \quad (3.39)$$

В точке эквивалентности, когда в растворе нет ни избытка титруемого иона, ни избытка титранта, равновесные концентрации $[M^+]$ и $[A^-]$ определяются растворимостью осадка MA

$$[M^+] = [A^-] = \sqrt{PP_{MA}} . \quad (3.40)$$

После точки эквивалентности в растворе имеется избыток титранта, т.е. избыток одноименных ионов A^- . Поэтому

$$[M^+] = \frac{PP_{MA}}{[A^-]} \text{ и } pM = pPP_{MA} - pA . \quad (3.41)$$

С учетом изменения объема

$$[A^-] = \frac{C_A \cdot V_A - C_M \cdot V_M}{V_M + V_A} \text{ и } pA = -\lg [A^-] . \quad (3.42)$$

Кривые титрования в методах хелатометрии строят в координатах: отрицательный логарифм равновесной концентрации определяемого металла $pM (-\lg [M^{n+}])$ - объем добавленного титранта V_Y .

До начала титрования в отсутствие конкурирующих реакций с участием иона металла равновесная концентрация его равна исходной концентрации C_M , поэтому

$$pM = -\lg C_M . \quad (3.43)$$

До точки эквивалентности величина pM определяется концентрацией неоттитрованного металла, так как диссоциацией комплексоната в условиях избытка иона металла обычно можно пренебречь. Следовательно,

$$[M^{n+}] = \frac{C_M \cdot V_M - C_Y \cdot V_Y}{V_M + V_Y} \quad \text{и} \quad pM = -\lg [M^{n+}] , \quad (3.44)$$

где V_M - исходный объем титруемого раствора;

C_Y - концентрация титранта;

V_Y - объем добавленного титранта.

В точке эквивалентности для расчета pM следует использовать условную константу устойчивости комплексоната β'_{MY} . Поскольку в данный момент в растворе нет избытка ни металла, ни титранта, то

$$[M^{n+}] = C_Y \quad \text{и} \quad [MY^{(4-n)-}] = C_M .$$

Следовательно,

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY^{(4-n)-}]}{[M^{n+}] \cdot C_Y} = \frac{C_M}{[M^{n+}]^2} .$$

Отсюда

$$[M^{n+}] = \sqrt{\frac{C_M}{\beta'_{MY}}} \quad \text{и} \quad pM = 1/2 \cdot (\lg \beta'_{MY} - \lg C_M) . \quad (3.45)$$

После точки эквивалентности при дальнейшем прибавлении титранта концентрация комплексоната остается постоянной $[MY^{(4-n)-}] = C_M$. Следовательно,

$$[M^{n+}] = \frac{[MY^{(4-n)-}]}{\beta'_{MY} C_Y} = \frac{C_M}{\beta'_{MY} \cdot C_Y} ,$$

$$pM = \lg \beta'_{MY} + \lg C_Y - \lg C_M . \quad (3.46)$$

Из приведенных уравнений видно, что величина pM не зависит от pH раствора до точки эквивалентности, но зависит от pH в точке эквивалентности и во всех остальных точках, следующих за ней.

Пример 3.17. Рассчитайте pCl и pAg при титровании 100 мл 0,1000 М раствора $NaCl$ 0,1000 М раствором $AgNO_3$, если добавлено 90,11 мл титранта. $PP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Вычислим концентрации NaCl и AgNO_3 с учетом разбавления раствора

$$C_{\text{Cl}} = \frac{0,1000 \cdot 100}{100 + 90,11} = 0,0526 \text{ моль/л,}$$

$$C_{\text{Ag}} = \frac{0,1000 \cdot 90,11}{100 + 90,11} = 0,0474 \text{ моль/л.}$$

Равновесная концентрация хлорида составляет

$$[\text{Cl}^-] = 0,0526 - 0,0474 = 0,00520 = 5,20 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$p\text{Cl} = -\lg[\text{Cl}^-] = -\lg(5,20 \cdot 10^{-3}) = 2,28.$$

Равновесная концентрация иона серебра рассчитывается из величины PPr_{AgCl} :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,20 \cdot 10^{-3}} = 3,42 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

$$p\text{Ag} = -\lg[\text{Ag}^+] = -\lg(3,42 \cdot 10^{-8}) = 7,47.$$

Пример 3.18. Вычислите концентрацию ионов кобальта(II) и $p\text{Co}$, если при титровании 25,00 мл 0,0400 М раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,0500 М раствором ЭДТА было добавлено: 1) 5,00 мл; 2) 30,00 мл титранта. Титрование проводилось в присутствии аммонийного буфера при $\text{pH} = 9,00$. $\beta_{\text{CoY}} = 2,0 \cdot 10^{16}$. Константы диссоциации H_4Y равны: $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2,1 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}$.

Решение: 1). Вычислим концентрации Co^{2+} и ЭДТА (Y^{4-}) с учетом разбавления раствора:

$$C_{\text{Co}} = \frac{0,0400 \cdot 25,00}{25,00 + 5,00} = 0,0333 \text{ моль/л,}$$

$$C_{\text{Y}} = \frac{0,0500 \cdot 5,00}{25,00 + 5,00} = 0,00833 \text{ моль/л.}$$

Равновесная концентрация Co^{2+} равна:

$$[\text{Co}^{2+}] = 0,0333 - 0,00833 = 0,0250 = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$p\text{Co} = -\lg[\text{Co}^{2+}] = -\lg(2,50 \cdot 10^{-2}) = 1,60.$$

2). Концентрации ионов Co^{2+} и Y^{4-} с учетом разбавления раствора:

$$C_{\text{Co}} = \frac{0,0400 \cdot 25,00}{25,00 + 30,00} = 0,0182 \text{ моль/л,}$$

$$C_{\text{Y}} = \frac{0,0500 \cdot 30,00}{25,00 + 30,00} = 0,0273 \text{ моль/л.}$$

Избыток комплексона (C'_{Y}) равен:

$$C'_{Y} = 0,0273 - 0,0182 = 0,0091 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Вычислим β'_{CoY} при $pH = 9,00$, используя уравнение (3.36):

$$\alpha_4 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,9 \cdot 10^{-7} \cdot 5,5 \cdot 10^{-11}}{1,0 \cdot 10^{-36} + 1,0 \cdot 10^{-29} + 2,1 \cdot 10^{-23} + 1,45 \cdot 10^{-20} + 7,97 \cdot 10^{-22}} = 5,21 \cdot 10^{-2},$$
$$\beta'_{CoY} = 2,0 \cdot 10^{16} \cdot 5,21 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{15}.$$

По уравнению (3.46) рассчитываем равновесную концентрацию Co^{2+} :

$$[Co^{2+}] = \frac{0,0182}{1,0 \cdot 10^{15} \cdot 9,1 \cdot 10^{-3}} = 2,0 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л,}$$

$$pCo = -\lg [Co^{2+}] = -\lg(2,0 \cdot 10^{-15}) = 14,70.$$

ЗАДАЧИ

3.180. Вычислите pAg и pCl при титровании $0,020$ М раствора $NaCl$ $0,020$ М раствором $AgNO_3$, если к 50 мл раствора $NaCl$ добавлено: 1) $49,5$ мл; 2) $50,5$ мл раствора $AgNO_3$.

3.181. Вычислите pAg и pCl , если к 50 мл $0,025$ М раствора $NaCl$ добавлено 20 мл $0,050$ М раствора $AgNO_3$.

3.182. Вычислите концентрацию хлорид-ионов в растворе, если к 30 мл $0,03$ М раствора KCl добавлено 15 мл $0,06$ М раствора $AgNO_3$.

3.183. При какой концентрации K_2CrO_4 осадок Ag_2CrO_4 начнет выпадать в момент достижения точки эквивалентности при титровании хлорида натрия нитратом серебра?

3.184. Какова должна быть концентрация хромата калия, чтобы при титровании бромида калия нитратом серебра осадок хромата серебра начинал выпадать: 1) в точке эквивалентности; 2) при добавлении избытка титранта, не превышающего $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л?

3.185. Найдите pCl и pHg_2 при титровании $0,050$ М раствора KCl $0,075$ М раствором $Hg_2(NO_3)_2$, если к $40,0$ мл раствора KCl добавлено: 1) $12,0$ мл; 2) $12,5$ мл; 3) $13,33$ мл раствора $Hg_2(NO_3)_2$.

3.186. Рассчитайте скачок по шкале pCl при титровании $0,1$ М раствора $NaCl$ $0,1$ М раствором $AgNO_3$ в интервале $\pm 0,1\%$.

3.187. Рассчитайте скачок по шкале pAg при титровании $0,1$ н. раствора K_2CrO_4 ($f_{эв.} = 1/2$) $0,1$ М раствором $AgNO_3$ в интервале $\pm 0,1\%$.

3.188. Рассчитайте значения pAg и pCl в точке эквивалентности при титровании $0,1$ М раствора $NaCl$ $0,1$ М раствором $AgNO_3$.

3.189. Рассчитайте скачок по шкале pAg при титровании 0,1 М растворов $NaCl$, $NaBr$ и NaI 0,1 М раствором $AgNO_3$ в интервале $\pm 0,1 \%$. По результатам расчета дайте качественную оценку зависимости величины скачка титрования от значения произведения растворимости образующегося соединения.

3.190. При титровании 25 мл 0,1 М раствора $NaCl$ 0,1 М раствором $AgNO_3$ в качестве индикатора применяют 5,0 %-ный (по массе) раствор K_2CrO_4 ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$). Сколько миллилитров этого раствора надо добавить к анализируемому, чтобы осадок Ag_2CrO_4 начал выделяться в точке эквивалентности?

3.191. Рассчитайте скачок по шкале pBr в интервале $\pm 1 \%$ при титровании 0,1 М раствора $NaBr$ 0,1 М раствором $AgNO_3$ и 0,01 М раствора $NaBr$ 0,01 М раствором $AgNO_3$. Дайте качественную оценку изменения скачка титрования при уменьшении концентрации растворов.

3.192. Вычислите концентрацию CN^- и pCN в процессе титрования 20,0 мл 0,050 М раствора KCN 0,020 М раствором $AgNO_3$, если добавлено: 1) 24,8 мл; 2) 25,2 мл раствора $AgNO_3$. Реакция проводится при $pH = 9,2$.

3.193. Вычислите концентрацию Cl^- , если к 50,0 мл 0,025 М раствора KCl добавлено 20,0 мл 0,0325 М раствора $Hg(NO_3)_2$.

3.194. Найдите концентрацию Ca^{2+} и pCa в процессе титрования 0,050 М раствора $CaCl_2$ 0,10 М раствором ЭДТА, если к 50,0 мл раствора $CaCl_2$ добавлено: 1) 24,98 мл; 2) 25,00 мл; 3) 25,02 мл раствора ЭДТА. $pH = 12$.

3.195. Найдите концентрацию Cu^{2+} и pCu в процессе титрования 0,025 М раствора $CuSO_4$ 0,050 М раствором ЭДТА, если к 100,0 мл раствора $CuSO_4$ добавлено: 1) 49,95 мл; 2) 50,05 мл раствора реагента. Титрование проводится в присутствии формиатной буферной смеси при $pH = 4$.

3.196. Рассчитайте скачок по шкале pNi при титровании 0,10 М раствора $NiSO_4$ 0,10 М раствором ЭДТА при $pH = 9,00$ в интервале $\pm 0,1 \%$.

3.197. Рассчитайте скачок по шкале pCo при титровании 0,010 М раствора $CoCl_2$ 0,010 М раствором ЭДТА ($pH = 10,00$) в интервале $\pm 0,1 \%$.

3.198. В каком интервале значений pZn должен лежать pT металлохромного индикатора при титровании 0,10 М раствора $ZnSO_4$ 0,10 М раствором ЭДТА ($pH = 8,00$).

3.199. В каком интервале значений pMg может находиться pT металлохромного индикатора при титровании 0,015 М раствора $MgCl_2$ 0,10 М раствором ЭДТА в присутствии 0,10 М NH_3 и 0,10 М NH_4Cl ? Разбавление раствора не учитывать.

3.200. К 75,0 мл 0,010 М раствора CaCl_2 , содержащего ацетатную буферную смесь ($\text{pH} = 4,5$), добавлено 25,0 мл 0,030 М раствора ЭДТА. Найдите равновесную концентрацию Ca^{2+} в этом растворе.

3.201. К 100,0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, содержащего 0,010 М HNO_3 , добавлено 50,0 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора ЭДТА. Найдите равновесную концентрацию Pb^{2+} в этом растворе.

3.202. Рассчитайте pMn при условии, что к 30,0 мл 0,010 М раствора MnSO_4 , содержащего формиатную буферную смесь ($\text{pH} = 3$), добавлено 20,0 мл 0,015 М раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты.

3.203. Рассчитайте pFe при условии, что к 50,0 мл 0,0125 М раствора FeCl_3 добавлено 25,0 мл 0,030 М раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты. $\text{pH} = 2,5$.

Методы окисления-восстановления

В основе расчетов результатов анализа в методах окисления-восстановления, как и в других методах титриметрического анализа, лежит уравнение соответствующей реакции. Концентрации стандартных растворов при этом удобнее выражать в моль/л эквивалента титранта ($n_{\text{в}}$), а для расчетов количества определяемого вещества использовать молярную массу эквивалента ($M_{\text{экв.}}(A)$).

Приготовление стандартных растворов, вычисление их концентраций и объемов

Пример 3.19. Какой объем 0,5000 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$) необходимо прибавить к 500,0 мл раствора с $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,002800$, чтобы получить: 1) раствор с $T_{\text{KMnO}_4} = 0,004250$; 2) раствор с $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,004000$.

Решение. Пусть x - искомый объем раствора. Поскольку количество вещества KMnO_4 в двух смешиваемых растворах в сумме дает количество вещества в растворе, получаемом после смешивания, можем записать:

$$1) \quad \frac{T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} \cdot V_1}{M_{\text{экв.}}(\text{Fe})} + \frac{n \cdot x_1}{1000} = \frac{T_{\text{KMnO}_4} \cdot (V_1 + x_1)}{M_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4)},$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{Fe}) = M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot M(\text{KMnO}_4) = 31,61 \text{ г/моль.}$$

$$\frac{0,002800 \cdot 500,0}{55,85} + \frac{0,5000 \cdot x_1}{1000} = \frac{0,004250 \cdot (500,0 + x_1)}{31,61},$$

$$x_1 = 115,2 \text{ мл.}$$

$$2) \quad \frac{T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} \cdot V_1}{M_{\text{экв.}}(\text{Fe})} + \frac{n \cdot x_2}{1000} = \frac{T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} \cdot (V_1 + x_2)}{M_{\text{экв.}}(\text{Fe})},$$

$$\frac{0,002800 \cdot 500,0}{55,85} + \frac{0,5000 \cdot x_2}{1000} = \frac{0,004000 \cdot (500,0 + x_2)}{55,85},$$

$$x_2 = 25,05 \text{ мл.}$$

ЗАДАЧИ

3.204. Сколько мл раствора дихромата калия, титр которого равен 0,009968, надо взять, чтобы получить 10 л точно 0,10 н. раствора ($f_{\text{экв.}} = 1/6$) ?

3.205. Сколько мл точно 0,1 н. раствора иода ($f_{\text{экв.}} = 1/2$) надо взять для приготовления 500 мл раствора, 1 мл которого соответствовал бы 0,001 г серы при определении сульфида?

3.206. Какому количеству железа соответствует 1 мл раствора дихромата калия с титром 0,001949 ?

3.207. Сколько граммов перманганата калия, содержащего 96,27% чистого вещества, надо взять, чтобы получить 12,00 л 0,1000 н. раствора ($f_{\text{экв.}} = 1/5$) ?

3.208. Сколько граммов перманганата калия, содержащего 96,51% чистого вещества, надо взять для приготовления 16 л раствора, каждый мл которого соответствовал бы 0,01 г кальция?

3.209. Сколько граммов перманганата калия, содержащего 98,27% чистого вещества, надо взять для приготовления 5 л раствора, каждый миллилитр которого соответствовал бы 0,02 г железа?

3.210. Какого объема мерную колбу следует взять для приготовления раствора из фиксанала, содержащего 0,1000 молярной массы эквивалента KMnO_4 , чтобы 15,00 мл полученного раствора были эквивалентны 0,5882 г соли Мора?

3.211. Какого объема мерную колбу следует взять для приготовления раствора из фиксанала, содержащего в ампуле 0,1000 молярной массы эквивалента иода, чтобы 10,00 мл полученного раствора соответствовали 0,09892 г мышьяковистого ангидрида?

3.212. Какого объема мерную колбу надо взять для приготовления 0,05000 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$) из фиксаля, содержащего в ампуле 0,1000 молярной массы эквивалента?

3.213. До какого объема надо разбавить раствор, приготовленный из фиксаля, содержащего 0,1000 молярной массы эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чтобы 20,00 мл полученного раствора были эквивалентны 0,7843 г соли Мора?

3.214. До какого объема следует разбавить 500,0 мл 0,1000 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чтобы получить раствор с титром по железу 0,005000 ?

3.215. Сколько мл 1,000 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ надо прибавить к 1000 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром по железу 0,003500, чтобы получить раствор с титром по железу 0,004500 ?

3.216. Чему равен титр раствора I_2 по As_2O_3 , если 1,00 мл его эквивалентен 0,03000 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

3.217. Смешаны следующие растворы дихромата калия: 300 мл раствора, содержащего 1,56 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 400 мл 0,0365 М раствора и 250 мл 0,213 н. раствора ($f_{\text{экв.}} = 1/6$); после этого смесь разбавлена до 1 л. Какова молярная концентрация эквивалента полученного раствора в реакции окисления ($f_{\text{экв.}} = 1/6$) ?

3.218. В реакциях осаждения молярная концентрация эквивалента рабочего раствора K_2CrO_4 составляет 0,1000 моль/л. Вычислите молярную концентрацию эквивалента этого раствора в реакциях окисления ($f_{\text{экв.}} = 1/3$).

3.219. Сколько граммов NaNO_2 следует добавить к раствору, содержащему 1,2 г As_2O_3 , чтобы после разбавления до 1,0 л полученный раствор имел суммарную молярную концентрацию эквивалента восстановителей 0,050 моль/л ($f_{\text{экв.}} \text{NaNO}_2 = 1/2$; $f_{\text{экв.}} \text{As}_2\text{O}_3 = 1/4$) ?

3.220. Сколько миллилитров воды надо добавить к 200,0 мл 0,1000 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв.}} = 1/6$) для получения раствора с титром по железу 0,005000 ?

3.221. При стандартизации раствора KMnO_4 было затрачено 0,2643 г чистого As_2O_3 . Оксид мышьяка(III) растворили в растворе NaOH , полученный раствор подкислили и оттитровали 46,40 мл раствора KMnO_4 . Рассчитайте молярную концентрацию раствора KMnO_4 .

3.222. Проба первичного стандарта $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой 0,1936 г растворена в воде, раствор подкислен и после добавления иодида калия на титрование высвободившегося иода затрачено 33,61 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Прямое и заместительное титрование

Пример 3.20. Из технического сульфита натрия массой 0,5600 г приготовили 200,0 мл раствора. На титрование 20,00 мл этого раствора израсходовали 16,20 мл раствора иода, имеющего $T_{I_2/As_2O_3} = 0,002473$. Определите массовую долю Na_2SO_3 в образце.

Решение. В точке эквивалентности $n(Na_2SO_3) = n(I_2)$. Пусть m - масса Na_2SO_3 в образце, тогда

$$\frac{m}{M_{\text{экв.}}(Na_2SO_3)} = \frac{T_{I_2/As_2O_3} \cdot V_{I_2}}{M_{\text{экв.}}(As_2O_3)} \cdot \frac{V_0}{V_A},$$

где V_0 - общий объем раствора;

V_A - объем аликвотной части раствора, взятый для титрования;

$$M_{\text{экв.}}(Na_2SO_3) = 1/2 \cdot M(Na_2SO_3) = 126,04/2 = 63,02 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв.}}(As_2O_3) = 1/4 \cdot M(As_2O_3) = 197,84/4 = 49,46 \text{ г/моль}.$$

Подставив численные значения, получаем:

$$m = \frac{0,002473 \cdot 16,20 \cdot 200,0 \cdot 63,02}{49,46 \cdot 20,00} = 0,5105 \text{ г}.$$

Массовая доля Na_2SO_3 (ω) в образце, равна:

$$\omega = \frac{0,5105 \cdot 100}{0,5600} = 91,15 \text{ \%}.$$

ЗАДАЧИ

3.223. На титрование 20,00 мл раствора $H_2C_2O_4$ ($T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 0,006900$) израсходовали 25,00 мл раствора $KMnO_4$. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента ($f_{\text{экв.}} = 1/5$) и титр раствора $KMnO_4$.

3.224. На титрование 25,00 мл раствора $FeSO_4$ в H_2SO_4 израсходовали 31,25 мл 0,1000 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ ($f_{\text{экв.}} = 1/6$). Сколько мл воды нужно добавить к 200,0 мл раствора соли железа, чтобы получить точно 0,05000 н. раствор?

3.225. Сколько мл раствора тиосульфата натрия потребуется на восстановление иода, выделенного из KI действием 0,1525 г $K_2Cr_2O_7$, если 2 л раствора тиосульфата приготовили из фиксаля, содержащего в ампуле 0,5000 молярной массы эквивалента?

3.226. К раствору KI , содержащему серную кислоту, прибавили 20,0 мл 0,1133 н. раствора $KMnO_4$ ($f_{\text{экв.}} = 1/5$) и выделившийся иод от-

титровали 25,9 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Какова молярная концентрация раствора тиосульфата?

3.227. 25,00 мл раствора KMnO_4 с титром по кислороду 0,0008112 прибавили к раствору, содержащему избыток KI и кислоту, выделившийся при этом иод оттитровали 24,14 мл раствора тиосульфата. Рассчитайте титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по иоду.

3.228. Для определения титра раствора арсенита натрия взято 0,3125 г стандартного образца стали, содержащего 1,05 % марганца. Марганец соответствующей обработкой переведен в MnO_4^- , который затем оттитровали 22,50 мл раствора Na_3AsO_3 . Рассчитайте титр Na_3AsO_3 по марганцу.

3.229. На 50,00 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при титровании расходуется 21,16 мл раствора KOH ($T = 0,01234$). С другой стороны, на титрование 20,00 мл того же раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ требуется 19,67 мл раствора KMnO_4 . Определите титр KMnO_4 по кислороду.

3.230. Какой объем 0,100 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$) требуется для окисления Fe^{2+} из навески 0,40 г руды, содержащей около 50 % железа?

3.231. К навеске 0,1122 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавили в избытке KI и HCl . На титрование выделившегося иода пошло 22,35 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите молярную концентрацию раствора тиосульфата и его титр по иоду.

3.232. К смеси, содержащей избыток иодида и иодата калия, добавили 25,00 мл раствора серной кислоты. Выделившийся иод оттитровали 21,35 мл 0,2513 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите титр серной кислоты по гидроксиду калия.

3.233. Вычислите молярную концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, если 20,00 мл раствора дихромата калия с $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 0,005584$ после добавления KI выделяют такое количество I_2 , которое оттитровывается 32,46 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

3.234. Какую навеску $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (х.ч.) требуется взять для установления титра 0,050 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$), если располагают мерной колбой емкостью 500,0 мл и пипеткой емкостью 10,00 мл?

3.235. Какова должна быть навеска стали, содержащей около 1 % марганца, чтобы после окисления Mn^{2+} до MnO_4^- на титрование 1/5 части раствора расходовалось не более 10,00 мл 0,050 М раствора арсенита натрия?

3.236. Сколько г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ необходимо взять для приготовления 1 л раствора, чтобы на титрование иода, выделившегося при взаимодействии 20,00 мл этого раствора с KI , затрачивалось не более 15,00 мл 0,1000 М раствора тиосульфата натрия?

3.237. Рассчитайте навеску алюминиевого сплава, содержащего около 3 % Си, чтобы при иодометрическом титровании меди затрачивалось не более 20,00 мл тиосульфата натрия, содержащего 15,00 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 л раствора.

3.238. Какую навеску As_2O_3 следует взять, чтобы после растворения ее в мерной колбе емкостью 250,0 мл на титрование 25,00 мл этого раствора затрачивалось не более 20,00 мл раствора иода с титром 0,006518 ?

3.239. Сколько миллиграммов иода содержится в анализируемом растворе, если на титрование его пошло 20,00 мл 0,1040 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

3.240. Какую навеску руды следует взять для анализа, если при титровании выделенного из нее железа(II) 1,00 мл 0,1000 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв.}} = 1/6$) соответствует 1,00 % (масс.) Fe_2O_3 в руде?

3.241. Рассчитайте навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую следует взять в мерную колбу емкостью 500 мл, чтобы на титрование 25,00 мл раствора израсходовать 30,25 мл раствора, содержащего 1,5800 г/л KMnO_4 .

3.242. Какую навеску руды, содержащей около 70 % Fe_2O_3 , надо взять для анализа, чтобы после соответствующей ее обработки на титрование Fe^{2+} затрачивалось 20,00 мл 0,1000 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$) ?

3.243. Кальций осадили в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, осадок отфильтровали, промыли и растворили в разбавленной серной кислоте. Образовавшуюся кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровали 20,15 мл раствора KMnO_4 с титром по CaO 0,01752. Сколько граммов кальция содержалось в пробе?

3.244. Рассчитайте массу Mn^{2+} в растворе, если на его титрование до MnO_2 в слабощелочной среде затрачено 21,20 мл рабочего раствора KMnO_4 , молярная концентрация эквивалента которого при использовании в кислой среде составляет 0,1010 моль/л ($f_{\text{экв.}} = 1/5$).

3.245. Какую массу железной руды следует взять для анализа, чтобы объем 0,1046 М раствора сульфата церия(IV), затраченного на титрование железа, был численно равен массовой доле железа в руде?

3.246. Рассчитайте массу дихромата калия, необходимую для приготовления 1,000 л такого раствора, объем которого при титровании железа в пробе массой 1,000 г был бы численно равен массовой доле железа в пробе.

3.247. Какую массу медной руды следует взять для анализа, чтобы количество миллилитров 0,1050 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ численно равнялось бы массовой доле меди в пробе?

3.248. Путем соответствующей обработки 4,500 г сплава, содержащего свинец, выделен осадок PbCrO_4 . Осадок растворили в кислоте

и добавили избыток KI. На титрование выделившегося иода затрачено 12,50 мл 0,0912 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите массовую долю свинца в сплаве.

3.249. После ряда операций из навески 1,020 г стали содержащейся в ней марганец переведен в раствор в виде MnO_4^- , на титрование которого пошло 12,35 мл 0,1000 н. раствора смеси восстановителей Na_3AsO_3 ($f_{экв.} = 1/2$) и $NaNO_2$ ($f_{экв.} = 1/2$). Вычислите массовую долю марганца в сплаве.

3.250. Для определения содержания серы в стали ее навеску 4,00 г выжигали в трубчатой печи в токе кислорода. Выделившийся SO_2 поглощали водным раствором крахмала и сразу титровали раствором иода. При этом затрачено 1,60 мл раствора иода с титром 0,00660. Вычислите массовую долю серы в стали.

3.251. Рассчитайте массовую долю меди в руде по следующим данным: из 1,200 г руды медь после ряда операций переведена в раствор в виде Cu^{2+} ; при добавлении к этому раствору иодида калия выделился иод, на титрование которого пошло 13,80 мл тиосульфата натрия с титром по меди 0,006500.

3.252. Навеску 0,1500 г известняка растворили в HCl, затем Ca^{2+} осадили в виде CaC_2O_4 ; промытый осадок растворили в разбавленной серной кислоте и оттитровали 18,85 мл раствора $KMnO_4$ с титром по $CaCO_3$ 0,00600. Рассчитайте массовую долю $CaCO_3$ в известняке.

3.253. На титрование Fe^{2+} в растворе, полученном из 0,2115 г руды, содержащей железо, пошло 21,56 мл раствора $KMnO_4$ с титром по кислороду 0,000835. Вычислите массовую долю Fe_2O_3 в руде.

3.254. При анализе навески 0,2505 г доломита выделен осадок CaC_2O_4 , на титрование которого (после его растворения в серной кислоте) пошло 20,10 мл раствора $KMnO_4$ с титром по железу 0,01200. Определите массовую долю $CaCO_3$ в доломите.

3.255. С целью идентификации оксида железа неизвестного состава его навеску 0,1000 г перевели в раствор, восстановили до Fe^{2+} и оттитровали 14,50 мл 0,0894 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ ($f_{экв.} = 1/6$). Из оксидов FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 выберите подходящую формулу.

3.256. Определите массовые доли оксидов железа и алюминия в минерале по следующим данным анализа: масса навески минерала 800 мг; масса прокаленных осадков Fe_2O_3 и Al_2O_3 222,0 мг; на титрование раствора Fe^{2+} , полученного после определенной обработки оксидов, затрачено 8,00 мл 0,1000 н. раствора $KMnO_4$ ($f_{экв.} = 1/5$).

3.257. При кислотно-основном титровании навески 1,200 г вещества, состоящего из смеси $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($f_{экв.} = 1/2$), $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ и индифферентных примесей, израсходовано 18,90 мл 0,5000 М раствора КОН. На титрование другой навески 0,4000 г того же вещества затра-

чено 21,55 мл 0,2500 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$). Вычислите массовые доли основных компонентов вещества.

3.258. Для анализа на содержание примесей меди из гальванической ванны отобрали 50 мл электролита цинкования, подкислили серной кислотой и восстановили Cu^{2+} до свободной меди металлическим цинком. Осадок меди промыли и растворили в азотной кислоте, избыток которой удалили выпариванием. Затем медь(II) заместили эквивалентным количеством иода действием избытка KI и титровали 3,45 мл 0,103 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите массовую концентрацию меди в электролите (г/л).

3.259. Навеска гематита, содержащего 69,96 % железа, равна 0,5000 г. После растворения ее в кислотах полученный раствор разбавлен в мерной колбе до объема 250 мл. Какой объем 0,1215 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$) потребуется для титрования ионов железа, восстановленных до Fe(II) , из 100 мл этого раствора?

3.260. В 20,00 мл раствора FeCl_3 железо восстановили с помощью SnCl_2 (избыток удалили действием HgCl_2) до Fe(II) и оттитровали 19,20 мл 0,1045 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$). Рассчитайте массу Fe , содержащуюся в 100,00 мл исходного раствора.

3.261. Навеску технического CuCl массой 0,2600 г растворили в избытке солянокислого раствора $\text{NH}_4\text{Fe(SO}_4)_2$. На титрование образовавшихся ионов Fe(II) израсходовали 20,18 мл 0,1200 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв.}} = 1/6$). Найдите массовую долю CuCl в образце.

3.262. Определите массовую долю активного хлора в хлорной извести, если навеска ее 1,5000 г растворена в мерной колбе емкостью 500 мл; на титрование иода, выделившегося после прибавления избытка KI к 50,00 мл этого раствора, расходуется 10,56 мл 0,1000 М раствора тиосульфата натрия.

3.263. Сколько миллилитров раствора H_2O_2 , приготовленного разбавлением 25,00 мл 3 %-ного раствора до 250,0 мл, следует взять, чтобы на титрование полученного раствора после обработки его HCl и KI израсходовать 25,00 мл 0,1500 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

3.264. Навеску 4,8900 г технического FeCl_3 растворили в мерной колбе емкостью 250 мл. К 25,00 мл раствора в кислой среде добавили KI . Выделившийся иод оттитровали 32,10 мл 0,09230 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите массовую долю FeCl_3 в образце.

3.265. Навеску 0,2000 г руды, содержащей MnO_2 , обработали концентрированной HCl . Образовавшийся при реакции хлор отогнали и поглотили раствором KI . Выделившийся иод оттитровали 42,50 мл 0,05200 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите массовую долю MnO_2 в руде.

3.266. При определении кальция классическим аналитическим методом его выделяют в виде оксалата, осадок растворяют в кислоте и образующуюся щавелевую кислоту титруют стандартным раствором

перманганата калия. Рассчитайте содержание кальция (в мг) в образце, на титрование которого расходуется 12,63 мл 0,0200 М раствора перманганата.

3.267. Образец горной породы (1,0000 г), содержащей железо, растворяют, железо восстанавливают до Fe^{2+} и титруют дихроматом калия. Чему равна массовая доля Fe_2O_3 в образце, если на титрование железа расходуется 12,40 мл 0,0500 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв.}} = 1/6$) ?

3.268. Навеску образца серусодержащего органического соединения массой 0,1210 г сожгли в токе кислорода, выделяющийся SO_2 поглотили раствором H_2O_2 ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$). На титрование образовавшейся кислоты израсходовали 20,5 мл 0,107 М раствора КОН. Рассчитайте массовую долю серы в соединении.

3.269. Навеску образца минерала гаусманита Mn_3O_4 массой 0,241 г проанализировали после количественного превращения Mn в MnO_4^- . На титрование полученного раствора потребовалось 40,3 мл 0,0744 М раствора Fe^{2+} (продукт реакции Mn^{2+}). Рассчитайте массовую долю Mn_3O_4 в образце.

3.270. Образец лимонита (бурый железняк $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) массой 1,0000 г растворяют, железо восстанавливают до Fe^{2+} и титруют 20,00 мл 0,2000 М раствора церия(IV). Рассчитайте массовую долю $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в образце.

3.271. Свинец, содержащийся в 0,2000 г образца, осаждают в виде PbCrO_4 . Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в кислоте, при этом получается раствор, содержащий дихромат-ионы и ионы свинца. Для титрования дихромата требуется 15,50 мл 0,1 М раствора FeSO_4 . Рассчитайте массовую долю свинца в образце.

3.272. Пробу 1,2500 г чистого As_2O_3 растворяют и разбавляют раствор до объема 250 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора в присутствии крахмала расходуется ровно 26,00 мл раствора иода. Рассчитайте массовую долю мышьяка в 1,0000 г образца руды, на титрование которого расходуется 15,00 мл того же раствора иода.

3.273. На титрование иода, выделившегося в результате реакции между медью(II), содержащейся в 1000 мг медной руды, и иодидом калия, расходуется 12,10 мл 0,1000 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю меди в образце.

3.274. Образец (1,0000 г), содержащий As_2O_3 , As_2O_5 и инертную соль, титруют в нейтральном растворе в присутствии крахмала, затратив для этого 20,00 мл 0,2000 н. раствора иода ($f_{\text{экв.}} = 1/2$). Полученный раствор подкисляют и добавляют к нему избыток иодида калия. Выделившийся иод титруют 40,00 мл 0,1500 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовые доли As_2O_3 и As_2O_5 в образце.

3.275. Рассчитайте степень чистоты пробы (в %), загрязненной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, если для титрования 0,4006 г этого вещества требуется 28,62 мл раствора перманганата калия, 1,000 мл которого содержит 5,980 мг KMnO_4 .

3.276. Аликвоту раствора пероксида водорода объемом 25,00 мл перенесли в мерную колбу емкостью 250,0 мл, разбавили и перемешали. 25,00 мл этого разбавленного раствора H_2O_2 подкислили серной кислотой и оттитровали 35,86 мл 0,02732 М раствора KMnO_4 . Сколько граммов H_2O_2 содержится в 100,00 мл исходного раствора?

3.277. Пробу шлака (1,000 г), содержащего железо в виде FeO и Fe_2O_3 , растворяют в HCl , восстанавливают ионы железа до Fe(II) хлоридом олова(II) и титруют 28,59 мл 0,02237 М раствора перманганата калия. Вторую пробу шлака массой 1,500 г растворяют в атмосфере азота для предотвращения окисления железа(II) кислородом воздуха в процессе растворения и без дальнейшего его восстановления до низшей степени окисления (+2) немедленно титруют тем же самым раствором KMnO_4 . Во втором эксперименте потребовалось 15,60 мл раствора перманганата. Рассчитайте: 1) общую массовую долю железа в шлаке; 2) массовые доли FeO и Fe_2O_3 .

3.278. Мышьяк(III) встречается в природе в виде минерала клауденита. На титрование 0,210 г неочищенного минерала израсходовано 29,3 мл 0,0520 н. раствора иода ($f_{\text{экв.}} = 1/2$). Рассчитайте массовую долю As_2O_3 в образце.

✓ **3.279.** Навеску известняка массой 0,223 г растворили в разбавленной HCl , ввели оксалат аммония и количественно осадили CaC_2O_4 . Осадок отфильтровали, промыли для удаления избытка оксалата и растворили в разбавленной серной кислоте. На титрование выделившейся щавелевой кислоты пошло 26,7 мл 0,120 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$). Рассчитайте массовую долю CaO в образце.

3.280. Образец неочищенной соли алюминия массой 0,306 г растворили в разбавленной кислоте, обработали избытком оксалата аммония и медленно добавили раствор аммиака до слабощелочной среды. Осадок оксалата алюминия отфильтровали, промыли, растворили в разбавленной кислоте и оттитровали, израсходовав 36,0 мл 0,121 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$). Рассчитайте массовую долю алюминия в пробе.

3.281. Образец массой 0,646 г ; содержащий $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворили и к раствору добавили избыток K_2CrO_4 . После выделения осадка BaCrO_4 его отфильтровали, промыли и растворили в HCl для превращения CrO_4^{2-} в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. К раствору добавили избыток KI и на титрование выделившегося иода израсходовали 48,7 мл 0,137 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Обратное титрование (титрование по остатку)

Пример 3.21. К раствору KClO_3 прибавили 50,00 мл 0,1048 М раствора FeSO_4 , избыток которого оттитровали 20,00 мл 0,09450 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$). Какая масса KClO_3 содержалась в растворе?

Решение. Количество вещества KClO_3 определяется как разность: $n(\text{KClO}_3) = n(\text{FeSO}_4) - n(\text{KMnO}_4)$. Пусть m - масса KClO_3 , содержащегося в растворе, тогда:

$$\frac{m}{M_{\text{экв.}}(\text{KClO}_3)} = \frac{C_{\text{FeSO}_4} \cdot V_{\text{FeSO}_4}}{1000} - \frac{n_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{1000}.$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{KClO}_3) = 1/6 \cdot M(\text{KClO}_3) = 122,55/6 = 20,425 \text{ г/моль.}$$

Подставляя численные значения, получаем

$$m = \frac{(0,1048 \cdot 50,00 - 0,09450 \cdot 20,00) \cdot 20,425}{1000} = 0,06842 \text{ г.}$$

ЗАДАЧИ

3.282. Плотность раствора KClO_3 составляет 1,02 г/мл. К 2,50 мл этого раствора прибавлено 25,0 мл 0,120 М раствора FeSO_4 ; на титрование остатка FeSO_4 пошло 4,95 мл 0,110 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$). Вычислите массовую долю KClO_3 в растворе.

3.283. При определении массовой доли серы в стали из ее навески 6,93 г выделен сероводород, который поглотили раствором ацетатов кадмия и цинка. К полученному раствору (с осадками сульфидов кадмия и цинка) добавили 20,0 мл раствора иода, избыток которого оттитровали 4,8 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Предварительно найдено, что $T_{1/5} = 0,000805$ и 1,00 мл раствора иода эквивалентен 1,03 мл раствора тиосульфата. Рассчитайте результат анализа.

3.284. Вычислите массовую долю хрома в стали по следующим данным. Навеску стали 1,065 г растворили и перевели хром в CrO_4^{2-} . К раствору добавили 25,0 мл раствора соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и избыток Fe^{2+} оттитровали 8,5 мл раствора KMnO_4 с титром по хрому 0,000490. Предварительно установлено, что на титрование 25,0 мл раствора соли Мора идет 24,2 мл раствора KMnO_4 .

3.285. Навеску 1,063 г анализируемого вещества, содержащего кальций, растворили, добавили 25,00 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, получили осадок CaC_2O_4 . Растворы после фильтрования и промывания осадка собрали в мерную колбу емкостью 200,0 мл и довели до метки водой.

При титровании 50,00 мл полученного раствора было затрачено 4,85 мл 0,1090 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$). Для определения концентрации рабочего раствора щавелевой кислоты 50,00 мл его разбавили до 200,0 мл, отобрали 50,00 мл и оттитровали 48,2 мл раствора KMnO_4 . Вычислите массовую долю оксида кальция в анализируемом веществе.

3.286. Какую навеску вещества, содержащего по массе не более 70% MnO_2 , надо взять для анализа, чтобы после взаимодействия ее с 25 мл 0,1100 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($f_{\text{экв.}} = 1/3$) на титрование избытка щавелевой кислоты расходовалось 5,0 мл раствора KMnO_4 ? При определении концентрации раствора KMnO_4 установлено, что отношение эквивалентных объемов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и KMnO_4 составляет 1,025.

3.287. К 25,00 мл раствора H_2S прибавили 50,00 мл 0,01960 н. раствора иода, избыток I_2 оттитровали 11,00 мл 0,02040 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько граммов H_2S содержалось в 1 л исследуемого раствора?

3.288. Навеска сплава 1,0000 г, содержащего ванадий, переведена в раствор. Ванадий окислен до ванадата. К раствору добавлено 40,00 мл раствора соли железа(II). Избыток ионов Fe^{2+} оттитрован 20,25 мл 0,1148 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$). На титрование 20,00 мл раствора соли железа(II) расходуется 19,50 мл раствора KMnO_4 . Рассчитайте массовую долю ванадия в сплаве.

3.289. Рассчитайте массовую долю марганца в сплаве, если навеска 0,3000 г растворена в смеси кислот, марганец окислен до перманганата. К раствору добавлено 30,00 мл 0,1436 М раствора Na_3AsO_3 , избыток последнего оттитрован 24,70 мл раствора KMnO_4 с титром по железу 0,005585.

3.290. Рассчитайте массовую долю H_2O_2 в анализируемом растворе, если взвешено 2,108 г его, раствор подкислен, к нему добавлено 50 мл 0,1108 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$), избыток последнего оттитрован 19,44 мл раствора соли железа(II). 1 мл KMnO_4 эквивалентен 1,11 мл раствора соли железа(II).

3.291. Навеска образца 0,2436 г, состоящая из смеси чистых солей KClO_3 и KCl , растворена, к раствору добавлено 30 мл раствора соли Fe(II) , избыток последнего оттитрован 18,25 мл 0,09980 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$). Предварительно было установлено, что 20,00 мл раствора соли Fe(II) эквивалентны 21,45 мл раствора KMnO_4 . Рассчитайте массовые доли солей в образце.

3.292. Рассчитайте массовую долю олова в сплаве, если навеска его 0,5000 г растворена в кислоте, олово восстановлено до Sn(II) . К раствору добавлено 40,00 мл 0,1045 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв.}} = 1/2$). Избыток иода оттитрован 21,20 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 10,00 мл раствора иода эквивалентны 10,50 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

3.293. К навеске 0,5432 г, состоящей из смеси двух солей FeSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, добавлено 30,00 мл 0,1000 М раствора NH_4VO_3 , избыток ванадата оттитрован 18,00 мл раствора соли железа(II) ($T_{\text{FeSO}_4/\text{Fe}} = 0,002793$). Рассчитайте массовые доли солей в смеси.

3.294. Рассчитайте массовую долю серы в чугуна, если навеска его 5,1820 г растворена в HCl . Сульфид выделен и поглощен раствором ацетата кадмия, к этому раствору с осадком добавлено 25,00 мл 0,5072 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв.}} = 1/2$). Избыток иода оттитрован 19,75 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,01254$).

3.295. Рассчитайте массовые доли NaAsO_2 и $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, если навеска образца 6,5000 г растворена в воде в мерной колбе емкостью 250 мл. Для определения взято 25,00 мл раствора, добавлено 20,00 мл 0,05 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв.}} = 1/2$), избыток иода оттитрован (при $\text{pH} = 8$) 17,50 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0,01241$).

3.296. Рассчитайте массовую долю свинца, если после растворения навески 0,5433 г к раствору добавлено 25 мл K_2CrO_4 . Осадок отфильтрован, промыт. К фильтрату добавлен KI , выделившийся иод оттитрован 15,20 мл 0,1000 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 1,00 мл раствора хромата калия эквивалентен 1,20 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

3.297. Пробу пирролизита 0,5261 г для определения в ней диоксида марганца обработали 0,7049 г чистого оксалата натрия в кислой среде. После завершения реакции потребовалось 30,47 мл 0,02160 М раствора перманганата калия для титрования избытка непрореагировавшей щавелевой кислоты. Рассчитайте массовую долю MnO_2 в пирролизите.

3.298. Хром, содержащийся в 1,87 г хромита $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, окислили до Cr(VI) сплавлением с H_2O_2 . Плав обработали водой и прокипятили для разрушения избытка пероксида. После подкисления к раствору прибавили 50,0 мл 0,160 М раствора Fe(II) . На титрование избытка железа(II) израсходовали 2,97 мл 0,0500 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв.}} = 1/6$). Рассчитайте массовые доли хромита и хрома в образце.

Расчет кривых титрования

Кривые титрования в методах окисления-восстановления строятся в координатах: потенциал системы E - объем прилитого титранта.

Пусть реакция, лежащая в основе титрования, описывается следующим уравнением:



При титровании восстановителя окислителем (или наоборот) изменяется величина окислительно-восстановительного потенциала системы. Для вычисления потенциала в процессе титрования можно использовать уравнения:

$$E = E^{0'} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \left[\frac{A_{\text{окс.}}}{A_{\text{вос.}}} \right] \quad (3.48)$$

или:

$$E = E^{0''} + \frac{0,059}{m} \cdot \lg \left[\frac{B_{\text{окс.}}}{B_{\text{вос.}}} \right], \quad (3.49)$$

где $E^{0'}$, $E^{0''}$ - стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем $A_{\text{окс.}}/A_{\text{вос.}}$ и $B_{\text{окс.}}/B_{\text{вос.}}$.

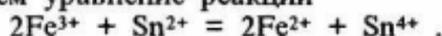
При этом до точки эквивалентности удобнее вычислять изменение потенциала титруемой системы, а после точки эквивалентности рассчитывать потенциал пары титрант - продукт его восстановления или окисления. Потенциал в точке эквивалентности ($E_{\text{эжв.}}$) рассчитывается по уравнению:

$$E_{\text{эжв.}} = \frac{n \cdot E^{0'} + m \cdot E^{0''}}{n + m}. \quad (3.50)$$

Пример 3.22. Рассчитайте скачок для кривой титрования раствора соли железа(III) раствором соли олова(II) в интервале $\pm 0,1\%$. Концентрации реагирующих веществ одинаковы. $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$;

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

Решение. Запишем уравнение реакции



Потенциал системы в начале скачка титрования определяется уравнением

$$E_1 = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right],$$

отсюда $E_1 = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{100 - 99,9}{99,9} = 0,77 - 0,18 = 0,59 \text{ В}.$

В конце скачка титрования потенциал определяется уравнением

$$E_2 = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]},$$

отсюда

$$E_2 = 0,15 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{100}{100,1 - 100} = 0,15 + 0,09 = 0,24 \text{ В.}$$

Величина скачка титрования составит

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0,59 - 0,24 = 0,35 \text{ В.}$$

ЗАДАЧИ

3.299. Вычислите значения окислительно-восстановительного потенциала в процессе титрования 0,1 М раствора соли Fe(III) 0,1 М раствором соли Ti(III) при следующих условиях: взято 50 мл раствора соли Fe(III), добавлено раствора соли Ti(III) : 1) 5 мл; 2) 25 мл; 3) 49 мл; 4) 50 мл; 5) 51 мл.

3.300. Вычислите значения окислительно-восстановительного потенциала в процессе титрования 0,1 М раствора соли Fe(II) 0,2 М раствором ванадата аммония при следующих условиях: концентрация водородных ионов равна 2 М, взято 25 мл раствора соли Fe(II), добавлено: 1) 10 мл; 2) 12,5 мл; 3) 15 мл раствора соли ванадата аммония.

3.301. Вычислите значения окислительно-восстановительного потенциала в процессе титрования H_3AsO_3 перманганатом калия, если взято 40 мл 0,05 н. раствора H_3AsO_3 и добавлено 0,1 н. раствора KMnO_4 : 1) 4 мл; 2) 10 мл; 3) 20 мл; 4) 20,05 мл. Концентрация водородных ионов в растворе равна 1 М.

3.302. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в процессе титрования системы $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, если Sn^{2+} оттитрован иодом на 99,9 %.

3.303. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала в точке эквивалентности при титровании Fe(II) сульфатом церия(IV).

3.304. Найдите значение окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-$ при pH = 7, если к 25 мл 0,25 н. раствора NaAsO_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$) добавлено 20 мл 0,2 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$).

3.305. Найдите значение окислительно-восстановительного потенциала системы Cu(II)/Cu(I) в присутствии 1 M KI при концентрации Cu^{2+} , равной $0,01 \text{ M}$.

3.306. Вычислите значение окислительно-восстановительного потенциала системы Fe(III)/Fe(II) в растворе оксалатных комплексов $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ при равных концентрациях их.

3.307. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал раствора FeSO_4 , оттитрованного раствором KMnO_4 (при кислотности 1 M): 1) на 95% ; 2) с избытком в 5% .

3.308. Рассчитайте скачок титрования раствора FeSO_4 раствором KMnO_4 в интервале $\pm 0,1\%$ ($\text{pH} = 1$).

3.309. Рассчитайте скачок титрования AsO_2^- иодом при $\text{pH} = 9$ в интервале $\pm 0,1\%$.

3.310. Найдите значение окислительно-восстановительного потенциала раствора в точке эквивалентности при титровании $0,1 \text{ н.}$ раствора FeSO_4 ($f_{\text{эв}} = 1$) $0,1 \text{ н.}$ раствором KMnO_4 ($f_{\text{эв}} = 1/5$) ($\text{pH} = 0$).

3.311. Рассчитайте область скачка титрования в интервале $\pm 0,1\%$, окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности и подберите индикатор для титрования:

- 1) раствора FeSO_4 раствором KClO_3 ($\text{pH} = 1$);
- 2) раствора FeSO_4 раствором KBrO_3 ($\text{pH} = 0$);
- 3) раствора FeSO_4 раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{pH} = 1$);
- 4) раствора SnCl_2 раствором KBrO_3 ($\text{pH} = 0$);
- 5) раствора HAsO_2 раствором KIO_3 ($\text{pH} = 0$).

Расчеты проведите без учета стехиометрии реакций.

Погрешности титрования

Допустим, что для фиксирования точки эквивалентности при титровании восстановителя ($\text{В}_{\text{вос.}}$) стандартным раствором окислителя ($\text{А}_{\text{окс.}}$) по реакции (3.47) применяется окислительно-восстановительный индикатор с интервалом перехода окраски $E^0_{\text{инд.}} \pm 0,059/z$. В момент изменения окраски индикатора потенциал системы E равен $E^0_{\text{инд.}}$ и если $E^0_{\text{инд.}}$ отличается от $E_{\text{эв.}}$, то возникают индикаторные погрешности титрования.

Так, если $E^0_{\text{инд.}} < E_{\text{эв.}}$, то часть восстановителя ($\text{В}_{\text{вос.}}$) остается неоттитрованной и наблюдается отрицательная погрешность титрования, для расчета которой используют следующее уравнение:

$$E^0_{\text{инд.}} = E^{0''} + \frac{0,059}{m} \cdot \lg \frac{100 - x}{x}, \quad (3.51)$$

где x - количество недотитрованного восстановителя, выраженное в %, характеризует погрешность титрования.

Пример 3.23. Вычислите погрешность титрования железа(II) раствором дихромата калия с дифениламином в отсутствие фосфорной кислоты. $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77\text{В}$; $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = +1,33\text{В}$; $E^0_{\text{дифениламина}} = +0,76\text{В}$.

Решение. Реакция между ионами железа(II) и дихромат-ионами протекает по уравнению:



Потенциал в точке эквивалентности равен

$$E_{\text{жв.}} = \frac{6 \cdot 1,33 + 1 \cdot 0,77}{6 + 1} = 1,25 \text{ В}$$

Поскольку $E^0_{\text{инд.}} < E_{\text{экв.}}$, то останется неоттитрованным x % железа(II):

$$0,76 = 0,77 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{100 - x}{x},$$

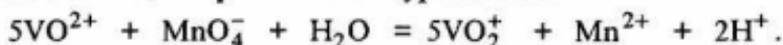
$$\lg \frac{100 - x}{x} = (0,76 - 0,77) / 0,059,$$

$$x = -59 \text{ \%}.$$

Чтобы уменьшить погрешность, следует изменить условия титрования (добавить фосфорную кислоту).

Пример 3.24. Рассчитайте индикаторную погрешность титрования раствора сульфата ванадила VOSO_4 раствором KMnO_4 при концентрации $[\text{H}^+] = 1$ моль/л с N -фенилантраниловой кислотой в качестве индикатора. $E^0_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} = +1,000 \text{ В}$, $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}$, $E^0_{\text{инд.}} = +1,00 \text{ В}$.

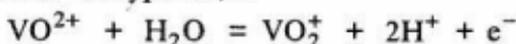
Решение. Реакция протекает по уравнению:



Потенциал в точке эквивалентности равен:

$$E_{\text{жв.}} = \frac{5 \cdot 1,51 + 1 \cdot 1,000}{5 + 1} = 1,43 \text{ В}$$

Поскольку $E^0_{\text{инд.}} < E_{\text{экв.}}$, то останется неоттитрованным x % сульфата ванадила. Уравнение Нернста для пары $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ в соответствии с уравнением полуреакции



записывается следующим образом:

$$E = E^0_{VO_2^+/VO^{2+}} + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{[VO_2^+] \cdot [H^+]^2}{[VO^{2+}]}$$

Тогда при $[H^+] = 1$ моль/л получаем следующее уравнение для расчета погрешности титрования:

$$1,00 = 1,000 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{100 - x}{x},$$

$$\lg \frac{100 - x}{x} = 0,$$

$$x = -50 \%$$

Погрешность велика, следовательно, N-фенилантраниловая кислота не может быть рекомендована в качестве индикатора при титровании ионов ванадила раствором $KMnO_4$.

ЗАДАЧИ

3.312. С какой точностью можно оттитровать $TiCl_3$ раствором $FeCl_3$ при использовании в качестве индикатора индигосульфоновой кислоты ($E^0 = +0,296$ В) ?

3.313. Какой из перечисленных ниже окислительно - восстановительных индикаторов можно использовать при титровании VO^{2+} дихроматом калия: дифениламин ($E^0 = +0,76$ В), фенилантраниловую кислоту ($E^0 = +1,086$ В) или *o*, *o'*-дифениламиндикарбоновую кислоту ($E^0 = +1,26$ В) ?

3.314. Рассчитайте погрешность титрования раствора $FeSO_4$ раствором $KMnO_4$ до $E = +0,830$ В.

3.315. Какой окислительно-восстановительный индикатор следует брать при титровании 0,1 н. раствора $FeSO_4$ ($f_{экс} = 1$) 0,1 н. раствором $K_2Cr_2O_7$ ($f_{экс} = 1/6$) (рН = 1) ?

3.316. Вычислите индикаторную погрешность титрования раствора соли V(III) раствором $K_2Cr_2O_7$ в сернокислой среде при рН = 0: 1) с ферроином ($E^0 = +1,06$ В); 2) с *o*-дианизидином ($E^0 = +0,78$ В); 3) с дифениламином ($E^0 = +0,76$ В).

3.317. Вычислите степень оттитрованности раствора соли Fe(II) дихроматом калия в момент перехода окраски индикатора дифениламина ($E^0 = +0,76$ В).

3.318. Вычислите индикаторную погрешность титрования раствора $FeSO_4$ раствором $KMnO_4$ в среде 2 М H_2SO_4 : 1) с ферроином ($E^0 = +1,06$ В); 2) с дифениламином ($E^0 = +0,76$ В).

Глава 1. Математическая обработка результатов анализа

1.1. 31,4; 2,36; 0,483; 0,0272. 1.2. $5,00 \cdot 10^2$ мл. 1.3. 1) 20,11; 2) 301; 3) 4,48. 1.4. 1) $9 \cdot 10^{-5}$; 2) $2,61 \cdot 10^{-2}$. 1.5. $[H^+] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 1.6. 0,08 моль/л. 1.7. $1,8 \cdot 10^{-12}$ моль/л. 1.8. $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. 1.9. 1) 28,1; 2) $9 \cdot 10^{-10}$; 3) 2,8. 1.10. 1) 0,0533; 2) 0,0118; 3) $3 \cdot 10^{-3}$. 1.11. 1) 17,7; 2) 0,00407. 1.12. 1) 16,917; 2) 0,84; 3) $1,18 \cdot 10^{-4}$. 1.13. 1) 0,1; 2) 3,962. 1.14. 2,54%. 1.15. 0,13 г. 1.16. $9,11 \cdot 10^{-9}$ моль/л. 1.17. 2,0; 3,991; 11,00. 1.18. 1,96. 1.19. $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л. 1.20. 25,36 мл; 0,02 мл; 0,01 мл; $25,36 \pm 0,03$ мл. 1.21. 3,16%; 0,014%; $3,16 \pm 0,04$ %. 1.22. 0,04%. 1.23. 0,096%; 0,10%. 1.24. 0,042%; 0,07%. 1.25. 0,026%; 0,02%. 1.26. $1,46 \cdot 10^{-3}$ % . 1.27. $s_1 = 0,59$ % ; $s_2 = 0,39$ % ; $\delta_1 = 0,61$ % ; $\delta_2 = 0,40$ % . 1.28. 0,08% ; 0,08% . 1.29. Нет. 1.30. Да. 1.31. Да. 1.32. Нет. 1.33. Нет. 1.34. Нет. 1.35. Нет. 1.36. Имеется. 1.37. Имеется у второго студента. 1.38. Нет. 1.39. Нет. 1.40. Нет. 1.41. Значимо ($P = 0,95$). 1.42. Значимо ($P = 0,95$; $P = 0,99$). 1.43. Значимо ($P = 0,95$; $P = 0,99$). 1.44. $s_1 = 0,1017$ % ; $s_2 = 0,1023$ % ; $s_3 = 0,1010$ % ; $v_1 = 0,187$ % ; $v_2 = 0,151$ % ; $v_3 = 0,120$ % . 1.45. $n = 3$ 1.46. 7,13% ; при $n = 6$. 1.47. $n = 4$. 1.48. $n = 11$.

Глава 2. Гравиметрический анализ

2.1. 0,59 г. 2.2. 0,15 г. 2.3. 0,10 г. 2.4. 0,55 г. 2.5. 13,71 г. 2.6. 2,34 г. 2.7. 0,079 г. 2.8. 0,055 г. 2.9. 0,319 г. 2.10. 0,026 г. 2.11. 0,25 г. 2.12. 0,37 г. 2.13. 0,035 г. 2.14. 3,0 г. 2.15. 0,82 г. 2.16. 1,156 г. 2.17. 13,62 г. 2.18. 0,32 г. 2.19. 0,53 г; 1,05 г. 2.20. 3,0 г. 2.21. 0,14 г. 2.22. 0,15 г. 2.23. 13,74 г. 2.24. 0,5292 г. 2.25. 1,399 г. 2.26. 0,3421 г. 2.27. 4,4 мл. 2.28. 83,3 мл. 2.29. 15,25 мл. 2.30. 32 мл. 2.31. 1,3 мл. 2.32. 11 мл. 2.33. 5,8 мл. 2.34. 24,9 мл. 2.35. 0,37 мл. 2.36. 126,5 мл. 2.37. 14,7 мл. 2.38. 7,17 мл. 2.39. 6,4 мл. 2.40. 5,0 мл. 2.41. 1,5 мл. 2.42. 14,0 мл. 2.43. 0,22 мл; 5,4 мл. 2.44. 0,09 мл. 2.45. 0,03 мл. 2.46. 6,40 мл. 2.47. 2,0 мл. 2.48. 46,81 мл. 2.49. 0,16 моль/л. 2.50. (15,5 + 3,47) мл. 2.51. 0,21 г. 2.52. 0,18 г. 2.53. 16,2 мл. 2.54. 18,8 мл. 2.55. 5,6 мл. 2.56. 37,79% S ; 91,96% Na_2S ; 41,09% S (теор.). 2.57. 5,80% . 2.58. 53,02% . 2.59. 5,08% . 2.60. 19,99% KCl ; 12,63% K_2O . 2.61. 2,94% Pb ; 6,66% Zn ; 4,98% Sn . 2.62. 0,26% P ; 3,07% Ni . 2.63. 1,44% Si ; 5,65% W . 2.64. 3,93% Al ; 0,90% Si . 2.65. 1,32% Zn ; 0,55% Mn ; 0,88% Sn . 2.66. 94,55% . 2.67. 30,49%

. 2.68. 1,94 % FeO ; 1,93 % MgO ; 50,30 % CaO . 2.69. 49,46 % ZnSO₄ ; 6,16 % K₂SO₄ . 2.70. 76,11 % NaCl ; 23,89 % KCl . 2.71. 2,06 % Na₂O ; 3,95 % K₂O . 2.72. 22,49 % Br ; 52,85 % AgBr . 2.73. 26,55 % I ; 31,35 % NaI . 2.74. 50,61 % Na₂SO₄ ; 49,39 % K₂SO₄ . 2.75. 24,30 % Ca ; 59,11 % Ba ; 34,00 % CaO . 2.76. 63,34 % Sn ; 1,72 % Cd . 2.77. 30,90 % Fe₂O₃ ; 69,10 % Al₂O₃ . 2.78. 20,15 % . 2.79. 21,23 % . 2.80. 0,453 % . 2.81. 52,68 % . 2.82. 0,26 % . 2.83. 27,53 % . 2.84. 1,04 % . 2.85. 7,10 % . 2.86. 38,17 % . 2.87. 1,31 % Hf ; 49,9 % Zr . 2.88. 32,65 % K₂CO₃ ; 67,34 % KHCO₃ . 2.89. 2,67 % Na₂O ; 1,38 % K₂O . 2.90. 77,8 % Ag ; 0,0197 г PbCl₂ . 2.91. 99,75 % . 2.92. 17,48 % . 2.93. 1,41 % . 2.94. 396 мл . 2.95. 20,31 % KCl ; 27,63 % KI . 2.96. 2,8 мг/мл Ba(NO₃)₂ ; 4,8 мг/мл Pb(NO₃)₂ . 2.97. 0,1374 . 2.98. 1,785 . 2.99. 0,3622 . 2.100. 0,7577 . 2.101. 0,2780 . 2.102. 4,911 . 2.103. 0,1721 . 2.104. 0,8807 . 2.105. 0,06313 . 2.106. 0,6540 . 2.107. 0,9206 . 2.108. 0,1746 . 2.109. 0,007024 . 2.110. 0,2236 . 2.111. 0,4031 . 2.112. 0,2940 . 2.113. 1,8046 . 2.114. 0,01611 . 2.115. 47,52 % CaO ; 45,95 % P₂O₅ и 50,24 % CaO ; 48,58 % P₂O₅ . 2.116. 3,22 % H₂O ; 3,48 % S и 3,60 % S . 2.117. 28,57 % . 2.118. 8,99 % золь; 1,41 % S . 2.119. 82,77 % нерастворимого остатка; 3,09 % R₂O₃ ; 8,03 % CaO ; 2,03 % MgO . 2.120. 1,41 % SiO₂ ; 3,09 % R₂O ; 41,96 % CaO ; 9,98 % MgO ; 0,47 % SO₃ . 2.121. 58,25 % SiO₂ ; 28,08 % Al₂O₃ ; 2,02 % Fe₂O₃ ; 0,97 % CaO ; 0,53 % MgO . 2.122. 19,13 % и 21,83 % . 2.123. 88,59 % и 92,52 % . 2.124. 0,4039 г . 2.125. 16,40 % и 18,61 % . 2.126. 19,73 % Fe₂O₃ ; 23,85 % Al₂O₃ ; 53,27 % SiO₂ ; 1,22 % CaO ; 0,56 % MgO ; потери при прокаливании - 1,36 % . 2.127. 43,85 % SiO₂ ; 19,59 % CaO ; 5,25 % MgO . 2.128. 99,70 % . 2.129. 87,50 % Na₂SO₄ ; 1,52 % NaCl и 98,29 % Na₂SO₄ ; 1,71 % NaCl . 2.130. 26,3 % Si ; 75,9 % Ca и 24,9 % Si ; 71,8 % Ca . 2.131. FeS . 2.132. Na₂SO₄ · 10H₂O . 2.133. CuFeS₂ . 2.134. Cu₂O . 2.135. CaFeSi₂O₆ . 2.136. Mg₂P₂O₇ . 2.137. 2ZnO · SiO₂ или Zn₂SiO₄ . 2.138. Соответствует . 2.139. Fe₃O₄ . 2.140. Fe₂O₃ . 2.141. Ca(H₂PO₂)₂ . 2.142. 2 . 2.143. 18 . 2.144. 7 . 2.145. 18 . 2.146. 12 . 2.147. 5 . 2.148. 6 . 2.149. 8 . 2.150. 6 .

Глава 3. Титриметрический анализ

3.1. 1/3 ; 32,67 г/моль . 3.2. 1/2 ; 48,998 г/моль ; 1 ; 97,99 г/моль . 3.3. 1/2 ; 20,039 г/моль . 3.4. 1 ; 14,01 г/моль . 3.5. 1/6 ; 49,03 г/моль . 3.6. 1/2 ; 17,005 г/моль . 3.7. 1/2 ; 34,498 г/моль . 3.8. 4,008 г/моль . 3.9. 37,46 г/моль . 3.10. 16,03 г/моль . 3.11. 0,8 мл . 3.12. 750 мл . 3.13. 443,2 мл . 3.14. 0,3432 моль/л . 3.15. 2,041 г . 3.16. 243,4 мл . 3.17. 11,8 мл . 3.18. 0,7285 моль/л . 3.19. 0,0825 моль/л . 3.20. 4,15 мл . 3.21. 0,001823 г/мл ; 0,05000 моль/л . 3.22. 0,01122 г H₂SO₄ / мл . 3.23. 84,53 мл . 3.24. 0,1187 моль/л . 3.25. 0,003492 г/мл . 3.26. 0,007175 г CaO/мл . 3.27. 0,03264 моль/л ; 0,04050

моль/л. 3.28. 0,06553 моль/л. 3.29. 0,005959 г КОН / мл. 3.30. 0,001497 г HCl / мл. 3.31. 0,1439 моль/л. 3.32. 0,271 мл. 3.33. 5,68 мл. 3.34. 100 мл. 3.35. 83,22 мл. 3.36. 8,65 мл. 3.37. 9,54 мл. 3.38. 20,65 мл. 3.39. 136,5 г/моль. 3.40. 254,5 г/моль. 3.41. 6,005 мл. 3.42. 0,3449 моль/л. 3.43. 0,1835 моль/л; 0,06798 моль/л. 3.44. $[HPO_4^{2-}] = 0,120$ моль/л; $[H_2PO_4^-] = 0,0137$ моль/л. 3.45. 0,2120 г. 3.46. 0,9455 г. 3.47. 0,1249 г. 3.48. 0,09208 г. 3.49. 1,6812 г. 3.50. 0,6301 г. 3.51. 1,7 г. 3.52. 19,58 %. 3.53. 0,1131 г. 3.54. 124,3 мг. 3.55. 43,5 %; 60,06 %. 3.56. NaOH; 98,2 %. 3.57. 99,71 %. 3.58. 68,44 г/л. 3.59. 2,62 %. 3.60. 2,4 ммоль/л. 3.61. 0,07317 моль/л. 3.62. 39,44 % CaCO₃; 60,56 % BaCO₃. 3.63. 37,47 %. 3.64. 60,41 % Na₂CO₃; 39,59 % NaHCO₃. 3.65. 48,78 мл; 58,57 мл. 3.66. 1,256 г HCl; 32,73 г H₃PO₄. 3.67. 122,5 г H₂SO₄; 264,6 г H₃PO₄. 3.68. 88,1 % NaOH; 4,98 % Na₂CO₃. 3.69. 0,121 г. 3.70. 3,43 %. 3.71. 76,85 г/моль. 3.72. 30 %. 3.73. 16,4 % Na₂CO₃; 7,64 % NaHCO₃. 3.74. 0,0497 г. 3.75. 0,4960 моль/л. 3.76. 44,03 %. 3.77. 67,40 % HNO₃; 57,77 % N₂O₅. 3.78. 0,2828 г. 3.79. 5,05 %. 3.80. 19,78 мл. 3.81. 6,86 мл. 3.82. 99,37 %. 3.83. 5,30 %. 3.84. 37,25 %. 3.85. 43,93 % Na₃PO₄ · 12H₂O; 56,05 % Na₂HPO₄. 3.86. 8,25 %. 3.87. 75,46 %. 3.88. 56,46% NaH₂PO₄; 43,54 % Na₂HPO₄. 3.89. 25,35 %. 3.90. 23,13 мл. 3.91. 22,40 мл. 3.92. 27,72 мл. 3.93. 0,1419 г. 3.94. 0,2325 г. 3.95. 3,77 ммоль/л. 3.96. 39,73 % SrCO₃; 60,27 % Li₂CO₃. 3.97. 84,01 % Na₂CO₃ · 10H₂O; 15,99 % NaHCO₃. 3.98. 27,49 %. 3.99. 0,5853 моль/л. 3.100. 33,05 мл. 3.101. 0,297 М раствор HClO₄; 0,325 М раствор NaOH. 3.102. MgCO₃. 3.103. 19,0 %. 3.104. 0,12 %. 3.105. 1,159 М раствор кислоты; 1,242 М раствор основания. 3.106. 35,52 %. 3.107. 0,2926 %. 3.108. 12,66. 3.109. 2,37. 3.110. 7,00. 3.111. 1,95. 3.112. 8,22. 3.113. 8,96. 3.114. 8,73. 3.115. 5,96. 3.116. 5,03. 3.117. 4,84. 3.118. 12,3. 3.119. 12,35. 3.120. 6,90. 3.121. 8,94. 3.122. 10,91. 3.123. 5,82. 3.124. 6,51. 3.125. 5,95. 3.126. 7,49. 3.127. 0,0984 моль/л. 3.128. 0,2886 моль/л. 3.129. 0,1989 моль/л. 3.130. 0,08662 моль/л. 3.131. 0,2012 моль/л. 3.132. 0,1256 моль/л. 3.133. 0,1076 моль/л. 3.134. 0,09594 моль/л. 3.135. - 0,2 %. 3.136. 1,0 %. 3.137. 1) 0,2 %; 2) - 0,6 %. 3.138. 1) - 5,3 %; 2) 2 · 10⁻² %. 3.139. 1) 2 %; 2) - 0,56 %. 3.140. 0,2 %. 3.141. Нет; - 2 %. 3.142. 0,02 %. 3.143. - 0,2 %. 3.144. - 0,015 %. 3.145. Да; 0,01 %. 3.146. Нет; - 36,2 %. 3.147. - 85 %. 3.148. Да; - 0,57 %. 3.149. - 36 %. 3.150. 0,02 %. 3.151. 63,5 %. 3.152. 0,07879 моль/л. 3.153. 0,08955 моль/л; 0,006816 г/мл. 3.154. 437,7 г. 3.155. 800 мг. 3.156. 160 мг. 3.157. 0,09954 г. 3.158. 50,39 % Na₂CO₃; 43,56 % K₂CO₃; 6,05 % SiO₂. 3.159. 47,0 г/л Zn; 116 г/л ZnSO₄; 207 г/л ZnSO₄ · 7H₂O. 3.160. 41,2 г/л. 3.161. 0,571 г/л. 3.162. 33,4 % CaCO₃; 13,6 % MgCO₃. 3.163. 60,53 % NaCl; 39,47 % NaNO₃. 3.164. 8 %. 3.165. 9,79 %. 3.166. 54,25 %. 3.167. 160 мг. 3.168. C_{AgNO₃} = 0,0745 моль/л; C_{NH₄SCN} =

0,0710 моль/л; $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}} = 0,002641$ г/мл. **3.169.** 24,07 % . **3.170.** 19,44 %
 Zn ; 24,19 % ZnO . **3.171.** 7,19 г/л. **3.172.** 4,08 мг/л. **3.173.** 130 мг. **3.174.**
 0,1199 моль/л ; 0,01986 г/мл. **3.175.** 0,1488 моль/л. **3.176.** 22,65 % . **3.177.**
 8,97 % . **3.178.** 31,82 % . **3.179.** 44,2 % . **3.180.** 1) $p\text{Cl} = 4,00$; $p\text{Ag} = 5,74$;
 2) $p\text{Cl} = 5,44$; $p\text{Ag} = 4,30$. **3.181.** $p\text{Cl} = 2,40$; $p\text{Ag} = 7,35$. **3.182.** $1,33 \cdot 10^{-5}$
 моль/л. **3.183.** $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. **3.184.** 2,1 моль/л ; $4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
3.185. 1) $p\text{Cl} = 2,40$; $p\text{Hg}_2 = 13,09$; 2) $p\text{Cl} = 2,70$; $p\text{Hg}_2 = 12,48$;
 3) $p\text{Cl} = 5,86$; $p\text{Hg}_2 = 6,16$. **3.186.** В пределах $p\text{Cl}$ от 4,3 до 5,4 . **3.187.** В
 пределах $p\text{Ag}$ от 3,8 до 4,3 . **3.188.** $p\text{Cl} = p\text{Ag} = 4,9$. **3.189.** В пределах
 $p\text{Ag}$ от 5,4 до 4,3 для NaCl ; от 8,0 до 4,3 для NaBr и от 11,8 до 4,3 для
 NaI. С уменьшением $p\text{P}$ осадка величина скачка титрования возрастает.
3.190. 1,2 мл. **3.191.** В пределах $p\text{Br}$ от 3,3 до 9,0 для 0,1 М раство-
 ров и от 4,3 до 8,0 для 0,01 М растворов. С уменьшением концентра-
 ций исходных растворов величина скачка титрования уменьшается.
3.192. 1) $[\text{CN}^-] = 4,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л ; $p\text{CN} = 4,33$; 2) $[\text{CN}^-] = 7,3 \cdot 10^{-10}$
 моль/л ; $p\text{CN} = 9,14$. **3.193.** $[\text{Cl}^-] = 6,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л ; $p\text{Cl} = 5,2$. **3.194.** 1) $[\text{Ca}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}$
 моль/л ; $p\text{Ca} = 4,7$; 2) $[\text{Ca}^{2+}] = 9,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л ; $p\text{Ca} = 6,04$; 3) $[\text{Ca}^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-8}$
 моль/л ; $p\text{Ca} = 7,50$. **3.195.** 1) $[\text{Cu}^{2+}] = 1,67 \cdot 10^{-5}$
 моль/л ; $p\text{Cu} = 4,78$; 2) $[\text{Cu}^{2+}] = 4,36 \cdot 10^{-8}$ моль/л ; $p\text{Cu} = 7,36$. **3.196.**
 В пределах $p\text{Ni}$ от 4,3 до 14,34 . **3.197.** В пределах $p\text{Co}$ от 5,3 до 12,86 .
3.198. $4,3 < p\text{T} < 11,0$. **3.199.** $4,82 < p\text{T} < 5,89$. **3.200.** $[\text{Ca}^{2+}] = 2,25 \cdot 10^{-3}$
 моль/л. **3.201.** $[\text{Pb}^{2+}] = 1,30 \cdot 10^{-4}$ моль/л. **3.202.** $p\text{Mn} = 2,83$. **3.203.** $p\text{Fe} =$
 11,64 . **3.204.** 4919 мл. **3.205.** 312,3 мл. **3.206.** 0,002220 г. **3.207.** 39,40 г.
3.208. 261,5 г. **3.209.** 57,59 г. **3.210.** 1000 мл. **3.211.** 500 мл. **3.212.** 2,000
 л. **3.213.** 1,000 л. **3.214.** 558,5 мл. **3.215.** 19,47 мл. **3.216.** 0,009385 г As_2O_3
 /мл. **3.217.** 0,1729 моль/л. **3.218.** 0,1500 моль/л. **3.219.** 0,90 г. **3.220.** 24,3
 мл. **3.221.** 0,02303 моль/л. **3.222.** 0,1175 моль/л. **3.223.** 0,08758 моль/л ;
 0,002768 г/мл. **3.224.** 300,0 мл. **3.225.** 12,44 мл. **3.226.** 0,0875 моль/л.
3.227. 0,01333 г I /мл. **3.228.** 0,0001458 г Mn /мл. **3.229.** 0,0007570 г O /
 мл. **3.230.** 35,8 мл. **3.231.** 0,1024 моль/л ; 0,01299 г I /мл. **3.232.** 0,01204
 г KOH /мл. **3.233.** 0,06160 моль/л. **3.234.** 0,1675 г. **3.235.** 5,495 г. **3.236.**
 3,677 г. **3.237.** 2,561 г. **3.238.** 0,5081 г. **3.239.** 264,0 мг. **3.240.** 0,798 г.
3.241. 1,906 г. **3.242.** 0,2280 г. **3.243.** 0,2523 г. **3.244.** 35,29 мг. **3.245.**
 0,5842 г. **3.246.** 8,779 г. **3.247.** 0,6673 г. **3.248.** 1,75 % . **3.249.** 1,33 % .
3.250. 0,033 % . **3.251.** 7,47 % . **3.252.** 75,4 % . **3.253.** 84,94 % . **3.254.**
 86,20 % . **3.255.** Fe_3O_4 . **3.256.** 7,99 % Fe_2O_3 ; 19,77 % Al_2O_3 . **3.257.** 14,38
 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 81,76 % $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **3.258.** 0,45 г/л. **3.259.** 20,61
 мл. **3.260.** 0,5605 г. **3.261.** 92,19 % . **3.262.** 24,96 % . **3.263.** 21,25 мл.
3.264. 98,28 % . **3.265.** 48,03 % . **3.266.** 25,26 мг. **3.267.** 4,95 % . **3.268.**
 29,07 % . **3.269.** 18,98 % . **3.270.** 37,34 % . **3.271.** 53,50 % . **3.272.** 5,46 % .
3.273. 7,69 % . **3.274.** 19,78 % As_2O_3 ; 11,49 % As_2O_5 . **3.275.** 85,18 % .

3.276. 3,332 г. **3.277.** 1) 17,86 % Fe ; 2) 8,359 % FeO ; 16,25 % Fe₂O₃ .
3.278. 35,9 % . **3.279.** 40,23 % . **3.280.** 12,80 % . **3.281.** 84,07 % . **3.282.** 1,97
 % . **3.283.** 0,17 % . **3.284.** 0,72 % . **3.285.** 22,11 % . **3.286.** 0,1353 г.
3.287. 0,5150 г. **3.288.** 10,96 % . **3.289.** 6,73 % . **3.290.** 2,90 % . **3.291.** 11,65
 % KClO₃ ; 88,35 % KCl. **3.292.** 24,57 % . **3.293.** 32,63 % FeSO₄ ; 67,37 %
 Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O . **3.294.** 3,44 % . **3.295.** 1,25 % NaAsO₂ ; 98,75 %
 Na₃AsO₄ · 12H₂O . **3.296.** 18,81 % . **3.297.** 59,74 % . **3.298.** 15,67 % FeO ·
 Cr₂O₃ ; 7,28 % Cr . **3.299.** 1) 0,827 В ; 2) 0,771 В ; 3) 0,688 В ; 4) 0,431 В ;
 5) - 0,008 В. **3.300.** 1) 0,805 В ; 2) 0,903 В ; 3) 0,994 В. **3.301.** 1) 0,542 В ;
 2) 0,560 В ; 3) 1,239 В ; 4) 1,480 В. **3.302.** 0,239 В. **3.303.** 1,27 В. **3.304.**
 0,123 В. **3.305.** 0,747 В. **3.306.** 0,550 В. **3.307.** 1) 0,845 В ; 2) 1,495 В. **3.308.**
 От 0,947 В до 1,02 В. **3.309.** От - 0,150 В до 0,448 В. **3.310.** 1,387 В. **3.311.**
 1) От 0,947 В до 1,36 В ; E экв. = 1,30 В ; 2,2'-дипиридил (комплекс с ру-
 тением) ; 2) От 0,947 В до 1,42 В ; E экв. = 1,35 В ; 2,2'-дипиридил
 (комплекс с рутением) ; 3) От 0,947 В до 1,16 В ; E экв. = 1,13 В ;
 1,10-фенантролин (комплекс с Fe²⁺) ; 4) От 0,239 В до 1,42 В ; E экв. = 1,13
 В ; 1,10-фенантролин (комплекс с Fe²⁺) ; 5) От 0,649 В до 1,05 В ;
 E экв. = 0,950 В ; 2,2'-дипиридил (комплекс с Fe²⁺) ; **3.312.** 99,97 % .
3.313. *o,o'*-Дифениламиндикарбоновая кислота. **3.314.** - 8,77 % . **3.315.**
 1,10-Фенантролин. **3.316.** 1) - 5 · 10⁻¹² % ; 2) - 1,6 · 10⁻² % ; 3) - 7,6 · 10⁻²
 % . **3.317.** 40,39 % . **3.318.** 1) - 1,2 · 10⁻³ % ; 2) - 59,6 % .

Библиографический список

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 частях. Ч. 1. М.: Высшая школа, 1989. 320 с.
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: МГУ, 1984. 216 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
5. Меркушева С.А. Методика решения задач по аналитической химии. Минск: Вышэйшая школа, 1985. 223 с.
6. Мусакин А.П., Храпковский А.И., Шайкинд С.П., Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. Л.: Химия, 1972. 376 с.
7. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2 книгах. Кн. 1. М.: Химия, 1978. 478 с.
8. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. М.: Химия, 1977. 560 с.
9. Пылипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2 книгах. Кн. 1. М.: Химия, 1990. 480 с.
10. Посьшайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1989. 448 с.
11. Руководство по аналитической химии / Под ред. Ю.А. Клячко. М.: Мир, 1975. 462 с.
12. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / Под ред. В.П. Васильева. М.: Высшая школа, 1976. 216 с.
13. Сборник задач по аналитической химии / Под ред. В.Ф. Тороповой. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1987. 254 с.
14. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2 томах. Т.1. М.: Мир, 1979. 480 с.
15. Степин Б.Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии. М.: Высшая школа, 1990. 96 с.
16. Толстоусов В.Н., Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. Л.: Химия, 1986. 160 с.
17. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир, 1978. 560 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>От составителя</i>	3
Глава 1. Математическая обработка результатов анализа	3
Значащие цифры. Абсолютные и относительные недостоверности	3
Систематические и случайные погрешности. Доверительный интервал	12
Глава 2. Гравиметрический анализ	30
Расчет величины навески.....	30
Расчет количества осадителя	37
Вычисление массовой доли определяемого вещества	45
Вычисление аналитических множителей	56
Пересчет на сухое вещество	59
Вывод формулы анализируемого соединения и расчет числа молекул воды в кристаллогидратах	63
Глава 3. Титриметрический анализ	68
Вычисление факторов эквивалентности и молярных масс эквивалентов	68
Методы кислотно-основного титрования	73
Прямое и заместительное титрование	73
Приготовление стандартных растворов, вычисление их концентраций и объемов	79
Расчет навески для анализа	84
Вычисление результатов анализа	85
Обратное титрование (титрование по остатку)	89
Расчет кривых титрования	97
Погрешности титрования	108
Методы осаждения и комплексообразования	115
Вычисление результатов анализа	115
Расчет кривых титрования	124
Методы окисления-восстановления	133
Приготовление стандартных растворов, вычисление их концентраций и объемов	133
Прямое и заместительное титрование	137
Обратное титрование (титрование по остатку)	149
Расчет кривых титрования	154
Погрешности титрования	158
Ответы к задачам	104
Глава 1. Математическая обработка результатов анализа....	104
Глава 2. Гравиметрический анализ	104
Глава 3. Титриметрический анализ	105
Библиографический список	109